



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

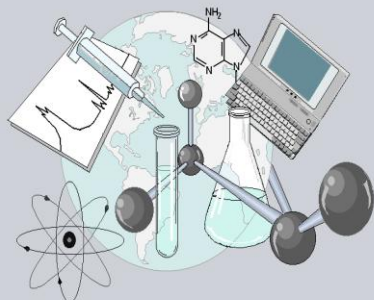
RECICLAGEM DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET):

Aplicação Tecnológica de Etanol Supercrítico Catalisado por

Líquidos Iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄]

Tese de doutorado apresentada por *Cátia Santos Nunes* ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

CCE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, SETEMBRO/2014

Cátia Santos Nunes

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós – graduação em Química da
Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a Obtenção do Título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

MARINGÁ 2014

Dedico á minha família e amigos, que permaneceram sempre ao meu lado, e juntos almejamos mais essa vitória em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela vida e saúde, pela sabedoria, e por tudo o que concedeu e me concede até momento. A minha família pelo apoio incondicional e torcida sempre constante a tudo que faço.

Ao Professor Edvani pela orientação e por aceitar prontamente, independente de qualquer coisa, a encarar esse desafio que foi desenvolvimento desse trabalho, mas também pela dedicação, amizade e total apoio ao longo desses 4 anos em que trabalharmos juntos.

A Professora Fernanda Andreia Rosa pelas contribuições científicas para elaboração deste trabalho.

Aos demais professores da Universidade estadual de Maringá que contribuíram para meu aprendizado e desenvolvimento profissional.

Aos amigos do Lab. 18 – sala 4: André, Alessandro, Heveline, Guilherme, Leticia B, Leticia C, Pedro, Bárbara, Maroane, Maria Alice, Paulo, que sempre me apoiaram e me ajudaram em todos os momentos.

Ao amigo Adonilson, pelo apoio incentivo e por contribuir com seus conhecimentos científicos para elaboração deste trabalho.

Á amiga Mirian Bertazzo pelo incentivo, motivação e apoio inicial, para que eu trilhasse mais essa conquista em minha vida.

Á amiga Eliane por me ajudar e apoiar durante essa caminhada.

Ao COMCAP e toda a equipe de funcionários, pela prestatividade e auxílio.

A Ivânia Schuquel pela sua amizade e presteza, me ajudando sempre com as análises de $^1\text{H NMR}$.

Aos amigos do GMPC e a secretária da Pós-Graduação (Claudemir e Cristina).

A CAPES pela concessão da Bolsa de Doutorado.

A todos que de forma direta e/ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz.

Mas, acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza e também mais nos torna conscientes de nossa responsabilidade é saber que os outros creem em nós.

Então não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõem por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos.

Albert Einstein

CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS

SANTOS, C., DA SILVA, DANIELLE CRISTINA, FREITAS, ADONILSON DOS REIS, DA SILVA, MICHAEL JACKSON VIEIRA. Estudo da influência da água e de corantes (usados em garrafas PET) como interferentes da reação In: XII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. **XII Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013.

SANTOS, C., FREITAS, ADONILSON DOS REIS. Reciclagem de PET e alumínio de embalagens multicamadas usando etanol supercrítico. In: XII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis, 2013, Florianópolis. **XII Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013.

NUNES, C. S, DA SILVA, DANIELLE CRISTINA, DA SILVA, MICHAEL JACKSON VIEIRA, FREITAS, ADONILSON DOS REIS. Polymer recycle: technological Application of ethanol supercritical fluid-ionic liquid catalized reaction In: **XI Brazilian MRS Meeting**, 2012.

PUBLICAÇÕES

NUNES, CÁTIA SANTOS, VIEIRA DA SILVA, MICHAEL JACKSON, CRISTINA DA SILVA, DANIELLE, FREITAS, ADONILSON DOS REIS, ROSA, FERNANDA ANDRÉIA, RUBIRA, ADLEY FORTI, MUNIZ, EDVANI CURTI. PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF₄]. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v.4, p.20308 - 20316, 2014.

BÁRBARA S. CALDAS, CÁTIA S. NUNES, PAULO R. SOUZA, FERNANDA A. ROSA, JESUÍ V. VISENTAINER, OSCAR DE OLIVERA S. JÚNIOR, EDVANI C. MUNIZ. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, p 289-297, 2016.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas e Siglas	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	viii
Lista de Esquemas	ix
Resumo	1
Abstract	3
Considerações Iniciais	5
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	9
1.1. PET	10
1.2. Reciclagem	12
<i>1.2.1. Classificação da reciclagem de polímeros</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2. Técnicas de reciclagem química do PET</i>	<i>15</i>
1.3. Fluido Supercrítico	18
1.4. Líquidos Iônicos (LIs)	23
Capítulo 2: Despolimerização de PET em etanol supercrítico catalisada por [Bmim][BF₄] e [Hmim][HSO₄]	27
Resumo	28
2.1. Introdução	29
2.2. Experimental	32
<i>2.2.1 Reagentes</i>	<i>32</i>
<i>2.2.2. Síntese de tetrafluoroborato 1-n-butil-3-metilimidazólio [Bmim][BF₄]</i>	<i>32</i>
<i>2.2.3. Síntese de hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio [Hmim][HSO₄]</i>	<i>32</i>
<i>2.2.4. Síntese de 1-Hexil-3-metilimidazolium tetrafluoroborate [Hmim][BF₄]</i>	<i>33</i>
<i>2.2.5. Síntese de Brometo 1-Octil-3-Metilimidazolium [Omim][Br]</i>	<i>33</i>
<i>2.2.6. Planejamento fatorial 2³</i>	<i>33</i>
<i>2.2.7.Despolimerização do PET em EtOHsc catalisada por [Bmim][BF₄]</i>	<i>34</i>

2.2.8. Reciclagem do líquido iônico [Bmim][BF ₄]	36
2.2.8. Técnicas de Caracterização	36
2.3. Resultados	39
2.3.1. Avaliação da estabilidade do líquido iônico em etanol supercrítico (EtOHsc)	39
2.3.2. Produtos obtidos na despolimerização do PET em etanol supercrítico catalisada por líquido iônico [Bmim][BF ₄].....	42
2.3.3. Influência das variáveis: tempo de reação (t), volume de líquido iônico (VLI), massa de PET (M _{PET}) na despolimerização de PET em EtOHsc	45
2.3.4. Atividade catalítica [Bmim][BF ₄] na despolimerização de PET.....	49
2.3.5. Caracterização do produto principal obtido na reação de transesterificação	52
2.3.6. Líquido Iônico Ácido [HMim][HSO ₄] como catalisador na reação de despolimerização de PET em EtOHsc.....	59
2.3.1. Reciclagem do LI [HMim][HSO ₄]	62
2.4. Conclusões	64
Capítulo 3: Investigação do efeito da água e de corantes na despolimerização do poli(tereftalato de etileno) (PET) catalisada por [Bmim][BF₄] em etanol supercrítico.....	64
Resumo	65
3.1. Introdução	66
3.2. Experimental.....	68
3.2.1 Reagentes.....	68
3.2.2. Síntese de 1-n-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [Bmim][BF ₄].....	69
3.2.3 Equipamentos e Procedimentos	69
3.2.4. Despolimerização do PET em EtOHsc catalisada por [Bmim][BF ₄].....	69
3.3. Resultados e Discussão	70
3.3.1. Efeito da água.....	70
3.3.2 Efeitos do corante.....	80

3.4. Conclusões	85
Capítulo 4: Estudo do efeito do sal tetrafluoroborato tetrametilamônio [TMA][BF₄] na despolimerização do PET em etanol supercrítico	87
Resumo	88
4.1. Introdução	89
4.2. Experimental.....	91
4.2.1 Reagentes.....	91
4.2.2. Despolimerização de PET por EtOH _{sc} catalisado por [TMA][BF ₄]	92
4.2.3. Técnicas de caracterização	94
4.2.4. Reciclagem do sal [TMA][BF ₄]	94
4.3. Resultados e Discussão	94
4.3.1. Efeito do sal [TMA][BF ₄] na despolimerização de PET em etanol supercrítico.....	94
4.3.2. Análises qualitativas dos produtos obtidos na reação de transesterificação	95
4.3.3. Influência da água no ambiente reacional.....	99
4.3.4. Influência do corante no ambiente reacional.....	102
4.3.5. - Reciclagem do catalisador.....	105
4.4. Conclusões	105
Capítulo 5: Reciclagem de PET: síntese e caracterização do material poli(tereftalato de etileno) obtido a partir de monômero DET recuperado.....	107
Resumo	108
5.1. Introdução	109
5.2. Experimental.....	110
5.2.1 Reagentes.....	110
5.2.2. Preparação do PET.....	110
5.2.3. Caracterização do PET reciclado	111
5.3. Resultados e Discussão	114

5.3.1. Caracterização do PET obtido a partir da reação de polimerização de DET reciclado.....	115
5.4. Conclusões.....	120
Capítulo 6: Considerações Finais.....	121
Capítulo 7: Perspectivas Futuras.....	124
Capitulo 8: Referências Bibliográficas.....	126
Anexos.....	140
1. Sínteses dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] utilizados na despolimerização de PET.....	141
2: Espectros de massas do líquido iônico [HMim][HSO₄].....	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [(Deim)][ZnOAc]₃**- 1,3 dietil imidazólio triacético zincato
- [Bmim][BF₄]** – Tetrafluroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
- [Bmim][Cl]** – Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
- [Hmim][BF₄]** –Tetrafluroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio
- [HMim][HSO₄]** – hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio
- [Omim][Br]** – Brometo de 3-metil-1-octilimidazólio
- [TMA][BF₄]** – Tetrafluroborato tetrametialmônio
- [TMAH]** – Hidróxido de tetrametilamônio
- ¹H NMR** - Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
- ¹³C NMR** – Carbon-13 Nuclear magnetic resonance spectroscopy
- ANOVA** – Análise de variância
- BHET** – Tereftalato de bis-hidroxietila
- BPA** – Bisfenol
- DET** – Tereftalato de dietila
- DMT** – Tereftalato de dimetila
- TPA** – Ácido tereftálico
- P_c** – Pressão crítica
- T_c** – Temperatura crítica
- FSC** – Fluido supercrítico
- EFS** – Extração em fluido supercrítico
- CFS** – Cromatografia em fluido supercrítico
- CO₂-Sc** – Dióxido de carbono em fluido supercrítico

DSC – Differential scanning calorimetry

EG – Etileno glicol

EtOHAb – Etanol ambiente

EtOHsc – Etanol supercrítico

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy

HPLC – High-performance liquid chromatography

LI – Líquido iônico

MHET – Tereftalato de mono-hidroxietila

M_{PET} – Massa de PET

M_V - Massa molar viscosimétrica

PET – Poli(tereftalato de etileno)

SEM – Scanning electron microscopy

SQ – Soma quadrática

t – Tempo de reação

T_m – temperatura de fusão

TGA – Thermogravimetric analysis

TMA - Tetrametilamônio

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta visível

VLI – Volume de líquido iônico

Exp. – Experimental

η_{red} - Viscosidade reduzida

η_{rel} – Viscosidade relativa

t - Tempo médio de escoamento das soluções do polímero

$[\eta]$ - Viscosidade intrínseca

t_0 - Tempo médio de escoamento do solvente

m/z – razão de massa e carga

Nota: Para efeito de padronização as técnicas de caracterização foram abreviadas conforme os seus nomes em inglês.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Estrutura química do politereftalato de etileno (PET).	12
Figura 1.2. Classificação de reciclagem de resíduos poliméricos. Fonte: trabalho de Imram et al (Imran, Kim, Han, Cho & Kim, 2010b).	13
Figura 1.3. Diagrama ilustrativo dos processos de reciclagem de PET (Lorenzetti, Manaresi, Berti & Barbiroli, 2006).	15
Figura 1.4. Mudança de estado líquido/gás do dióxido de carbono (CO ₂) para estado supercrítico FONTE: Karen Miller e Tony Phillips da NASA (Phillips, 2003).	19
Figura 1.5. Ilustração da evolução do sistema bifásico líquido/gás de um composto em função da linha de coexistência dos diferentes estados físicos em função da pressão e temperatura, adaptado de Barreto 2007 (Barreto, 2007).	19
Figura 1.6. Diagrama de fases para um gás ilustrando a transformação dos diferentes estados físicos em função da pressão e temperatura.	20
Figura 1.7. Estrutura de alguns dos cátions e ânions mais comuns que constituem a composição de líquidos iônicos.	24

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Módulo experimental projetado em nosso laboratório de pesquisa.	36
Figura 2.2. Curva de calibração da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando como padrão externo o tereftalato de dietila (DET).	37
Figura 2.3. (a) Espectros FTIR para quatro diferentes líquidos iônicos em EtOH a temperatura ambiente (Ab) e em EtOHsc após 45 min, (b) Espectro FTIR ampliado do [Omim][Br].	40
Figura 2.4. Espectros de ¹ H NMR em (acetona-D ₆ , 300 MHz) de: (a) [Bmim][BF ₄] padrão e após (60 min) ser exposto EtOHsc (T = 528,15 K e P = 11,65 MPa); (b) [Bmim][BF ₄] recuperado após reação de despolimerização.	42
Figura 2.5. Cromatogramas de HPLC dos produtos obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico para os 8 (oito) experimentos (a); e experimento 1 em comparação experimento 8 (b).	44
Figura 2.6. Superfície de resposta para M _{PET} e t após aplicação do modelo linear para dados coletados considerando os 8 experimentos descrito na Tabela 2.2.	48

Figura 2.7. Espectros FTIR de PET (matéria-prima), do DET como principal produto da reação de despolimerização (experimentos 1 e 8) e do DET padrão.	53
Figura 2.8. Espectro de ^1H NMR em (acetona- D_6 , 300 MHz) dos principais produtos obtidos em tempo de reação (a) 0 min; e (b) 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc e (c) espectro de ^1H NMR do principais produtos obtidos em 45 min comparado com espectro de ^1H NMR de DET padrão.....	55
Figura 2.9. Curvas de TGA (a) e de DSC (b): do PET (matéria prima), do DET (como principal produto obtido no experimento 8), e do DET padrão.....	58
Figura 2.10. Imagens de SEM de: DET a partir do experimento 8 (a,b) e DET padrão (c).....	59
Figura 2.11. Cromatograma de HPLC dos produtos obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico após 45 min (exp. 8), usando [HMim][HSO_4] como catalisador.....	61
Figura 2.12. Espectros de ^1H NMR em (acetona- D_6 , 300 MHz) dos principais obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico após 45 min (exp. 8), usando [HMim][HSO_4] como catalisador produtos obtidos juntamente com espectro de ^1H NMR de DET- padrão.	62
Figura 2.13. Espectros de ^1H NMR em (acetona- D_6 , 300 MHz) de: (a) [HMim][HSO_4] padrão e após (60 min) ser exposto EtOHsc ($T= 528,15$ K e $P= 11,65$ MPa); (b) [HMim][HSO_4] recuperado após reação de despolimerização em EtOHsc.....	63

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Cromatogramas de HPLC obtidos a partir dos produtos de exp1, exp2, exp3 e exp4.....	72
Figura 3.2. Porcentagem de DET em função da porcentagem de água e etanol.	73
Figura 3.3. Espectro de ^1H NMR a partir dos produtos de exp1, exp2, exp3, e exp4 (acetona- D_6 , 300 MHz).....	75
Figura 3.4. Espectros FTIR de PET e dos produtos obtidos a partir dos exp1, exp2, exp3, e exp4 (Tabela 3.1).	77
Figura 3.5. Curvas de TGA (a), DTG (b) e do PET (matéria - prima), e dos produtos de exp2 até exp4e DET padrão.....	79
Figura 3.6. Curvas de DSC e do PET (matéria - prima), e dos produtos de exp2 até exp4 e DET padrão.....	80

Figura 3.7. Cromatogramas de HPLC dos produtos obtidos a partir de diferentes tipos de PET (garrafa azul, verde e incolor).....	81
Figura 3.8. Efeito do corante no rendimento da reação de despolimerização de PET em EtOHsc catalisada pelo [Bmim][BF ₄].	83
Figura 3.9. Espectros de UV-Vis de: (a) ZnPc-bruto, (b) ZnPc pré-tratada in EtOHsc, e (c) ZnPc a partir da reação em EtOHsc na presença de [Bmim][BF ₄] (concentração de ZnPc em cada caso 1.978 mg mL ⁻¹).	85

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Cromatogramas, obtidos por HPLC, dos produtos obtidos após despolimerização de PET em EtOHsc, exp1 e exp2, conforme Tabela 4.1.	96
Figura 4.2. Espectros de ¹ H NMR em (acetona-D ₆ , 300 MHz) dos principais produtos (exp2, Tabela 4.1, a 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc catalisada pelo [TMA][BF ₄]) em comparação com espectro de ¹ H NMR de DET padrão.....	97
Figura 4.3. Curvas de TGA/DTG (primeira derivada) dos principais produtos obtidos durante a despolimerização de PET em EtOHsc após 45 min de reação (exp 2, Tabela 4.1).....	98
Figura 4.4. Curva de DSC do principal produto obtido (DET) durante a despolimerização de PET em EtOHsc após 45 min de reação (exp 2, Tabela 4.1).....	99
Figura 4.5. Espectros de ¹ H NMR em (acetona-D ₆ , 300 MHz) dos principais produtos obtidos em tempo de reação 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc catalisada pelo [TMA][BF ₄] em comparação com espectro de ¹ H NMR de DET obtido em função da porcentagem de água (1%) e espectro de ¹ H NMR de DET - padrão....	100
Figura 4.6. Rendimento de DET a partir da reação de despolimerização em EtOHsc catalisada pelo [TMA][BF ₄], em função da porcentagem de água presente.	102
Figura 4.7. Cromatograma HPLC dos produtos obtidos após despolimerização de PET em EtOHsc a partir de diferentes tipos de PET (garrafas azul e verde).	103
Figura 4.8. Efeito do corante no rendimento da reação de despolimerização de PET em ETOHsc catalisada pelo [TMA][BF ₄], em condição anidra.....	104
Figura 4.9. Espectros de ¹ H NMR (acetona-D ₆ , 300 MHz) do sal [TMA][BF ₄] recuperado a partir dos produtos obtidos após reação de despolimerização.	105

CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Viscosímetro capilar tipo Ubbelohde utilizado nas medidas de viscosidade.	111
Figura 5.2. Relação gráfica da variação gráfica reduzida ou da viscosidade inerente com variação da concentração.....	113
Figura 5.3. Gráfico da viscosidade reduzida e viscosidade inerente <i>versus</i> a concentração da solução de PET.	116
Figura 5.4. Espectros FTIR de PET- padrão, do PET obtido a partir do experimental.	117
Figura 5.5. Espectro de ¹³ C NMR do PET reciclado.....	118
Figura 5.6. Curvas de TGA e insert DTG (primeira derivada) do PET-reciclado a partir da repolimerização de DET recuperado.	119
Figura 5.7. Curva de DSC do PET-reciclado a partir da repolimerizado de DET recuperado.	120

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Planejamento fatorial 2 ³ e condições para a despolimerização do PET em EtOHsc: Tempo de reação (t), líquido iônico (VLI), massa de PET (M _{PET}) e seus respectivos valores em nível inferior e superior utilizados no planejamento fatorial. ...	34
Tabela 2.2. Dados experimentais baseado em um fatorial 2 ³ (t, VLIs e M _{PET} como variáveis independentes) e rendimento (% em massa) como resposta.....	45
Tabela 2.3. Análise de variância (ANOVA) para 2 ³ fatorial design.	47

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Efeito da água e corantes (presente em garrafas PET) na reação de despolimerização de PET por EtOHsc.	70
---	----

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Condições utilizadas na reação de despolimerização de PET por EtOHsc, catalisada pelo [TMA][BF ₄].	93
--	----

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1. Resultados e valores calculados a partir dos ensaios de viscosimetria.....	115
--	-----

LISTA DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 2

Esquema 2.1. Mecanismo sugerido para reação de despolimerização de PET em ETOH/sc com formação de DET, etileno glicol e BHET.	43
--	----

CAPÍTULO 3

Esquema 3.1. Esquema ilustrativo da despolimerização em EtOHsc [(A) PET- bruto, (B) DET, (C) EG, (D) MHET e (E) BHET].	71
Esquema 3.2. Esquema ilustrativo para interação entre o corante 2-amino-antraquinona e [Bmim][BF ₄].	83
Esquema 3.3. Esquema ilustrativo para formação do complexo [Bmim]Zn[BF ₄].	85

CAPÍTULO 4

Esquema 4.1. Esquema ilustrativo da reação de despolimerização de PET em EtOHsc na presença [TMA][BF ₄].	95
--	----

CAPÍTULO 5

Esquema 5.1. Esquema ilustrativo da preparação do PET a partir de DET recuperado.

..... 114

RESUMO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) grau garrafa é um termoplástico com excelentes propriedades tais como resistências mecânica e química, estabilidade térmica e propriedades de barreira. Apesar de suas boas qualidades, o PET não é biodegradável e seu descarte aleatório constitui um agravante aos problemas ambientais. Diante deste cenário, a reciclagem química de PET aparece como uma alternativa para essa problemática, no intuito de, se não resolver totalmente este problema, ao menos amenizá-lo. Na presente Tese as possibilidades de utilização dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] ou o sal [TMA][BF₄] combinados com etanol supercrítico (EtOH_{sc}) para realizar a despolimerização do PET foram avaliadas, ou seja a recuperação e purificação dos monômeros originais. Para isto, PET foi despolimerizado usando etanol acima de suas condições críticas (temperatura e pressão), levando em consideração a influência de outros componentes tais como conteúdo de água e presença de corantes. O PET foi convertido com sucesso em tereftalato de dietila (DET) com 98% e 96% em massa usando [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄], respectivamente, como catalisadores. O uso de catalisadores permitiu uma redução considerável no tempo de despolimerização de 6 h para 45 min. No entanto, água e corantes (presente na composição de garrafas PET) afetam o rendimento de despolimerização, atuando como um veneno catalítico diminuindo a eficiência catalítica do LI. Os resultados mostraram que o rendimento de DET decresce para 30% (em DET) quando diferentes quantidades de água foram adicionadas ao meio reacional, e para 66% e 21% quando 2-amino antraquinona e ftalocianina de zinco, corantes verdes e azuis, respectivamente, presentes na composição de garrafas PET. Quando o sal [TMA][BF₄] foi utilizado como catalisador, ao invés de líquido iônico, um rendimento de 75% de DET foi alcançado. No entanto, na presença de água o

rendimento decresce para menos de 1,5%, e corantes presentes em garrafas de PET coloridas não afetam o rendimento de despolimerização de PET catalisada pelo [TMA][BF₄] nas condições estudadas nesta Tese. Com intenção de completar o ciclo de reciclagem, o monômero (DET) obtido a partir da despolimerização de PET (resíduo) em condição de EtOHsc foi reutilizado na polimerização de poli(tereftalato de etileno).

ABSTRACT

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a thermoplastic with excellent properties such as mechanical and chemical resistance, thermal stability. Despite its good qualities, PET is not biodegradable and its negligent disposal has been resulting in serious environmental problems. According to this scenario, chemical recycling of PET is an alternative to this issue in order to reduce if not completely solve it. In the present Thesis the possibilities of using the ionic liquids [Bmim][BF₄] and [HMim][HSO₄] or the salt [TMA][BF₄] combined to the particular characteristics of supercritical ethanol to perform the depolymerization of PET were evaluated by means the recovery and purification of the original monomers. For that, PET was depolymerized using ethanol above its critical conditions (temperature and pressure) taking into account the influence of other compounds such as water content and presence of dyes. The PET was successfully converted in diethyl terephthalate (DET) with a 98 and 96% in weight using [Bmim][BF₄] and [HMim][HSO₄] as catalysts, respectively. Using such catalysts allowed considerably reduction in the depolymerization time from 6 h to 45 min. However, water and dyes in the bulk (present in the composition of PET bottles) affect these depolymerization yields, acting as a poison in the catalyst decreasing the catalyst activity. The results showed that the yield decreases to 30% in DET when different amounts of water were added to the reaction medium and to 66% and 21% when 2-amino anthraquinone and zinc phthalocyanine present in colored (green and blue, respectively) PET bottles. When the salt [TMA][BF₄] was used as catalyst instead ionic liquids, a yield of 75% in DET was obtained. In the presence of water the yield of salt catalyzed reaction decreased to less than 1.5%, and the presence of dyes (present on colored PET bottles) in the reaction environment did not affect the yield of PET depolymerization. With the intention to complete the recycling cycle, the monomer

(DET) obtained from the depolymerization of PET (raw) under scEtOH condition was reused in the polymerization of poly (ethylene terephthalate).

Considerações Iniciais

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico com excelentes propriedades: resistências mecânica e química, estabilidade térmica (Karayannidis, Nikolaidis, Sideridou, Bikiaris & Achilias, 2006). PET é um dos mais resistente e importante plástico para a fabricação de embalagens, além de ser o recipiente ideal na indústria de bebidas em todo o mundo, reduzindo custos de transporte e produção. Apesar de suas boas qualidades, o PET não é biodegradável e seu descarte aleatório constitui um agravante aos problemas ambientais. As embalagens PET são 100% recicláveis a partir da reciclagem mecânica do PET, transformando-o em novos materiais ou produtos. Mas, o reprocessamento ou a transformação mecânica não retiram o material da natureza, apenas dão a ele uma nova utilização (gerando, frequentemente, um produto de qualidade inferior), no qual tornará rejeito novamente. Neste cenário, a reciclagem química do PET aparece como uma alternativa para essa problemática, no intuito de, se não resolver totalmente este problema, ao menos amenizá-lo. Este processo envolve a despolimerização, a recuperação e a purificação dos monômeros originais, podendo ser então novamente repolimerizados para a fabricação de novas embalagens plásticas primárias, ou outros materiais. Neste sentido, novas tecnologias de reciclagem química de PET e aprimoramentos das tecnologias existentes têm sido propostos. Fluídos supercríticos tem despertado grande interesse na reciclagem química por ser uma tecnologia que não agride o meio ambiente, ser sustentável e, por isso, considerada ambientalmente correta (Shibata, Masuda, Yosomiya & Ling-Hui, 2000; Zhang, Xu, Zhang, Yang, Du & Liu, 2004). Recentemente, os líquidos iônicos surgiram como solventes ambientalmente adequados ou "*green solvents*" para a utilização na fabricação de produtos químicos, incluindo a escala industrial. Isso se deve às suas importantes características, tais como a pressão de vapor insignificante, exclusiva propriedades de solvatação, boa condutividade iônica,

boa estabilidade térmica, atividade catalítica e seletividade. Na última década, os líquidos iônicos têm sido cada vez mais utilizados para diversas aplicações, tais como síntese orgânica, catálise, dispositivos eletroquímicos e extração com solventes de uma variedade de compostos (Oxspring, McMullan, Smyth & Marchant, 1996). Por ser uma tecnologia recente, suas limitações de aplicação ainda não são totalmente conhecidas. Nesta pesquisa foi avaliada o uso dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] em combinação com as principais características dos fluídos supercríticos, que são a alta mobilidade (característica de gases) e o alto poder de solvatação (característica de líquidos), visando aumentar a velocidade e, possivelmente, o rendimento das reações de despolimerização do PET em meio de etanol supercrítico.

Esta Tese está dividida em 8 capítulos. No Capítulo 1 é feita uma revisão bibliográfica em relação ao uso de fluidos supercríticos e líquidos iônicos em processos de despolimerização do PET. No Capítulo 2 é apresentado o estudo em que se empregou a combinação de líquidos iônicos e etanol supercrítico na despolimerização de PET. No Capítulo 3 foi realizado o estudo da investigação do efeito da água e de corantes na despolimerização do poli(tereftalato de etileno) (PET) catalisada por [Bmim][BF₄] em etanol supercrítico. No Capítulo 4 é apresentado o estudo em que empregou o uso de um sal quartanário tetrafluoroborato tetrametilamônio [TMA][BF₄] para avaliar o seu efeito na despolimerização de PET em etanol supercrítico. No Capítulo 5 foi realizado o estudo da obtenção de PET a partir do DET formado, ou seja, foi feita a síntese e a caracterização PET obtido do monômero DET recuperado a partir da despolimerização do PET pós-consumo. No Capítulo 6 são feitas as considerações finais do trabalho, pertinentes aos assuntos desenvolvidos na Tese, e são descritas as conclusões do trabalho. No Capítulo 7 são apresentadas algumas perspectivas de futuro para o aprimoramento e viabilização do processo de reciclagem química do PET tendo

como base os resultados obtidos nesta Tese. E, finalmente, no Capítulo 8 estão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração desta Tese em questão.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.1. PET

PET é a sigla para poli(tereftalato de etileno), que é um polímero de cadeia longa e pertence à família genérica de poliésteres (Sinha, Patel & Patel, 2010). O PET foi sintetizado em 1941 pelos químicos britânicos John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, porém sua fabricação em grande escala teve início apenas nos anos 50 nos EUA e Europa, quando foi utilizado principalmente para a fabricação de fibras têxteis. Somente a partir de 1970 é que o PET começou a ser utilizado na fabricação de embalagens. No Brasil, a resina PET começou a ser comercializada na década de 70 sendo inicialmente utilizada na forma de fibras. Foi apenas a partir de 1993 que essa resina passou a ser fortemente utilizada na fabricação de embalagens (Romão, Spinacé & De Paoli, 2009).

O PET é um polímero obtido geralmente a partir da reação de condensação dos monômeros ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT) com etileno glicol (EG), sendo o DMT uma variante do resultado da reação com o primeiro monômero que leva ao mesmo produto final (Ward, 1997.). Esses materiais (TPA, DMT e EG) são derivados de matérias-primas de petróleo, fonte não renovável de matéria e/ou energia, exceto EG que também pode ser derivado de fonte renovável. O PET é classificado como material termoplástico, ou seja, pode ser reprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação quando aquecidos a temperaturas adequadas, amolecendo, fundindo e podendo ser novamente moldado. Isso se deve às suas interessantes propriedades físico-químicas, que na sua forma mais pura tem característica de um material vítreo amorfo. A cristalinidade de um polímero se desenvolve sob a influência de aditivos ou a partir de um adequado tratamento térmico do polímero fundido. Assim, o PET pode ser classificado como um polímero semi-cristalino (Sinha, Patel & Patel, 2010).

Por mais de 100 anos os produtos plásticos vem revolucionando a maneira como vivemos, e o poli(tereftalato de etileno), ou PET, é um exemplo particularmente notável que se destaca até os dias atuais como o poliéster comercial mais importante, sendo extensivamente aplicado na produção de filmes, fibras e recipientes plásticos (Kao, Cheng & Wan, 1998). Isto se deve principalmente ao excelente balanço das propriedades, tais como resistência à deformação plástica sob pressão, resistência ao impacto, baixa permeabilidade, estabilidade térmica e transparência. A sua aplicação no setor de bebidas carbonatadas tem grande destaque, tendo esta aplicação um crescimento maior do que outras aplicações, entre 2005 e 2010 (Imran, Kim, Han, Cho & Kim, 2010a). As embalagens de garrafas plásticas (PET) usadas para bebidas são também ideais também para o acondicionamento de alimentos devido às suas propriedades de barreira que impossibilitam a troca de gases e absorção de odores externos, mantendo as características originais dos produtos envasados. Além disto, são leves, versáteis e 100% recicláveis. No entanto, devido a essa ampla gama de aplicações e utilização generalizada, a geração de resíduos de PET representa um sério problema no quesito da preservação ambiental. A introdução da embalagem de poli(tereftalato de etileno) (PET) no Brasil foi iniciada em 1988. Além de trazer indiscutíveis vantagens ao consumidor, trouxe também o desafio de sua reciclagem, o que fez despertar para a questão do tratamento das 200 mil toneladas de lixo descartadas diariamente em todo Brasil (ABEPET, 2001). A embalagem de PET quando reciclada apresenta inúmeras vantagens quando comparada à reciclagem de outras embalagens sob o ponto de vista da energia consumida, consumo de água, impacto ambiental, benefícios sociais, entre outros. Mediante as informações acima relatadas, a motivação mais forte para reciclar e reprocessar resíduos de PET está ligada à consciência e à preocupação com a solução para o problema da poluição ambiental. Entre os processos usuais de reciclagem de

polímeros, a reciclagem química representa uma das mais bem sucedidas. A principal razão no aumento da reciclagem de PET pós-consumo é o seu uso generalizado particularmente na indústria de bebidas. Deve ser salientado que o PET não cria um risco direto para o ambiente, mas devido à sua fração substancial em volume na quantidade de resíduos gerados e sua alta resistência à ação de agentes atmosféricos e biológicos, acaba por ser considerado como um material nocivo. Os produtos feitos a partir de plástico reciclado podem resultar em economia de energia de 50-60% em comparação com o mesmo produto obtido a partir de resina virgem. Do ponto de vista ambiental, a reciclagem de PET apresenta vantagens tanto pela redução do volume de lixo depositado no ambiente quanto pela economia de matéria-prima, uma vez que a maioria dos reagentes utilizados para produção do PET é derivada do petróleo, fonte não renovável de matéria e/ou energia (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006). Na Figura 1.1 é apresentada a estrutura química do PET.

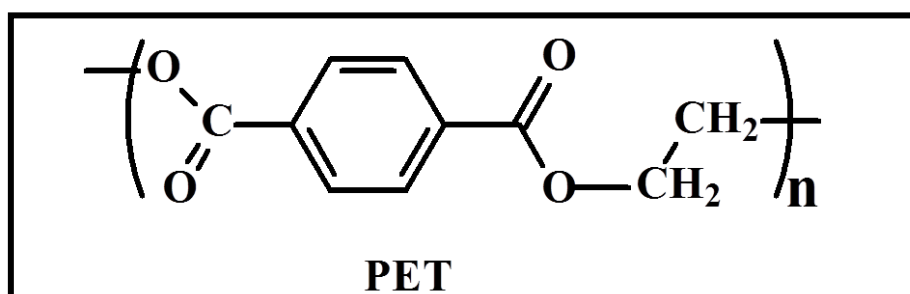


Figura 1.1. Estrutura química do politereftalato de etileno (PET).

1.2. RECICLAGEM

A reciclagem é um componente-chave na moderna concepção de redução de resíduos e é o terceiro componente do princípio/ideia "Reduzir, Reutilizar e Reciclar" na hierarquia de redução da geração de resíduos. É um processo que visa transformar materiais usados (resíduos) em novos produtos com vista na sua reutilização e assim

evitar o desperdício de materiais potencialmente úteis. Atualmente o termo “*Reciclar*” tem sido cada vez mais utilizado como alerta para a importância da preservação dos recursos naturais e do meio ambiente e vem ganhando posição de destaque em diferentes áreas de pesquisas envolvidas no desenvolvimento científico e tecnológico voltado ao conceito de química verde. Em suma, a reciclagem é de grande importância ambiental e sócio-econômica, corroborando para o desenvolvimento sustentável.

1.2.1. Classificação da reciclagem de polímeros

A reciclagem de resíduos poliméricos (incluindo o PET) pode ser realizada de diversas maneiras, sendo dividida em quatro classes principais: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária como ilustrado em detalhes no diagrama a seguir (Figura 1.2) (Imran, Kim, Han, Cho & Kim, 2010b).

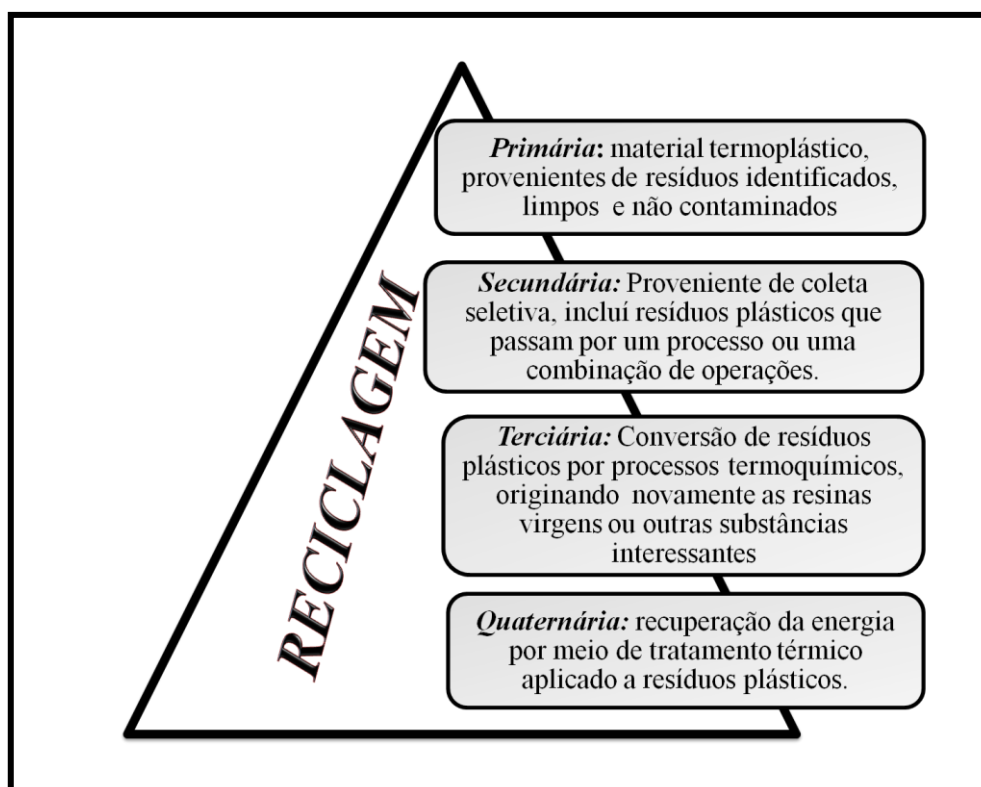


Figura 1.2. Classificação de reciclagem de resíduos poliméricos. Fonte: trabalho de Imram et al (Imran, Kim, Han, Cho & Kim, 2010b).

1.2.1.1. Reciclagem química (ou despolimerização) do PET: consiste na degradação do polímero e recuperação dos monômeros, permitindo assim a reutilização destes como matéria prima para produção de PET ou para outras aplicações.

1.2.1.2. Reciclagem energética do PET: consiste no aproveitamento do calor gerado com a queima do resíduo, que pode ser usado na geração de energia elétrica (usinas termelétricas), alimentação de caldeiras e fornos. Especificamente, o PET tem alto poder calorífico e não libera substâncias tóxicas quando queimado (Lorenzetti, Manaresi, Berti & Barbiroli, 2006). Outros materiais combustíveis também podem ser utilizados.

1.2.1.3. Reciclagem mecânica do PET: é o processo de reciclagem mais utilizado atualmente no Brasil. Nesse processo, o resíduo é fundido com o uso de altas temperaturas podendo ser remodelado. As empresas de reciclagem fabricam diversos produtos a partir do PET reciclado, inclusive novas garrafas para produtos alimentícios ou não.

Na reciclagem mecânica os produtos formados possuem menor valor agregado, impossibilitando a obtenção de um “ciclo”. Assim, dentre as técnicas de reciclagem citadas acima, aquela que engloba de maneira mais completa os princípios do desenvolvimento sustentável (que atenda as necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas necessidades) é a reciclagem química, uma vez que resulta na formação das matérias-primas (monômeros) a partir das quais o polímero é obtido (Neale, Hilyard & Barber, 1983). Desta forma, o ambiente não é sobrecarregado com resíduos, ao mesmo tempo em que não há necessidade de recursos adicionais (produção de mais monômeros) para a produção de PET. Diante deste cenário, a reciclagem química tem ganhado muita atenção nos últimos anos, pois possibilita agregar valor aos produtos formados,

permitindo inclusive a fabricação de um polímero com características semelhantes ao material virgem a partir do material pós-consumo (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006).

1.2.2. Técnicas de reciclagem química do PET

Os polímeros mais reciclados atualmente, em escala mundial, são os poliésteres. O PET é um poliéster contendo grupos funcionais éster que podem ser clivados por alguns reagentes, tais como água (hidrólise), álcoois (alcoólise), ácidos (acidólise), glicóis (glicólise) e aminas (aminólise). Tais reações podem levar a despolimerização parcial ou completa. O PET reciclado, despolimerizado parcialmente, ou o repolimerizado a partir dos monômeros obtidos da despolimerização completa, é usado principalmente para a produção de fibras, películas, espumas, garrafas, etc. Em todo o mundo, o principal uso final de PET pós-consumo é para a obtenção de fibras (cerca de 70%), sendo que somente 4% desse PET é reciclado por meio dos métodos químicos (Sinha, Patel & Patel, 2010). Os processos de reciclagem química de PET são subdivididos da seguinte forma: (i) hidrólise, (ii) glicólise, (iii) metanólise e (iv) outros processos (Lorenzetti, Manaresi, Berti & Barbiroli, 2006), como ilustrados em detalhe no diagrama a seguir (Figura 1.3).

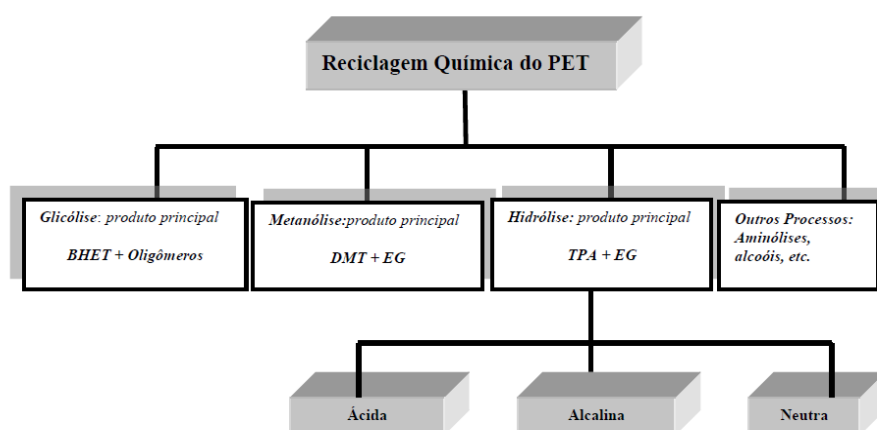
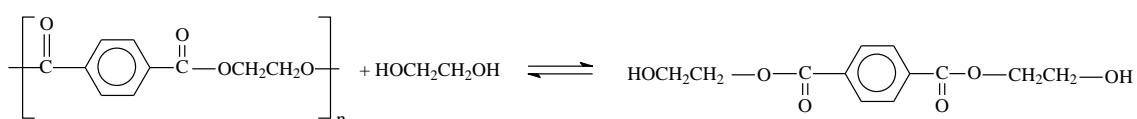


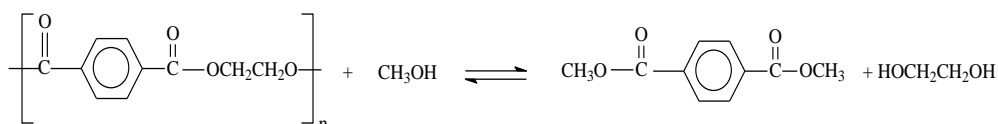
Figura 1.3. Diagrama ilustrativo dos processos de reciclagem de PET (Lorenzetti, Manaresi, Berti & Barbiroli, 2006).

O PET pode ser eficazmente despolimerizado em monômeros ou oligômeros por estes métodos, no entanto, existem algumas desvantagens em tais processos:

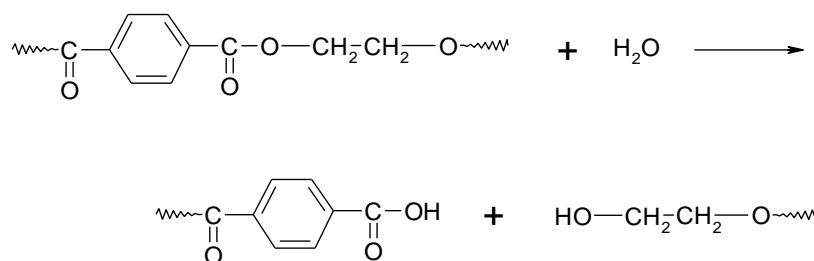
(i) *Glicólise*: consiste na quebra das ligações éster por moléculas de glicol. O principal inconveniente neste processo é que os produtos da reação são difíceis de purificar com métodos convencionais, ou seja, o monômero tereftalato de bis-hidroxieta (BHET) juntamente com oligômeros (dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc.), (Ghaemy & Mossaddegh, 2005);



(ii) *Metanólise*: consiste na quebra das ligações éster por moléculas de metanol. É normalmente realizada em condições relativamente extremas (elevada pressão e alta temperatura), tempos de reação longos e há a volatilização de metanol – composto tóxico (Ghaemy & Mossaddegh, 2005);

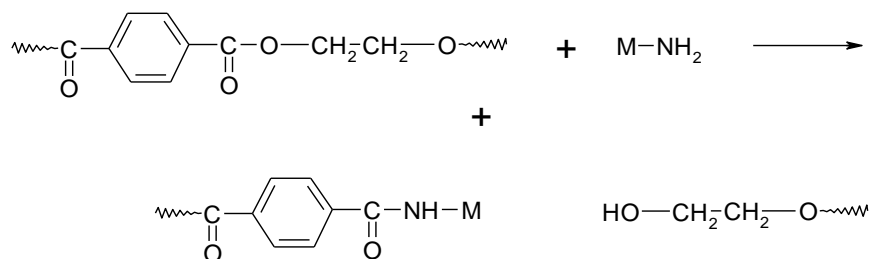


(iii) *Hidrólise*: consiste na quebra das ligações éster por moléculas de água. É realizada sob condições ácidas ou básicas, obtendo-se o ácido tereftálico (TPA). Este processo é associado com problemas de corrosão e de poluição (Baliga & Wong, 1989);



(iv) *Aminólise*: consiste na quebra das ligações éster por moléculas contendo grupos amina. Há formação de diamidas, ácido tereftálico e etileno glicol. Apesar de não ser um processo utilizado comercialmente, é reconhecido que a aminólise parcial de PET

gera melhoria nas propriedades das fibras produzidas com este material (Ellison, Fisher, Alger & Zeronian, 1982).



Considerando esses possíveis problemas, o desenvolvimento de novas metodologias para a reciclagem química de PET se faz necessário de modo a atender as exigências econômica e ambiental relacionadas à esse procedimento. Dentre as principais razões para que estes métodos não tenham sido ainda industrializados em grande escala pode-se citar o elevado custo, condições severas de reação, baixos rendimentos e também dificuldade para separar o produto despolimerizado do catalisador (Wang, Yao, Tang, Lu, Zhang & Zhang, 2012). Nesse sentido, melhorar as condições de reação aumentando a velocidade da reação e explorar simultaneamente o princípio da química verde (reações eficientes, de baixo custo e catalisadores facilmente separáveis) se torna desejável e fundamental para aprimoramento da reciclagem química do PET.

Em suma, novas tecnologias direcionadas para reciclagem química de PET e aprimoramentos das técnicas existentes têm sido propostos no intuito de atender as exigências econômicas e ambientais requeridas nesse processo, de modo que num futuro próximo possam vir a ser aplicadas em escala industrial. Neste cenário, o uso de fluídos supercríticos e de líquidos iônicos tem despertado grande interesse na reciclagem química por se tratar de tecnologias que não agredem o meio ambiente, serem sustentáveis e por isso, consideradas ambientalmente corretas.

1.3. FLUÍDO SUPERCRÍTICO

Faz alguns anos que os fluidos supercríticos (FSCs) têm fascinado os químicos e nos últimos 30 anos esse interesse aumentou consideravelmente. Existe até mesmo um periódico científico dedicado exclusivamente a trabalhos envolvendo fluidos supercríticos, o *Journal of Supercritical Fluids*. Fluidos supercríticos têm muitas propriedades fascinantes e distintas que os tornam meios úteis para separações e estudos espectroscópicos, bem como para a síntese e reações químicas (Kerton, 2009). Historicamente, estudos envolvendo fluidos supercríticos (FSC) iniciaram em 1879 por dois pesquisadores, Hannay e Hogarth (Hannay, 1879). Cerca de 130 anos mais tarde, em 1907, Buchner (ganhador do prêmio Nobel de Bioquímica de 1907) foi então o primeiro pesquisador a propor um modelo que descrevia a solubilidade de compostos em condições supercríticas (Buchner, 1906). Apesar dos FSCs terem se tornados conhecidos a partir dos estudos de Buchner foram somente às últimas duas décadas que os fluidos supercríticos voltaram a ser extensivamente estudados.

Então, o que é um FSC?

A definição comum de fluido supercrítico é “*qualquer substância cujo estado termodinâmico (pressão e temperatura) esteja acima do ponto crítico*”. Esta definição não estaria completa. Assim, outra definição corrente de estado supercrítico é “*onde os gases e os líquidos podem coexistir em uma única fase*”, pois nos FSCs “*não é possível observar a transição de fase líquido/gás*”. O experimento apresentado nas Figuras 1.4 e 1.5 traduzem e ilustram esta definição: quando um fluido (p. ex. o CO₂) é aquecido sob volume constante (abaixo do ponto crítico) ele apresenta duas fases, e quando atinge uma determinada temperatura, o sistema passa a apresentar uma única fase, sem diferenciação entre os estados líquido e gasoso (Barreto, 2007).



Figura 1.4. Mudança de estado líquido/gás do dióxido de carbono (CO_2) para estado supercrítico FONTE: Karen Miller e Tony Phillips da NASA (Phillips, 2003).

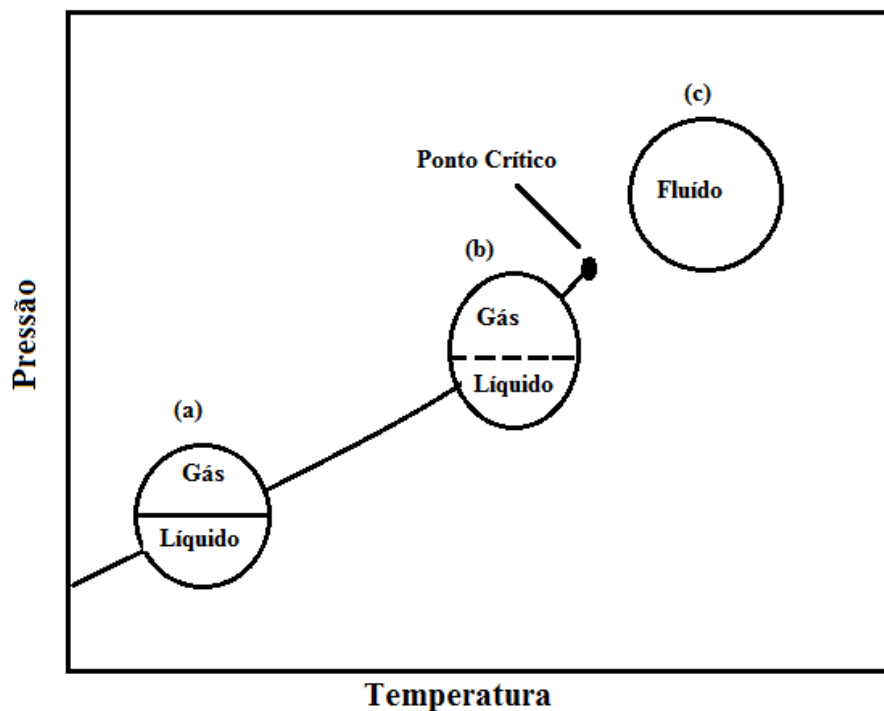


Figura 1.5. Ilustração da evolução do sistema bifásico líquido/gás de um composto em função da linha de coexistência dos diferentes estados físicos em função da pressão e temperatura, adaptado de Barreto 2007 (Barreto, 2007).

Todo composto estável possui, em tese, um ponto triplo e um ponto crítico (Noyori, 1999). Todo gás se torna um fluido supercrítico quando comprimido a pressões maiores do que a pressão crítica (p_c) e aquecido acima da temperatura crítica (T_c), conforme ilustrado na Figura 1.6 (Tucker, 1999).

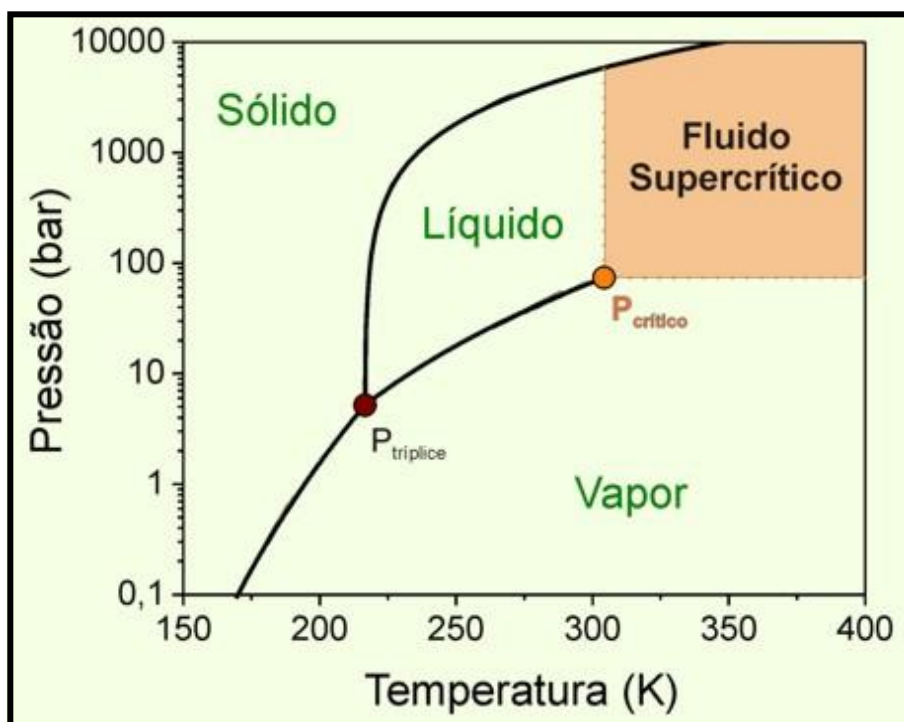


Figura 1.6. Diagrama de fases para um gás ilustrando a transformação dos diferentes estados físicos em função da pressão e temperatura.

As propriedades dos FSCs são diferentes daquelas observadas para líquidos e gases nas suas condições usuais e podem ser ajustadas alterando-se apenas a temperatura e a pressão. Em particular, a densidade e a viscosidade variam drasticamente perto do ponto crítico. O poder de solvatação de um FSC é muito maior que aqueles de solventes fluidos convencionais. Tais características foram reconhecidas por meio de estudos espectroscópicos, nos quais esses efeitos sugeriram mudança na seletividade e reatividade química (Noyori, 1999) desses compostos.

Sendo assim, *fluidos supercríticos* apresentam características intrínsecas notórias, por exemplo, podem mudar sua densidade de forma contínua. Nesse processo, a constante dielétrica é reduzida com o aumento da temperatura e a diminuição da densidade, tornando os FSCs (substâncias polares) bons solventes para compostos orgânicos. Também ocorre o aumento da capacidade de transporte (extração) com a diminuição da viscosidade (passando a ser entre 10 a 100 vezes menor) e o aumento do

coeficiente de difusão (passando a ser entre 10 a 100 vezes maior), também associado à alteração da concentração de íons livres no meio (produto iônico, $K_w = [H^+][OH^-]$ em água). Com isso, FSCs podem substituir os solventes orgânicos convencionais na indústria alimentícia, farmacológica e de polímeros; sendo utilizados nos processos de extração (EFS), cromatografia (CFS), concentração de um composto, purificação, e reações químicas (hidrogenação e polimerização), podendo ser denominados de solventes ecológicos (Akanda, Sarker, Ferdosh, Manap, Ab Rahman & Ab Kadir, 2012).

Fluidos supercríticos (FSCs) atraíram grande interesse nos últimos anos pelo fato de apresentarem grande oportunidade de descobrir novos fenômenos químicos não vistos nas fases (ou estados físicos) convencionais (Herrero, Mendiola, Cifuentes & Ibáñez, 2010). E, apesar de ter sido alvo de grande interesse e estudo desde o século XIX, seu potencial completo ainda não foi totalmente atingido, ou seja, as possíveis oportunidades não foram todas ainda investigadas.

Algumas aplicações notáveis dos FSCs

Fluidos supercríticos (FSCs) vem se destacando nos últimos anos em áreas nas quais são abordadas aplicações específicas de engenharia, tais como as relacionadas às indústrias de alimento, combustível, produtos naturais, minerais, farmacêuticos e de polímero (Herrero, Mendiola, Cifuentes & Ibáñez, 2010). Atualmente, observa-se a partir de dados da literatura científica um grande número de pesquisas e aplicações utilizando FSCs. Isto está refletido na grande quantidade de artigos descrevendo estudos com estes compostos. Uma pesquisa recente na base de dados Web of Science™ utilizando a palavra-chave *supercritical fluid* resultou em mais de 2150 trabalhos, incluindo patentes e artigos, no período de 1945-2014 (REUTERS™). Dentre esses trabalhos é possível observar que os FSCs vêm se destacando na área de reciclagem

química de resíduos poliméricos, incluindo embalagens de poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamidas (ex. Nylon), poliestireno (PS) e policarbonato (PC). Além dessas aplicações, pode-se citar ainda sua utilização na recuperação dos resíduos de TDI (tolueno diisocianato) para reuso em sua própria produção, na transformação da celulose em glicose, e na produção de biodiesel. É ainda notório o uso dos FSCs em processos de extração e purificação de compostos utilizando dióxido de carbono supercrítico (CO_2 - Sc).

Diante das diferentes aplicações e estudos científicos desenvolvidos até o momento utilizando fluídos supercríticos, alguns deles aqui relatados, pode-se afirmar que em comparação com solventes líquidos convencionais os FSCs apresentam vantagens e desvantagens (Pollet, Davey, Urena-Benavides, Eckert & Liotta, 2014a). No entanto, a utilização dos FSCs permanece uma vertente a ser bastante explorada, onde o estudo sistemático do comportamento molecular dos compostos em contato com o FSC se faz essencial para compreender a possível alteração das propriedades dos compostos em relação ao estado convencional e de transição em reações químicas visando aprimorar e aumentar sua utilidade de forma mais abrangente em áreas da ciência e tecnologia.

Atualmente, o processamento químico de bens de consumo em larga escala vem exigindo cada vez mais uma conexão com as questões ambientais. A regulamentação e subsequente fiscalização de processos químicos de acordo com as legislações ambientais e econômicas estão se tornando cada vez mais rigorosos. Sendo essa uma questão de urgência, observa-se a crescente exigência para o desenvolvimento de meios de reação convergindo para as necessidades do meio ambiente e do setor econômico. Todas essas informações corroboram para afirmar que os FSCs aparecem como uma

conexão ideal entre produtividade e meio ambiente com potencial para atender aos requisitos da tecnologia verde em processos químicos.

1.4. LIQUIDOS IÔNICOS (LIs)

Na última década, os líquidos iônicos (LIs) tem despertado grande interesse em diversas áreas da química. Um dos principais motivos desse interesse pelos pesquisadores se deve à possibilidade de aplicação de líquidos iônicos (LI) como solventes e/ou catalisadores de reações orgânicas, como uma nova alternativa aos solventes convencionais. Essa classe de compostos (LI) atende aos requisitos de processos químicos verdes (química verde), ou seja, reações realizadas em condições de menor impacto ambiental em relação a solventes voláteis normalmente utilizados. Apesar do crescente interesse por essa classe de compostos nos últimos anos, a história dos líquidos iônicos não é recente (Wasserscheid & Keim, 2000). Atribui-se seu início à síntese do nitrato de etilamônio ($C_2NH_8NO_3$), um sal com ponto de fusão 13-14 °C, por Paul Walden (Walden, 1950). Em 1951, Hurley e Wier (Hurley & Wier, 1951) desenvolveram sais de baixo ponto de fusão contendo íons cloroaluminatos ($Al_2Cl_7^-$). Somente quase trinta anos depois, com o relato do estudo da dissolução de celulose em haletos de espécies nitrogenadas em temperaturas inferiores a 373,15 K (Plechova & Seddon, 2008), é que se considera o início das aplicações industriais de líquidos iônicos. Esses sais apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C e poderiam ser usados como novos meios (solvente) para as reações orgânicas.

Então o que são líquidos iônicos (LIs)?

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos que apresentam pontos de fusão abaixo 100 °C, também conhecidos como sais fundidos. São constituídos de sais derivados de cátions tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, mais frequentemente, de cátions hetero-aromáticos. Esses cátions estão associados a diversos ânions inorgânicos,

como por exemplo, BF_4 , PF_6 , CF_3SO_3 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, CF_3CO_2 (Wasserscheid & Keim, 2000). São amplamente conhecidos e estão em contínuo e crescente desenvolvimento constituindo uma classe de materiais de grande importância tecnológica e acadêmica (Le Bideau, Viau & Vioux, 2011). Várias estruturas de LI são mostradas na Figura 1.7.

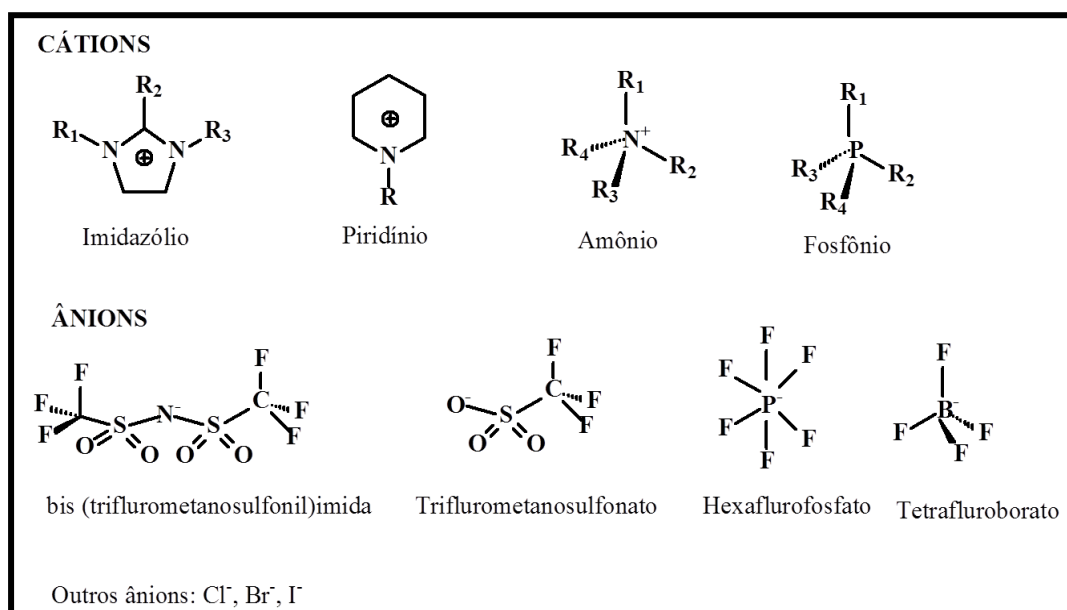


Figura 1.7. Estrutura de alguns dos cátions e ânions mais comuns que constituem a composição de líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles compostos dos cátions 1,3-dialquil-imidazólio ($\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}$) despertando grande interesse de pesquisadores de diversas áreas, devido às suas excelentes propriedades. Entre as principais vantagens destes materiais estão: baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, estabilidade térmica, serem anti-corrosivos, permanecem líquidos em uma ampla faixa de temperatura, serem facilmente recicláveis, além de serem bons solventes para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (Wang, Li, Liu, Zhang & Zhang, 2009b). Além do mais são “delineáveis”, ou seja, apresentam a possibilidade de terem suas propriedades ajustadas a uma determinada condição

alternando apenas as estruturas dos seus constituintes cátions e ânions. Alguns autores estimam que é possível obter mais de 10^8 LIs com propriedades físico-química distintas (Katritzky et al., 2005).

Líquidos iônicos possuem uma estrutura mais organizada que os líquidos moleculares convencionais (Hallett & Welton, 2011; Plechkova & Seddon, 2008), apresentando regiões com características bastante distintas já que são compostos por região polar e apolar, possuindo interações dos tipos eletrostáticas, de hidrogênio e de van der Waals (Dupont, 2004).

Algumas aplicações notáveis dos LIs

Como resultados das suas excelentes propriedades, existem numerosas aplicações utilizando líquidos iônicos de imidazólio, o qual vem sendo aplicado em várias áreas como extração e processos de separação (Farmer & Welton, 2002; Tatara, Wojcik, Lindgren & Probst, 2003), química sintética (Clare, Bayley, Best, Forsyth & MacFarlane, 2008; Farmer & Welton, 2002), catálise (Clare, Bayley, Best, Forsyth & MacFarlane, 2008; Shen, Zhang, Han, Wang, Kuehner & Niu, 2009), ciências dos materiais (Farmer & Welton, 2002), hidrogéis (Pourjavadi, Harzandi & Hosseinzadeh, 2005) e eletroquímica (Clare, Bayley, Best, Forsyth & MacFarlane, 2008).

Os líquidos iônicos (LIs) apresentam vantagens em relação aos solventes moleculares convencionais que os qualifica como *solventes verdes ou limpos*, ou seja, são pouco nocivos ao meio ambiente. Em processos industriais, o fato do solvente não evaporar significa também que após seu uso o mesmo poderá ser reaproveitado, reduzindo custos de produção (Plechkova & Seddon, 2008). No entanto, a compreensão da química e das aplicações de líquidos iônicos está apenas numa fase inicial e ainda há muito a compreender sobre seus aspectos fundamentais. Uma ampla e boa compreensão dos processos microscópicos (em nível molecular) se faz necessária não apenas para

melhorar o conhecimento científico, mas também para a otimização de seu uso em processos industriais.

Mediante os tópicos expostos, este trabalho avaliou a hipótese da aplicação dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] em combinação com a tecnologia de fluido supercrítico como uma proposta inovadora e promissora para reciclagem de PET. Nesta Tese, buscou-se obter uma alternativa sustentável e de acordo com o princípio da química verde, de modo a contribuir cientificamente e ambientalmente, e de certa forma economicamente, para uma industrialização sustentável, com a redução no uso de materiais, substituição de solventes orgânicos e melhorias nas condições reacionais.

CAPÍTULO 2: Despolimerização de PET em etanol supercrítico catalisada por [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄].

RESUMO:

Poli(tereftalato de etileno) (PET) foi despolimerizado com sucesso em etanol supercrítico. Conversões robustas de 96-98 %, em massa, de PET em tereftalato de dietila (DET) foram obtidas pela adição de [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄], como catalisadores, acompanhada da redução do tempo de despolimerização de ca. 6 h para 45 min. A obtenção do monômero DET no processo de despolimerização foi caracterizada por HPLC, ¹H NMR, FTIR, TGA, DSC e SEM mostrando que o DET obtido possui elevado grau de pureza associado a alto rendimento. Os rendimentos para diferentes corridas foram determinadas por HPLC combinado com interpolação na curva padrão / calibração. Um fatorial 2³ foi utilizado para avaliar o efeito de diferentes fatores, tais como: (i) o tempo de reação após atingir a condição supercrítica, (ii) o volume de líquido iônico ([Bmim][BF₄] ou [HMim][HSO₄]) (VLI) e (iii) quantidade de PET no rendimento do DET. Pela análise da variância (ANOVA), incluindo a razão F (*Teste F*) e Valor de P (comparado-o ao valor P padrão de 0,05), verificou-se que o tempo de reação e quantidade utilizada de PET correspondem, respectivamente, a 44% e 23% da resposta avaliada. Outro aspecto positivo apresentado pelo fatorial é que a quantidade de catalisador (VLI) não é um fator significativo no processo, e que a despolimerização pode ser realizada com êxito desde que uma pequena quantidade (este estudo utilizou VLI variando 7,8 10⁻⁴ – 1,8 10⁻³ mol) esteja presente na reação. O método proposto neste trabalho é vantajoso comparado a outros relatados na literatura, devido ao menor tempo de reação necessário para a despolimerização do PET e o um superior rendimento em termos de formação de DET.

Palavras-chaves: poli(tereftalato de etileno); despolimerização; etanol supercrítico, líquidos iônicos; tereftalato de dietila.

2.1. INTRODUÇÃO

Vários processos de despolimerização do PET já foram relatados com diferentes agentes de despolimerização e condições de operação. Como exemplos, tem-se: i) a alcoólise, processo no qual se utiliza metanol líquido ou gasoso para despolimerizar o PET em tereftalato de dimetila (DMT) (Lotz R, 1967; Mikalajczyk B, 1985; Socrate C, 1995); ii) a glicólise, que despolimeriza o PET para tereftalato de bis-hidroxi-etila (BHET), com etileno glicol ou outro glicol (Baliga & Wong, 1989; Chen, Ou, Hu & Lin, 1991); e iii) a hidrólise que converte PET para ácido tereftalato (TPA) sob condições ácidas ou básicas (Yoshioka, Sato & Okuwaki, 1994). Todos estes processos têm vantagens e desvantagens. Por exemplo, a metanólise pode ser realizada sob condições normais de temperatura e pressão. No entanto, a reação é muito lenta e alguns catalisadores metálicos bivalentes, tais como zinco, chumbo, manganês e acetatos, são necessários para aumentar a taxa de despolimerização. O indesejado dietileno glicol, o dímero de etileno glicol, é formado na glicólise. Existem, assim, alguns problemas na separação e purificação do produto (Ghaemy & Mossaddegh, 2005). Sob condições ácidas ou básicas, a hidrólise pode causar corrosão e problemas de poluição (Kao, Cheng & Wan, 1998), enquanto que os catalisadores ácidos favorecem a formação de dietileno glicol e do ácido tereftálico. Alguns novos métodos experimentais foram introduzidos para a despolimerização de PET. A título de exemplo, a irradiação de microondas foi usada como fonte de energia em solvólise do PET (Krzan, 1998), e um calorímetro de alta pressão foi utilizado para a medida do grau de decomposição (Kishimoto, Kajihara & Kato, 1999).

Os fluídos supercríticos são meios atraentes para a realização de transformações químicas. Isso se deve ao fato de que acima do ponto crítico, pequenas alterações de temperatura ou pressão resultam em mudanças significativas das propriedades de

solvente e transporte da solução (Hutchenson, 2002). Fluídos como água e álcool são excelentes meios de reação para a despolimerização de plásticos usando condições sub ou supercríticas, porque a reação pode prosseguir rapidamente e seletivamente (Goto, 2009). Por exemplo, Kamimura et al. (Kamimura et al., 2011) demonstraram a decomposição de materiais residuais, composto de poliamida 6 (nylon-6) em compostos de valor agregado, tais como o metil 6-hidroxicarbonato : metil 5-hexenoato, numa proporção de cerca de 1:1 e rendimento de 80 %, usando metanol em condições supercríticas. Gutiérrez et al. (Gutierrez, Garcia, Gracia, de Lucas & Rodriguez, 2012) propuseram um processo que combina “solventes verdes” e extração com fluido supercrítico para reciclar resíduos de poliestireno com um volume reduzido, quase completamente livre de solvente. Processos envolvendo a despolimerização do PET em condições supercríticas foram utilizados pela primeira vez no Japão em 1997, usando água (Yang, Lu, Xiang, Xu & Li, 2002) ou metanol supercrítico (Yang, Lu, Xiang, Xu & Li, 2002). Mais recentemente, o etanol supercrítico (EtOHsc) foi empregado para a despolimerização do PET a partir de embalagens de filmes multicamadas e foi obtido como produto principal o tereftalato de dietila (DET) com um elevado grau de pureza e rendimento de 80 % (Favaro et al., 2013).

Como um método de despolimerização do PET, a etanólise é uma boa alternativa para a indústria de reciclagem, especialmente em países como o Brasil, em que o etanol a partir de cana-de-açúcar é abundante e relativamente barato (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006).

Líquidos iônicos (LIs), considerados "solventes verdes" (Pollet, Davey, Urena-Benavides, Eckert & Liotta, 2014b; Schroder, Matyjaszewski, Noonan & Mathers, 2014) têm atraído enorme interesse de pesquisa, devido as suas características únicas, incluindo a otimização das características de compostos por meio de uma ampla

seleção/combinção de ânions e cátions, estabilidade térmica, não-volatilidade, estabilidade eletroquímica e baixa inflamabilidade (Kosmulski, Gustafsson & Rosenholm, 2004). Na última década, LIs têm sido amplamente utilizados na extração, catálise, eletroquímica (Galinski, Lewandowski & Stepniak, 2006), sínteses orgânicas (Hagiwara, Sugawara, Isobe, Hoshi & Suzuki, 2004) e tem aplicações na pesquisa de polímeros (Wang, Li, Liu, Zhang & Zhang, 2009a). Um crescente interesse tem sido focado em LIs para atuar como catalisadores, em quaisquer meios reacionais homogêneos ou heterogêneos, (Hutchenson, 2002; Kishimoto, Kajihara & Kato, 1999) (Morland, 2001).

Neste estudo, os líquidos iônicos tetrafluroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim][BF₄] e hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio [HMim][HSO₄] foram utilizados como catalisadores para a despolimerização do PET em EtOHsc. O objetivo deste trabalho foi determinar as influências do tempo de reação, da quantidade de PET e do volume de líquido iônico na reação de despolimerização PET em EtOHsc e avaliar se a metodologia que combina LIs e EtOHsc apresenta potencial para aplicações tecnológicas. Assim, foram utilizadas duas alternativas importantes para reações sustentáveis: o ambiente supercrítico e o líquido iônico (Pollet, Davey, Urena-Benavides, Eckert & Liotta, 2014b; Schroder, Matyjaszewski, Noonan & Mathers, 2014). Até onde sabemos, nenhuma literatura foi publicada focando essa aplicação específica, apesar de recente publicação descrever essas condições como perspectivas de futuro para o desenvolvimento sustentado da química de polímeros, (Pollet, Davey, Urena-Benavides, Eckert & Liotta, 2014b; Schroder, Matyjaszewski, Noonan & Mathers, 2014).

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1 Reagentes

Etanol anidro (pureza 99,5 GL, Nuclear, Diadema - SP, Brasil); tereftalato de dietila (DET), utilizado como padrão, foi adquirido da Sigma-Aldrich (New Jersey, EUA). Os reagentes utilizados para a síntese de [Bmin][BF₄] e [HMim][HSO₄] foram: N-metilimidazol (99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA); 1-clorobutano, acetonitrila e diclorometano (Merck, Whitehouse Station, New Jersey, EUA). Tetrafluoroborato de potássio foi adquirido da Strem Chemicals Inc. (Newburyport, MA, EUA). Acetonitrila foi destilado sobre pentóxido de fósforo (P₂O₅) (J. Dupont, 2002, 2004), 1-clorobutano foi usado como recebido. Acetato de etila (Merck, Whitehouse Station, New Jersey, EUA) foi destilado sobre (P₂O₅) (J. Dupont, 2002, 2004). PET incolor moído e úmido (*pellets*, maior dimensão de espessura média cerca de um milímetro) obtido de resíduos de garrafas de refrigerantes (fornecidos pela empresa PlasPET Reciclagens Ltda, Maringá) foi lavado e seco em estufa a 100 °C até peso constante. Medidas de viscosidade de PET incolor (da mesma fonte), a 25 °C, numa solução de 1:1 de 1,2- diclorobenzeno/fenol (w/w) foram feitas por Viana et al. (Viana, Riul, Carvalho, Rubira & Muniz, 2011) para estimar a massa molar viscosimétrica de PET. O valor obtido foi $M_v = 54.600 \text{ g mol}^{-1}$.

2.2.2. Síntese de tetrafluoroborato 1-n-butil-3-metilimidazólio [Bmim][BF₄]

O [Bmim][BF₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont et al. (J. Dupont, 2002, 2004). Metodologia experimental descrita em [Anexo I(a)].

2.2.3. Síntese de hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio [Hmim][HSO₄]

O [Hmim][HSO₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont et al. (J. Dupont, 2002, 2004). Metodologia experimental descrita em [Anexo I.(b)].

2.2.4. Síntese de tetrafluoroborato 1-hexil-3-metilimidazolium [Hmim][BF₄]

O [Hmim][BF₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Zhang et. al. (Du, Du, Zhang, Guo, Lu & Yang, 2012).

2.2.5. Síntese de Brometo 1-octil-3-Metilimidazolium [Omim][Br]

O [Omim][Br] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Shekaari et. al. (Shekaari & Kazempour, 2011).

2.2.6. Planejamento fatorial 2³

Foi empregado um planejamento fatorial para avaliar simultaneamente qual(is) das três variáveis era(m) significativa(s) e indicar as melhores condições experimentais na reação de despolimerização de PET em EtOHsc. Foram avaliadas as influências das variáveis: tempo de reação (t), a massa de PET (M_{PET}), e do volume de líquido iônico (VLI) ([Bmim][BF₄] ou [HMim][HSO₄]) no rendimento da reação, medido em termos de massa de tereftalato de dietila (DET) formada (reposta que foi investigada no fatorial). Para isso, experimentos de um fatorial 2³ foram realizados de acordo com as informações descritas na Tabela 2.1 na qual são mostradas as variáveis e seus níveis escolhidos para o estudo, baseando-se em experimentos preliminares e dados da literatura (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006). Um modelo linear foi aplicado aos dados experimentais. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e foi obtida uma superfície de resposta por meio do software Design Expert DX7[®]. Os ensaios foram realizados em sequencia aleatória.

Tabela 2.1. Planejamento fatorial 2³ e condições para a despolimerização do PET em EtOHsc: Tempo de reação (t), líquido iônico (VLI), massa de PET (M_{PET}) e seus respectivos valores em nível inferior e superior utilizados no planejamento fatorial.

Variáveis	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
t (min)	0	45
VLI (mL)*	0,15	0,35
M _{PET} (g)	0,5	1,5

* Reações foram realizadas utilizando líquido iônico [Bmim][BF₄].

Deve ser notado que o valor da variável (t) é o período de tempo após o sistema ter atingido a condição supercrítica (EtOHsc, a T = 528,15 K e P = 11,65 MPa). Em outras palavras, a contagem do tempo de reação foi iniciada quando o sistema atingiu tais condições de T e P, cerca de 30 min após o início do aquecimento do aparelho a partir da temperatura ambiente. Assim, t = 0 min, tal como utilizado no experimento 1 na Tabela 2.2, significa que o sistema não estava neste tempo, de fato, em condições supercríticas, mas em condições de etanol subcrítico.

2.2.7. Despolimerização do PET em EtOHsc catalisada por [Bmim][BF₄]

A temperatura e pressão críticas do etanol são 516,15 K e 6,38 MPa, respectivamente (Taylor, 1996). Para trabalhar com segurança em tais condições, foi projetado por Castro et al (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006), em trabalhos anteriores, um reator em aço com características adequadas para atingir tais condições de temperatura e pressão (esquema apresentado na Figura 2.1). Assim, o processo da despolimerização do PET catalisada por [Bmim][BF₄] em EtOHsc foi realizada num reator com capacidade de 0,1 L, o qual foi confeccionado utilizando aço inox de 316[®] equipado com válvulas de entrada e de saída, um manômetro, um termopar tipo J. Do lado externo do reator é encaixada uma resistência elétrica (em forma de colar) cujo aquecimento é controlado por um controlador de temperatura programável que recebe o

sinal elétrico do termopar. A temperatura de trabalho foi fixada em 528,15 K. A variação da temperatura do reator foi estimada em 278,15 K (528,15 K ± 5°C) (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006).

Para a realização dos experimentos, massa conhecida de PET, volume conhecido de [Bmim][BF₄] e volume de 60 mL de etanol anidro foram colocados no reator a temperatura ambiente. Os valores de massa de PET e de volume de LI foram utilizados de acordo com o planejamento fatorial 2³ (ver Tabela 2.2). Em seguida, o reator foi fechado e aquecido (a uma taxa de aquecimento de cerca de 8 °C min⁻¹) até a temperatura de trabalho (528 K). A pressão no interior do reator foi obtida pelo aquecimento e mantendo o reator hermeticamente fechado, ou seja, não foi necessário utilizar bomba ou cilindro compressor para atingir a pressão de trabalho. As reações foram realizadas sob pressão de 11,65 MPa. Após o tempo de reação, o colar de aquecimento do reator foi removido e o recipiente foi rapidamente arrefecido até a temperatura ambiente, utilizando suficiente quantidade de água. O tempo para arrefecer o sistema de reação até a temperatura ambiente (cerca de 298,15 K) foi inferior a 5 min. Após o término da reação uma solução homogênea foi obtida para os produtos dos experimentos realizados a partir do fatorial 2³ com exceção do experimento 3 (foi obtida uma solução com particulados brancos), mostrando o primeiro indício físico de que ocorreu a reação de despolimerização de PET em EtOHsc. Assim, uma alíquota da solução foi utilizada para análise de HPLC para quantificar o monômero tereftalato de dietila (DET) obtido a partir da despolimerização de PET/EtOHsc, e a solução restante foi utilizada para precipitar o DET em água gelada. O DET precipitado foi, em seguida, centrifugado, liofilizado e submetido as análises de FTIR, ¹H NMR, TGA, DSC e SEM.

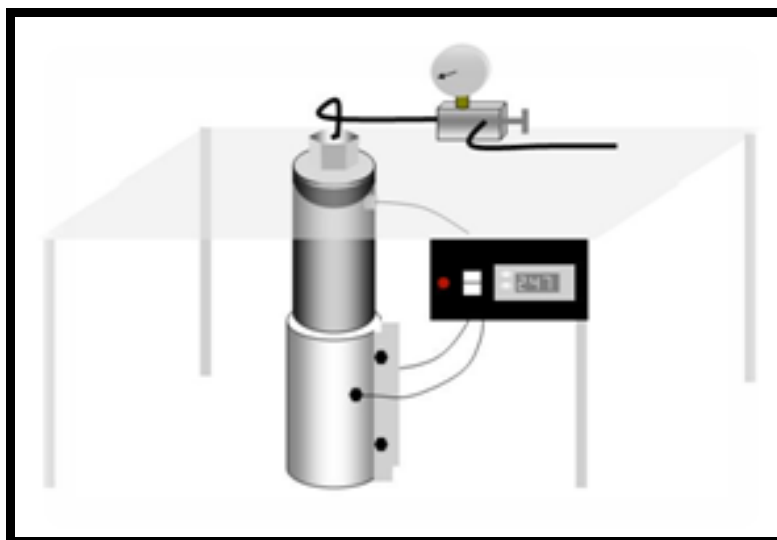


Figura 2.1. Módulo experimental projetado em nosso laboratório de pesquisa.

2.2.8. Reciclagem do líquido iônico [Bmim][BF₄]

Após a despolimerização, o etanol foi evaporado e o principal produto (DET) foi precipitado em água gelada e filtrado. O líquido iônico [Bmim][BF₄] que permanece solúvel no filtrado aquoso foi separado por liofilização e analisado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ¹H NMR. Para avaliar a estabilidade química do LI em EtOHsc, o LI foi exposto a 11,65 MPa e 528,15 K por 45 minutos, na ausência de PET. Após, o LI foi recolhido, purificado e analisado por ¹H NMR e por FTIR.

2.2.8. Técnicas de Caracterização

Os produtos obtidos da reação com EtOHsc foram analisados pelas seguintes técnicas de caracterização:

2.2.8.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), os espectros de absorção foram registrados em um espectrômetro (Bomem, modelo MB-100, Quebec, Canadá), empregando técnica de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.2.8.2. Avaliação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Para quantificar o DET formado no final de cada ensaio de despolimerização, foi realizada análise cromatográfica por meio de HPLC em um equipamento (Varian, Modelo 240, USA) acoplado a um detector UV-VIS Varian, Modelo 330, usando uma Bomba LC Thermo Surveyor. Além disso, como fase estacionária, foi utilizada uma coluna reversa apolar Kromasil (250 x 4,6 mm) com um tamanho de partícula de 5 mm e um tamanho médio de poros de 100 Å. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de metanol/água (v/v) 80/20 com fluxo de 1 mL min⁻¹. Foi injetado um volume de 50 µL (após ser desgaseificado). Foi utilizado um detector de fotodiodo com um comprimento de 5 cm óptico. Foi construída uma curva analítica usando soluções de tereftalato de dietila (DET) 98% (Acros Organics, CAS 636-09-9, Geel, Belgium) como padrão externo, com concentrações que variaram de 0,24 a 2,00 mg mL⁻¹. Na Figura 2.2 é apresentada a curva analítica onde é mostrada a concentração (em mg mL⁻¹) no eixo das abscissas e a área do pico no eixo das ordenadas.

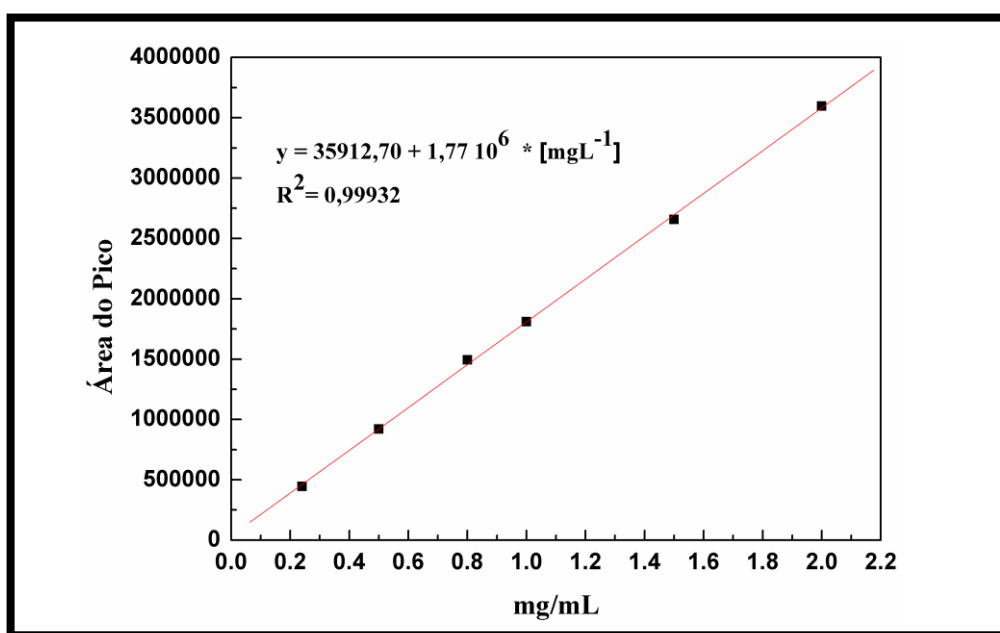


Figura 2.2. Curva de calibração da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando como padrão externo o tereftalato de dietila (DET).

2.2.8.3. Avaliação por espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ¹H NMR, foram utilizados para caracterizar a estrutura química dos produtos obtidos da despolimerização do PET e foram obtidos num espectrômetro (Varian, modelo Mercury Plus, EUA), operando a 300 MHz. Foi utilizado tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As análises de ¹H NMR foram realizadas de acordo com os métodos publicados por Castro et al. (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) e acetona deuterada (C₃H₆O) foi utilizada como solvente.

2.2.8.4. Análises térmicas TGA e DSC

As propriedades térmicas do PET inicial e dos produtos de despolimerização foram investigadas por TGA e DSC. Termogravimetria foi realizada num analisador termogravimétrico (Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G Luxx, EUA), de 30 a 550 °C a uma taxa aquecimento de 10 °C min⁻¹ com fluxo de N_{2(g)} a 20 mL min⁻¹. As análises de DSC foram realizadas num calorímetro (Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G Luxx, EUA), na faixa de temperatura de 313,15 a 483,15 K, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e o fluxo de N_{2(g)} de 50 mL min⁻¹.

2.2.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A análise da morfologia das amostras de PET e DET foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu, modelo SS550 Superscan), aplicando uma tensão de 15,0 kV e intensidade de corrente de 30 mA. As amostras de DET foram precipitadas em água e liofilizadas, e amostras de PET foram trituradas na temperatura do nitrogênio líquido e finalmente recobertas com uma película de ouro, antes de proceder com as análises.

2.3. RESULTADOS

2.3.1. Avaliação da estabilidade do líquido iônico em etanol supercrítico (EtOHsc)

A estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄], [Omim][Br] e [HMim][HSO₄] em etanol supercrítico foi analisada previamente para avaliar possibilidade de posterior aplicação na despolimerização de PET. Para isso foram realizadas análises de FTIR dos LIs após contato com etanol em pressão e temperatura ambientes (Ab) e em etanol supercrítico (EtOHsc). Na Figura 2.3 são apresentados os espectros de FTIR dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄], [Omim][Br] e [HMim][HSO₄] após contato com etanol em pressão e temperatura ambientes (Ab) e após exposição ao EtOHsc (sc). Foi verificado que os LIs [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] são estáveis nas condições de EtOHsc não apresentando alterações nos espectros quando comparados aos espectros dos LIs [Bmim][BF₄]Ab, [Hmim][BF₄]Ab e [HMim][HSO₄]Ab. No entanto, o LI [Omim][Br] apresentou alterações quando submetido a ambiente supercrítico. Foi observado no espectro do LI [Omim][Br] após exposto ao EtOHsc o surgimento de novas bandas em 1246 cm⁻¹ e em 1091 cm⁻¹ que foram atribuídas aos estiramentos CH dos grupos -CH₂- e C-O, respectivamente, provenientes da decomposição do [Omim][Br]. Dados a partir da literatura relatam que cátion alquila, de cadeias longas, de LI tende a diminuir a interação com o anião, tornando o líquido iônico menos estável (Freire, Neves, Marrucho, Coutinho & Fernandes, 2010).

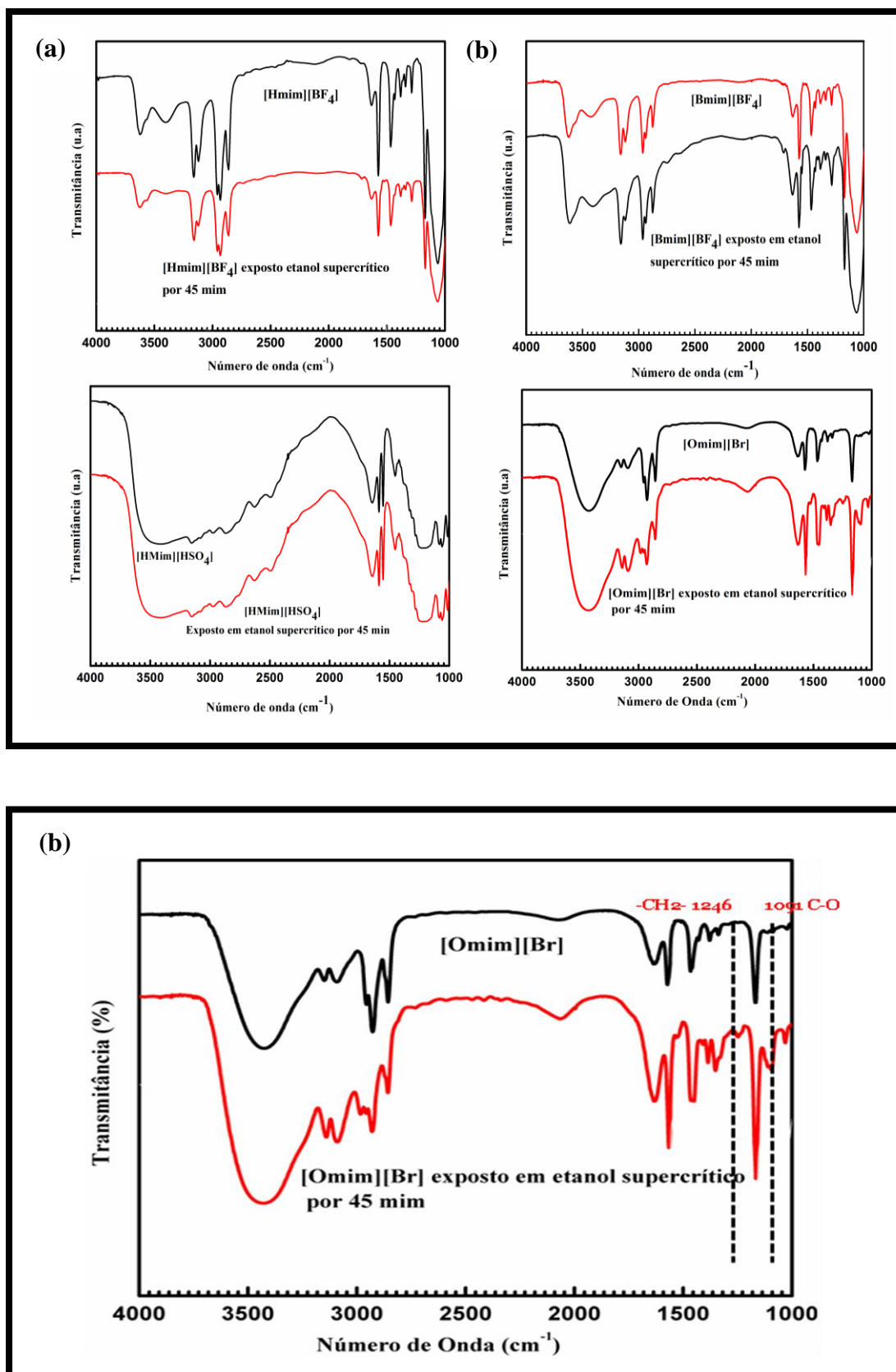


Figura 2.3. (a) Espectros FTIR para quatro diferentes líquidos iônicos em EtOH a temperatura ambiente (Ab) e em EtOHsc após 45 min, (b) Espectro FTIR ampliado do [Omim][Br].

O líquido iônico [Bmim][BF₄] é um dos mais populares e tem sido utilizado principalmente na obtenção de hidrogéis, filmes finos de multicamadas. (Husson-Borg, Majer & Gomes, 2003; Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009). Este LI apresentou estabilidade química quando exposto a condições de etanol supercrítico. Assim, o LI [Bmim][BF₄] foi selecionado para atuar como catalisador na reação de despolimerização do poli(terefalato de etileno) em etanol supercrítico. O LI [HMim][HSO₄] também permaneceu estável em condições supercríticas, e apresenta propriedades diferentes do LI [Bmim][BF₄]. Portanto, neste trabalho, o [HMim][HSO₄] também foi selecionado para uso como catalisador da reação de despolimerização do PET em etanol supercrítico. Os resultados obtidos usando o LI [HMim][HSO₄] serão apresentados na seção 2.3.6. O LI [Hmim][BF₄] não foi selecionado, pois é insolúvel em água e experimentalmente não seria viável pois permaneceria junto com o produto principal DET que é precipitado em água, dificultando o processo de separação entre DET e esse LI. Assim, pode-se avaliar o efeito de dois LIs com diferentes contraíons ou seja, (propriedades físico-químicas) no ambiente reacional. Os líquidos iônicos se destacam por apresentar como uma das propriedades mais atrativas a possibilidade de reutilização quando utilizado como catalisadores. Desta maneira, foi realizada a reciclagem do LI [Bmim][BF₄] a partir da reação de despolimerização de PET em EtOHsc. O LI [Bmim][BF₄] recuperado a partir dos produtos obtidos no experimento 8 (Tabela 2.2) foi analisado por espectro de ¹H NMR que é apresentado na Figura 2.4b. Comparando o espectro de ¹H NMR do LI recuperado com espectro do LI [Bmim][BF₄] padrão (Figura 2.4a), foi verificado que não houve mudanças na estrutura do [Bmim][BF₄] quando exposto ao etanol em condições supercríticas. Isto indica que líquido iônico permanece estável, ou seja, não reage e nem se decompõe em ambiente de etanol supercrítico, dentro dos limites detectados desta técnica. O pico em $\delta = 8,05$

refere-se a resquício de DET ainda presente no LI recuperado e o pico indicado com uma seta em $\delta = 2,07$ na Figura 2.4b refere-se a resíduo de acetona presente no solvente deuterado C₃H₆O.

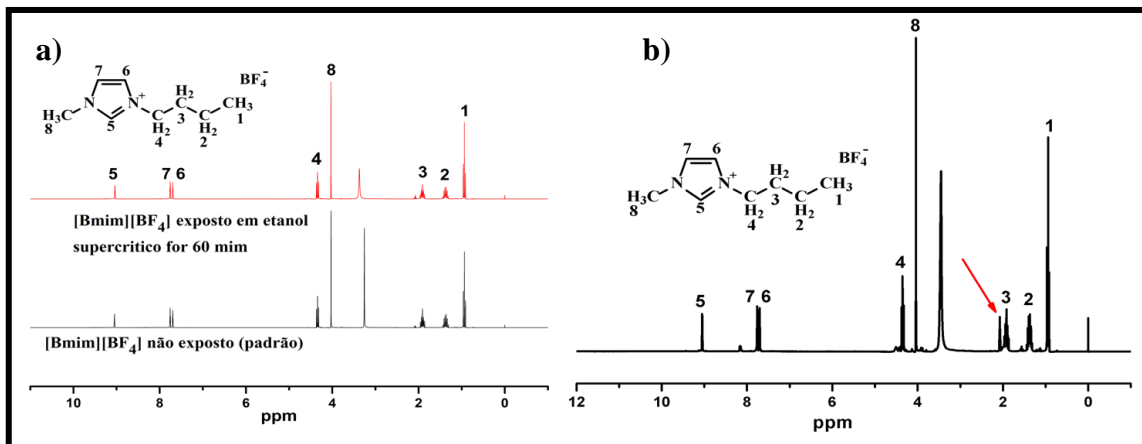
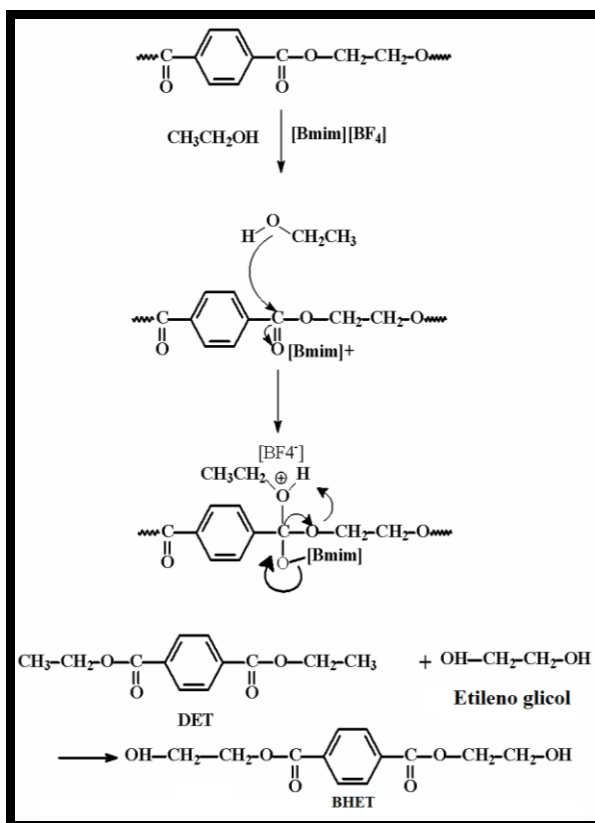


Figura 2.4. Espectros de ¹H NMR em (acetona-D₆, 300 MHz) de: (a) [Bmim][BF₄] padrão e após (60 mim) ser exposto EtOHsc (T = 528,15 K e P = 11,65 MPa); (b) [Bmim][BF₄] recuperado após reação de despolimerização.

2.3.2. Produtos obtidos na despolimerização do PET em etanol supercrítico catalisada por líquido iônico [Bmim][BF₄]

A despolimerização do PET ocorre devido à reação de etanólise, no qual o mecanismo é baseado em uma reação de transesterificação. Os produtos obtidos a partir da despolimerização do PET em EtOHsc foram, principalmente, o tereftalato de dietila (DET), o etileno glicol (EG) e tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), como apresentado na reação do Esquema 2.1. Além disso, foi também possível obter os subprodutos tal como tereftalato de mono-hidroxila (MHET), dímeros e oligômeros.

A proposta de mecanismo para reação de despolimerização de PET investigada neste trabalho está apresentada no Esquema 2.1, e foi sugerida baseando-se na publicação Liu et al. (Liu, Li, Yu, Lv & Ge, 2011).



Esquema 2.1. Mecanismo sugerido para reação de despolimerização de PET em ETOH/sc com formação de DET, etileno glicol e BHET.

A quantidade de tereftalato de dietila formada foi determinada a partir dos cromatogramas (Figura 2.5) obtidos para os oito experimentos (Tabela 2.2), utilizando-se a curva de calibração (Figura 2.2). A partir da concentração obtida de DET presente na amostra, analisada por meio de HPLC, foi calculado o rendimento da reação com relação à quantidade de DET formada, considerando-se as diluições realizadas no preparo das amostras para análises de HPLC. Para efetuar os cálculos estequiométricos foram consideradas a massa molar da unidade repetitiva do PET $MM_{PET} = 192 \text{ g.mol}^{-1}$ e a massa molar do DET $MM_{DET} = 222 \text{ g.mol}^{-1}$.

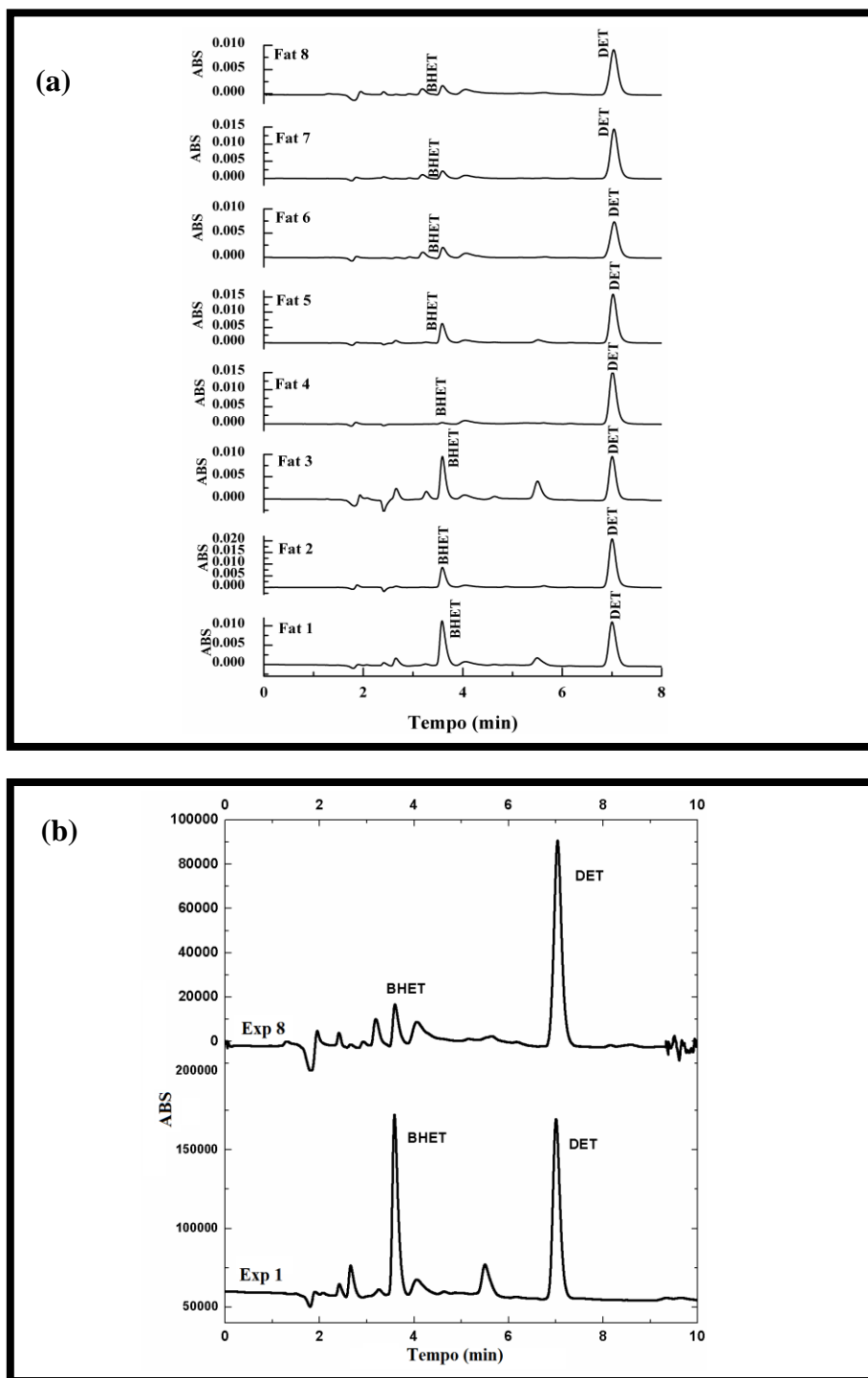


Figura 2.5. Cromatogramas de HPLC dos produtos obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico para os 8 (oito) experimentos (a); e experimento 1 em comparação experimento 8 (b).

2.3.3. Influência das variáveis: tempo de reação (t), volume de líquido iônico (VLI), massa de PET (M_{PET}) na despolimerização de PET em EtOHsc

A influência do [Bmim][BF₄] na reciclagem química do PET em etanol supercrítico (T = 528,15 K e P = 11,65 MPa) foi investigada por meio de um planejamento fatorial 2³. Na Tabela 2.2 são apresentadas as condições utilizadas em cada um dos oitos experimentos. Na Tabela 2.3 é mostrada a análise de variância (ANOVA) obtida após o tratamento dos dados coletados a partir de cada experimento cujas condições utilizadas para cada variável são descritas na Tabela 2.2 (fatorial 2³), nos quais os experimentos 3 e 8 foram realizados em triplicatas. Os efeitos das variáveis: tempo de reação (t), volume de líquido iônico (VLI) e quantidade de PET (M_{PET}), e as suas interações de segunda ordem no rendimento do DET são também apresentados na Tabela 2.3 juntamente com os respectivos valores do teste F.

Tabela 2.2. Dados experimentais baseado em um fatorial 2³ (t, VLIs e M_{PET} como variáveis independentes) e rendimento (% em massa) como resposta.

Experimentos	Variáveis			Rendimentos
	<i>T</i>	<i>VLI</i>	<i>M_{PET}</i>	DET (%)
1	-	-	-	34,6
2	+	-	-	64,0
3	-	+	-	13,8 ± 0,03
4	+	+	-	91,6
5	-	-	+	66,0
6	+	-	+	69,2
7	-	+	+	71,3
8	+	+	+	98,2 ± 0,28

Após a aplicação do modelo linear:

$$\% (DET) = 63.56 + 17.14 (t) + 5.11 (VLI) + 12.56 (M_{PET}) + 8.99 t VLI - 9.66 (t M_{PET})$$

a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar a significância estatística dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. A soma quadrática (SQ) foi usada para estimar a razão F (*Teste F*) para cada parâmetro (modelo, variáveis e interações entre variáveis) com 95% de confiança. Neste caso, foi obtido um bom coeficiente de determinação, (R^2) com valor de (0,968), obtido pela divisão da soma quadrática para modelo (5.214,30) pela soma quadrática para correlação total (5.384,96). O valor de R^2 indica que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

As análises dos dados apresentados na Tabela 2.3 indicam que a variável de entrada que mais influencia na despolimerização do PET nas condições utilizadas é o tempo de reação (t), seguida pela massa de PET (M_{PET}) adicionada ao reator. Aparentemente, o VLI não exerceu efeito importante na quantidade de DET formada (pois o valor de F para esta variável é menor que o tabelado), considerando o intervalo investigado para essa variável (0,15-0,35 mL). Assim, os dados da Tabela 2.3 indicam que a quantidade de LI (VLIs) por si só não representa uma variável importante para rendimento de DET durante a despolimerização de PET em EtOHsc. No entanto, quando as variáveis são alteradas (t ou M_{PET}) a variável VLI se torna importante, devido a sua interação com (t) e também com (M_{PET}). Esta é uma característica inerente da ação de um catalisador no processo reacional. A Superfície de resposta obtida por aplicação do modelo linear (considerados o tempo de reação e massa de PET) é apresentada na Figura 2.6.

Tabela 2.3. Análise de variância (ANOVA) para 2³ fatorial design.

Variáveis	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão <i>F</i>	Valor <i>P</i>
Modelo	5214,30	5	1042,86	12,22	0,0774
A: t	2349,55	1	2349,55	27,53	0,0345
B: VLIs	209,10	1	209,10	2,45	0,2580
C: M_{PET}	1262,53	1	1262,53	14,80	0,0614
A B	646,20	1	646,20	7,57	0,1106
A C	746,91	1	746,91	8,75	0,0978
Residual	170,66	2	85,33		
Correl. total	5384,96	7			

Foi também possível observar a existência de interação estatisticamente significativa entre as variáveis (A:t) e (B:VLIs), porque o rendimento de formação do DET aumenta à medida que ambas as variáveis são alteradas simultaneamente. Quando as variáveis M_{PET}, t e VLIs foram mantidas nos seus níveis superiores (M_{PET} = 1,5 g; t = 45 min; VLIs = 0,350 mL), o DET foi formado com um rendimento de 98 % em massa. Castro et al. (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) investigaram a reação de despolimerização do PET em EtOHsc sem o uso de líquido iônico. Obtiveram rendimento de 66 % em massa após 5 horas de reação, enquanto Wang et al. (Wang, Li, Liu, Zhang & Zhang, 2009a), utilizando líquido iônico em 120-200 °C a pressão ambiente, mostraram que é possível a despolimerização completa do PET após 6-10 h de reação. Portanto, a combinação de EtOHsc e líquido iônico (LI) utilizada para a despolimerização do PET, como proposta neste trabalho, permitiu obter completa (ou

quase completa) despolimerização do PET com elevados rendimentos em relação a quantidade de DET formada, em tempos de reação mais curtos (45 min), quando comparados aos utilizados por Castro et al. (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) e Wang et al. (Wang, Li, Liu, Zhang & Zhang, 2009a). Portanto, a estratégia de combinar LI e EtOHsc é extremamente pertinente para o processo de despolimerização em condições de sustentabilidade. Assim, como indicado na literatura, a utilização de líquidos iônicos e/ou condições supercríticas são importantes para despolimerização (Pollet, Davey, Urena-Benavides, Eckert & Liotta, 2014b; Schroder, Matyjaszewski, Noonan & Mathers, 2014).

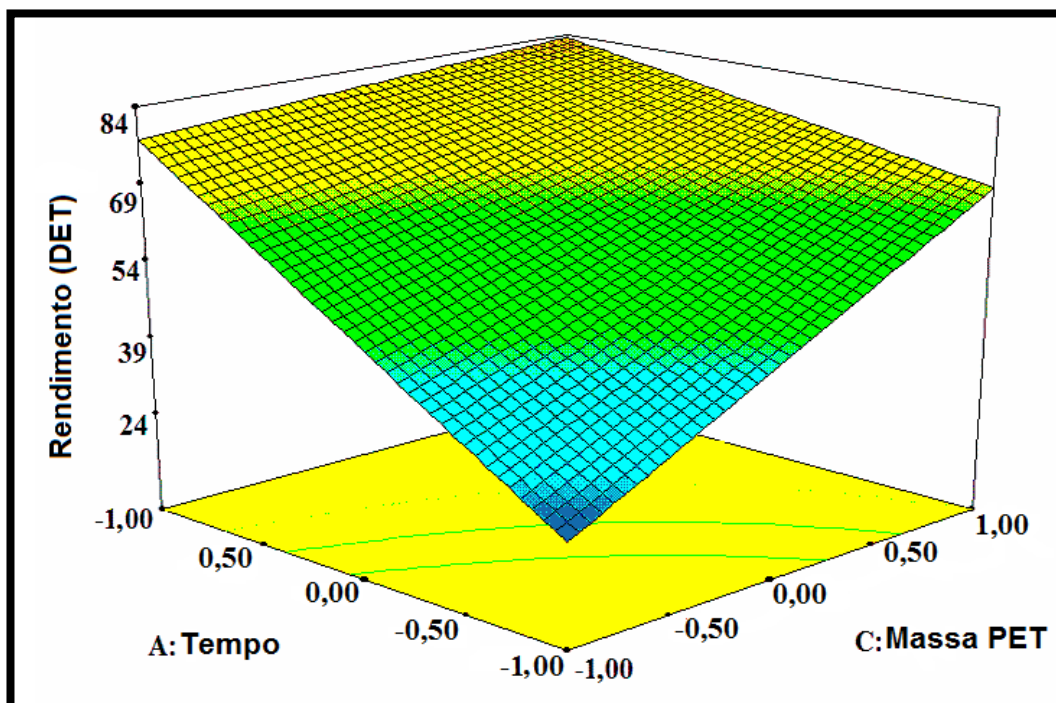


Figura 2.6. Superfície de resposta para M_{PET} e t após aplicação do modelo linear para dados coletados considerando os 8 experimentos descrito na Tabela 2.2.

Os cromatogramas (HPLC) dos produtos obtidos durante a despolimerização do PET a partir do planejamento fatorial 2³ (oito experimentos, Tabela 2.2) e da comparação dos exp. 1 (t = 0 min) e exp. 8 (t = 45 min) são apresentados na Figura 2.5b. Quando M_{PET}, t e VLIs foram mantidas em níveis mais baixos (M_{PET} = 0,5 g; t = 0 min; VLIs = 0.150 mL; experimento 1, Tabela 2.2), foram formadas quantidades mais elevadas de BHET em comparação com o experimento 8 em que as variáveis foram mantidas nos níveis superiores (M_{PET} = 1,5g; t = 45 min; VLIs = 0.350 mL).

Os resultados apresentados na Figura 2.5b indicam que o DET, provavelmente formado no início da reação de despolimerização do PET em EtOHsc, reage com o etileno glicol (EG) para formar o BHET, como sugerido no Esquema 2.1. De acordo com os dados da Figura 2.5, BHET é formado em maior quantidade na condição de experimento 1, ou seja, em condições de etanol subcrítico. Assim, pode se inferir que BHET deve ser termodinamicamente mais estável que o DET porque a quantidade de BHET formada é maior em condições de etanol subcrítico do que em etanol supercrítico. Mas, em tempos de reação mais longos em EtOHsc o DET é formado em quantidade mais elevada, devido a presença de grande quantidade de etanol (60 mL) comparado com EG. Em maiores tempos de reação o etanol reage com o BHET e conduz a formação de DET. Assim, o etanol desloca o equilíbrio à direção de DET. Estes dados indicam que as quantidades de BHET e/ou DET formadas na despolimerização PET em EtOHsc podem ser controladas pela temperatura (T) e pressão (P) e pelo tempo de reação.

2.3.4. Atividade catalítica [Bmim][BF₄] na despolimerização de PET

O líquido iônico [Bmim][BF₄] apresentou alta atividade catalítica na reação química de despolimerização de PET em etanol supercrítico. Conforme descrito no esquema 2.1, sugere-se que [Bmim]⁺ complexa com o oxigênio da carbonila

umentando a reatividade do carbono carbonílico. De acordo com Garcia-Miaja et al., em uma mistura de etanol e [Bmim][BF₄], o ânion BF₄ apresenta uma baixa capacidade de associação com as moléculas de álcool, prevalecendo a auto associação. Este comportamento resulta em um acréscimo na entropia do sistema (ΔS_m positivo) na reação de despolimerização. (Garcia-Miaja, Troncoso & Romani, 2008). O efeito dos líquidos iônicos (LIs) de alterar o caminho reacional pode ser observado em reações envolvendo intermediários polares ou eletricamente carregados, tais como carbocátions e carbânions. Do ponto de vista da química sintética, o principal benefício do uso de LIs é o aumento da velocidade das reações e o melhoramento na quimiosseletividade em relação a outros solventes (Martins, Frizzo, Moreira, Zanatta & Bonacorso, 2008).

Pode ser salientado que o aumento na velocidade de reação observada neste trabalho é resultante da diminuição da energia livre que é devido, provavelmente, à presença do LI no meio reacional. Tal fato permite a formação de complexos que são mais estáveis e têm tempos de vida mais longos neste meio (Duan, Gu & Deng, 2006). A compreensão dos mecanismos de catálise de líquidos iônicos ainda está nos seus primórdios (Liu, Li, Yu, Lv & Ge, 2011). No entanto, é possível sugerir/inferir os mecanismos pelos quais LIs, tal como o [Bmim][BF₄], atuam. Os líquidos iônicos são compostos apenas de íons e sua natureza iônica pode afetar, de forma significativa, o curso das reações (Martins, Frizzo, Moreira, Zanatta & Bonacorso, 2008). Dados publicados sugerem que um forte campo eletrostático formado pelos cátions dialquilimidazólio mediados pelos contraíons, pode desempenhar um papel importante na iniciação da reação desejada (Martins, Frizzo, Moreira, Zanatta & Bonacorso, 2008). Liu et al. (Liu, Li, Yu, Lv & Ge, 2011; Liu, Li, Yu, Cui & Ge, 2010) desenvolveram pesquisas utilizando o LI [Bmim][Ac] como catalisador na presença de metanol para a despolimerização de policarbonato (PC). Os efeitos da temperatura, tempo de reação,

metanol e quantidades de [Bmim][Ac] sobre a metanólise foram examinados. Os autores mostraram que a conversão de PC para os respectivos monômeros foi quase 100%, e que o rendimento da reação de despolimerização (sob pressão ambiente e a 90 °C, durante 2,5 h) formando bisfenol A (BPA) foi mais de 95%, em massa. Zhou et al. (Zhou, Lu, Wang, Zhu & Li, 2012) publicaram um trabalho no qual foi obtido um rendimento de cerca de 71% em massa na formação BHET durante a despolimerização do PET, por utilização de LI de 1,3-dietil imidazólio tria(acetozincato) [Deim][ZnOAc]₃ à pressão ambiente.

Segundo a literatura, fluidos supercríticos, especificamente água supercrítica ($T_c = 754,07 \text{ K}$, $P_c = 21,99 \text{ MPa}$) (Yang, Lu, Xiang, Xu & Li, 2002) e metanol supercrítico ($T_c = 512,3 \text{ K}$, $P_c = 8,08 \text{ MPa}$) (Sako et al., 1997) têm sido utilizados para a despolimerização do PET. Hidrólise de PET com água supercrítica tem elevada taxa de reação. Mas, na prática, este processo não é fácil de operar devido às severas condições de reação (acima de 670,15 K, 29,99 MPa). Além disso, a hidrólise conduz a um baixo rendimento de etileno glicol (cerca de 20%). Comparada com a hidrólise supercrítica, a metanólise supercrítica (Sako et al., 1997) opera em condições mais suaves. Na mesma direção, a etanólise (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) também é mais fácil de operar. O processo descrito neste trabalho, no qual se combinou LI e etanol supercrítico (EtOHsc) para a despolimerização do PET é uma novidade e uma alternativa interessante para recuperação do PET. Investigações que permitam obter conhecimento mais detalhado da combinação líquido iônico e fluido supercrítico ainda se fazem necessárias. Por ser uma tecnologia recente, suas limitações de aplicação ainda não são totalmente conhecidas. No entanto, o desenvolvimento de tecnologias envolvendo LI e EtOHsc aparece como um campo encorajador em um cenário ambientalmente amigável.

2.3.5. Caracterização do produto principal obtido na reação de transesterificação

2.3.5.1. Caracterização pela técnica HPLC

Em relação aos produtos obtidos utilizando etanol anidro (experimentos 1 e 8, Tabela 2.2), os cromatogramas apresentados na Figura 2.5b apresentaram picos em diversos tempos de eluição, até 10 min. O pico relacionado com BHET aparece em 3,6 min e o pico do DET ocorre em 7,0 min. Picos com intensidades menores aparecem no intervalo 2,4 a 3,3 min. O pico em 2,4 min tem quase a mesma intensidade, e área, em ambos os cromatogramas. No cromatograma referente aos produtos obtidos no experimento 8, o pico que aparece em 2,6 min teve uma diminuição de intensidade (e de área) se comparado ao respectivo pico no cromatograma dos produtos no experimento 1, ao passo que o pico que aparece em 3,3 min teve um aumento da intensidade (e de área) fato atribuído à presença de dímeros existentes entre os produtos, mesmo com um tempo de reação de 45 min. De acordo com a Figura 2.5b, a quantidade de DET obtida no experimento 1 é muito menor do que no experimento 8. Também, no cromatograma dos produtos obtidos no experimento 1 um pico relacionado para tereftalato de monohidroxietila (MHET) aparece em 5,5 min. Este pico quase desapareceu no cromatograma dos produtos obtidos no experimento 8.

2.3.5.2. Caracterização pela técnica FTIR

Os produtos obtidos foram também identificados por meio da espectroscopia na região do infravermelho, usando a técnica FTIR. Os espectros FTIR do DET obtidos nos experimentos 1 e 8, (após precipitação em água e subsequente liofilização), e o espectro FTIR do PET bruto são apresentados na Figura 2.7, em conjunto com o espectro FTIR do DET padrão (Sigma-Aldrich). Pode ser visto que os espectros FTIR dos produtos obtidos nos experimentos 1 e 8 são bastantes semelhantes ao espectro FTIR do DET padrão. No entanto, é observado o aparecimento de bandas fracas em

ambos espectros (experimentos 1 e 8) na região de 3300 cm⁻¹ a 3550 cm⁻¹, atribuídas a grupos -OH. Isso significa que pequenas quantidades de BHET e de MHET podem ainda estar presentes na amostra de DET obtida da despolimerização do experimento 8, mesmo após precipitação em água. As bandas de absorção em 700-800 cm⁻¹ e 1403 cm⁻¹ presentes no espectro FTIR dos DET obtidos (exp. 1 e exp. 8) foram atribuídos à vibração do anel de benzeno. Os fortes picos de absorção em 1712 cm⁻¹ e 1.270 cm⁻¹ indicam a presença de C=O e C-O, respectivamente.

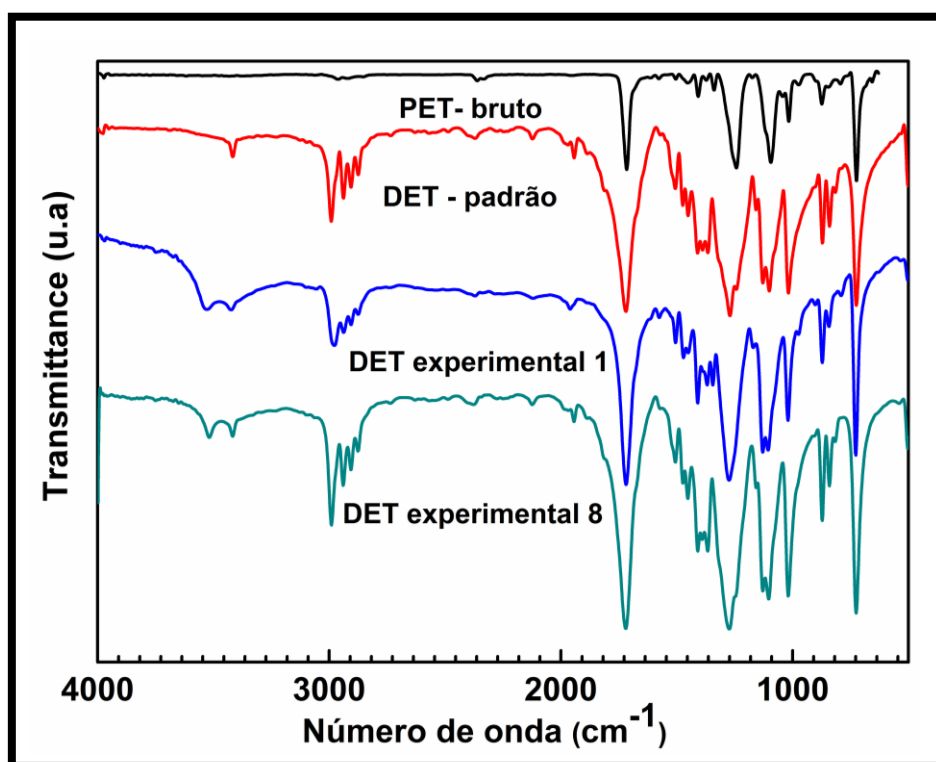


Figura 2.7. Espectros FTIR de PET (matéria-prima), do DET como principal produto da reação de despolimerização (experimentos 1 e 8) e do DET padrão.

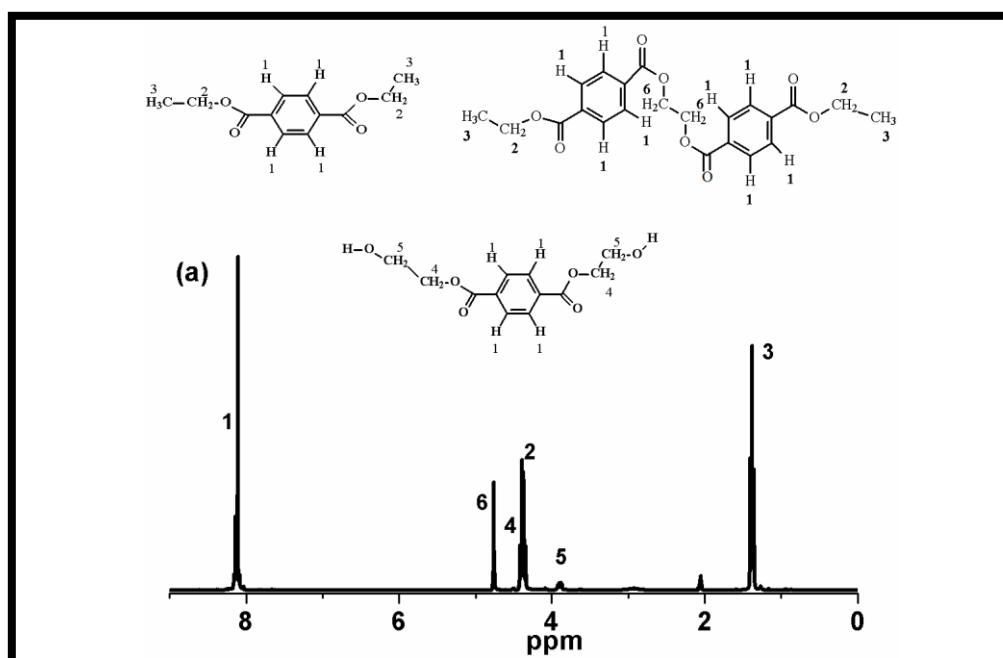
2.3.5.3. Caracterização pela técnica ¹H NMR

Os espectros de ¹H NMR dos produtos obtidos no experimento 1 (t = 0 min) e no experimento 8 (t = 45 min), são mostrados nas Figura 2.8a e 2.8b, respectivamente. As amostras foram precipitadas em água e liofilizadas antes das análises por NMR.

O espectro de ¹H NMR da figura 2.8 a, referente ao experimento 1, foi possível observar sinais referentes a 3 compostos: BHET, DET e dímero. Os sinais característicos do DET são os referentes ao grupamento etoxila, os quais se apresentam como um tripleto e quarteto na região de 1,39 ppm e 4,3 ppm, respectivamente. Por outro lado, os sinais característicos do BHET são os 4 hidrogênios metilênicos na região de 3,9 ppm e 4,5 ppm.

Também, foi observado um sinal em 4,9 ppm, na forma de um singlete, o qual é característico do dímero. A figura 2,8b, refere-se ao espectro de ¹H NMR do experimento 8, o qual foi possível observar somente os sinais característicos do DET. Tal evidência pode ser confirmada pela figura 2,8c, onde estão apresentados os espectros referentes ao experimento 8 e do DET padrão.

Os dados observados nas análises de ¹H NMR estão de acordo com os dados observados na técnica HPLC.



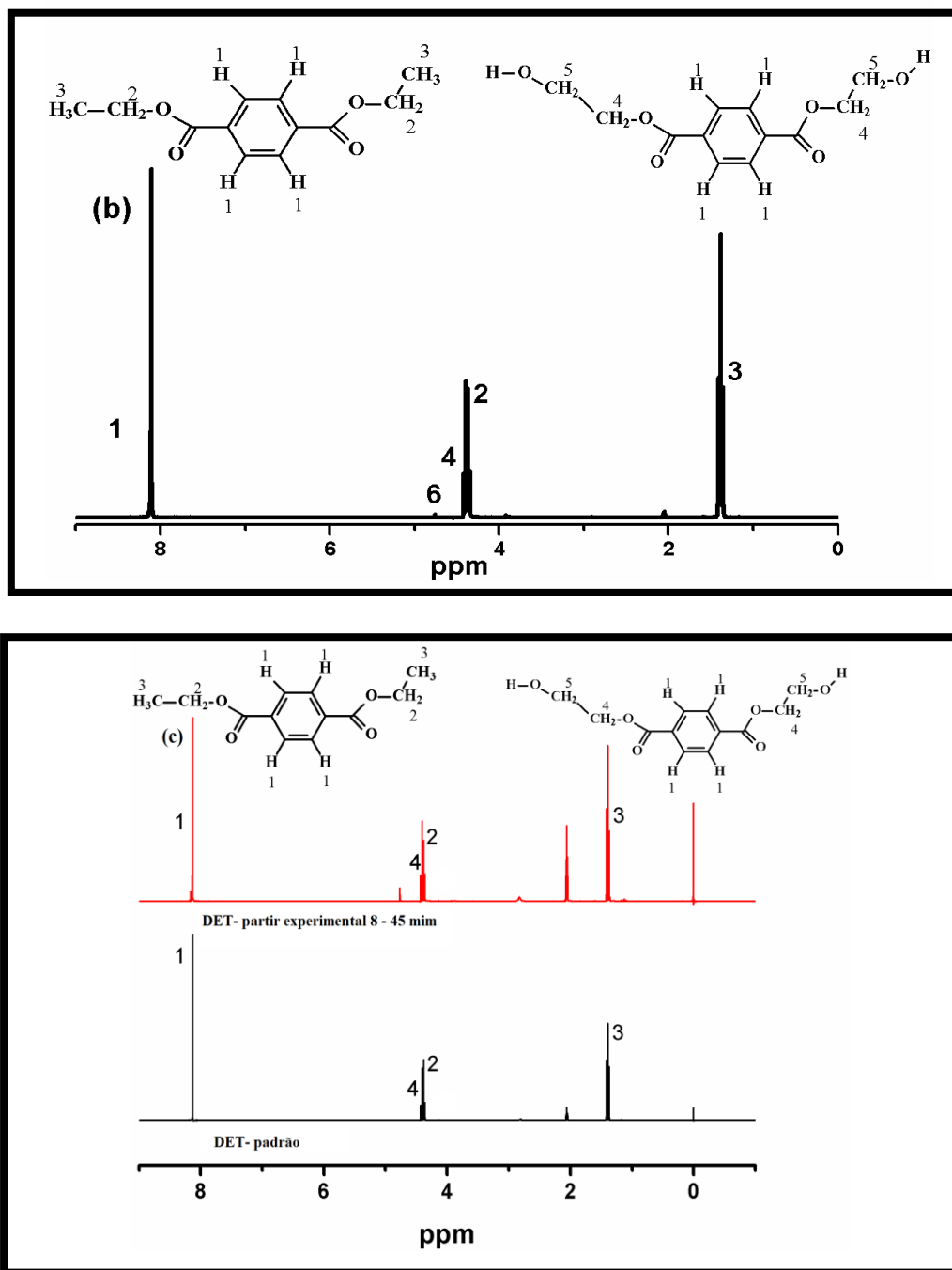


Figura 2.8. Espectro de ¹H NMR em (acetona-D₆, 300 MHz) dos principais produtos obtidos em tempo de reação (a) 0 min; e (b) 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc e (c) espectro de ¹H NMR do principais produtos obtidos em 45 min comparado com espectro de ¹H NMR de DET padrão.

Os sinais de hidrogênio de anéis aromáticos de DET e BHET estavam muito próximos para serem identificados separadamente. O sinal que aparece em $\delta = 4,9$ ppm (indicado como 6) foi atribuído aos 4 hidrogênios referentes aos grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de dímeros e o sinal de baixa intensidade em $\delta = 2,1$ ppm, presente em ambos os espectros, é devido a resíduo de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) presente no solvente deuterado $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$. As análises de ^1H NMR mostram que há muito mais resíduos, como oligômeros (dímeros, etc), MHET e BHET na amostra relativa aos produtos obtidos do experimento 1 em comparação com amostra obtida do experimento 8. Este resultado baseia-se no decréscimo dos sinais H5 e H6 no espectro apresentado na Figura 2.8b. Este resultado corresponde ao que foi discutido na análise dos espectros FTIR (Figura 2.7). Na Figura 2.8c são mostrados o espectro ^1H NMR dos produtos obtidos no experimento 8 e o espectro de ^1H NMR do DET padrão, para comparação. Pode ser visto que os dois espectros são muito semelhantes, mas alguns sinais que aparecem em ($\delta = 3,9$ ppm e $\delta = 4,9$ ppm) no espectro de ^1H NMR dos produtos do experimento 8 não aparecem no espectro de ^1H NMR de DET padrão, indicando que produtos hidroxilados tais como BHET e MHET estavam presentes no material obtido no experimento 8, mesmo após a separação por precipitação em água. Este resultado confirma o que foi discutido na análise dos espectros FTIR (Figura 2.7).

2.3.5.4. Análises térmicas por TGA/DSC

Os resultados das análises por termogravimetria (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do PET (matéria prima) e do principal produto de despolimerização do PET a partir do experimento 8 (DET) são mostrados nas Figuras 2.9a e 2.9b, respectivamente, em conjunto com as curvas de TGA do DET padrão. A curva de TGA do PET (matéria prima) mostrou uma significativa perda de massa em 397 °C que foi atribuída à decomposição térmica deste material (Khupse & Kumar,

2010). A curva de TGA do produto principal obtido da despolimerização ocorrida no experimento 8, ou seja, do DET, exibiu processo de perda de massa que se iniciou em 119 °C. Isso deve ser característico da volatilização do material em função da baixa massa molar, ou seja da elevada pressão de vapor do monômero, cuja curva de TGA mostrou ser muito semelhante à curva de TGA do DET padrão.

A curva de DSC do PET (matéria prima) apresentou um pico endotérmico em aproximadamente 250 °C, relacionado à fusão do PET (Ghaemy & Mossaddegh, 2005), e um pico exotérmico centrado em cerca de 132 °C atribuído à cristalização do PET. A intensidade do pico atribuído à cristalização é sensível ao envelhecimento (McGonigle et al., 1999), e à história térmica (Dong, Zhao, Li, Gu, Zhao & Fan, 2002) da amostra de PET. A curva de DSC dos produtos obtidos no experimento 8 (DET, principal produto) exhibe apenas um evento endotérmico que foi atribuído ao processo de fusão. Comparando-se as curvas de DSC e TGA do produto obtido a partir do experimento 8 com as curvas de DSC e TGA do DET padrão, pode ser inferido que as propriedades térmicas do produto obtido no experimento 8 são bastante semelhantes às do DET padrão. Algumas poucas diferenças nas curvas de DSC e TGA foram atribuídas às pequenas quantidades de BHET e de MHET que podem estar presentes na amostra.

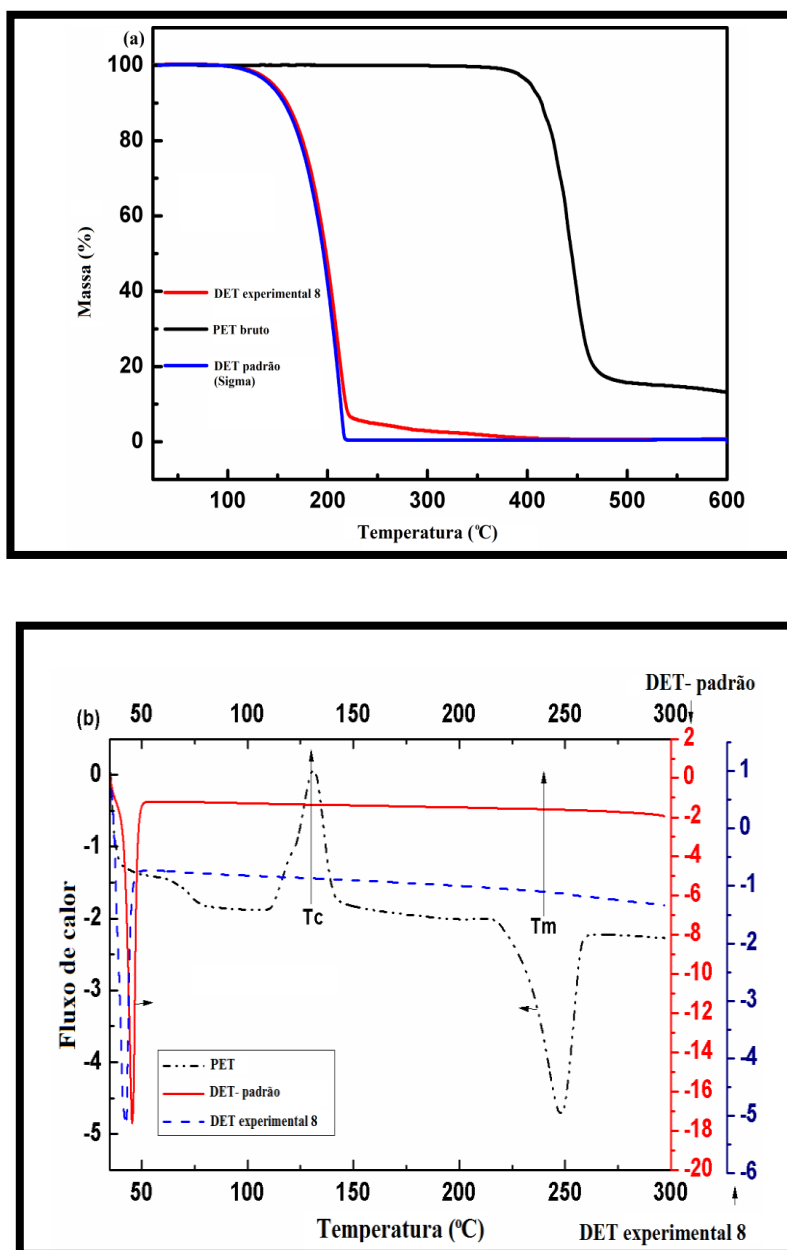


Figura 2.9. Curvas de TGA (a) e de DSC (b): do PET (matéria prima), do DET (como principal produto obtido no experimento 8), e do DET padrão.

2.3.5.5. Caracterização de Morfologia (SEM)

Na Figura 2.10 são mostradas micrografias de SEM do DET obtido a partir do experimento 8 (Figura 2.10a-b) e do DET padrão (Figura 2.10c). Na Figura 2.10a é mostrado claramente que o DET obtido no experimento 8 apresenta-se mais fragmentado, suas partículas possuem formato de haste e a imagem ampliada apresentada na Figura 2.10b indica que tal produto tem morfologia irregular com

estrutura porosa, quando comparada com a superfície lisa do PET (Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009). Assim, a morfologia do produto a partir do experimento 8 é completamente diferente da do PET (Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009), o que reforça a hipótese de que o processo de despolimerização em EtOHsc na presença de LI seja dependente dos aspectos da superfície. A morfologia do DET padrão (Figura 2.10c) é diferente daquelas apresentadas nas Figuras 2.10a-b, mas a morfologia também é irregular com dobraduras e estrutura porosa como observado para a superfície do DET obtido no experimento 8.

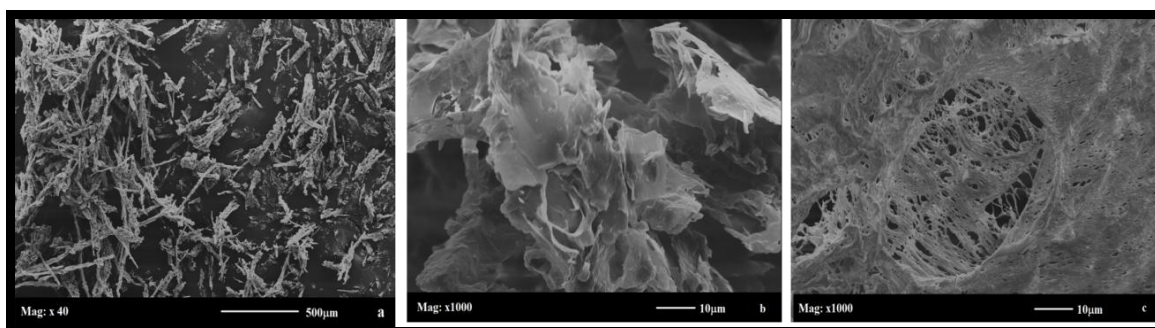


Figura 2.10. Imagens de SEM de: DET a partir do experimento 8 (a,b) e DET padrão (c).

2.3.6. Líquido Iônico Ácido [HMim][HSO₄] como catalisador na reação de despolimerização de PET em EtOHsc

As reações discutidas até este ponto foram realizadas utilizando [Bmim][BF₄] como catalisador, no qual o rendimento foi de 98% em relação a quantidade de monômero DET formado. Nesta parte foi investigada a aplicação do LI ácido [HMim][HSO₄] como catalisador na reação de despolimerização de PET em EtOHsc, onde foi obtido um rendimento de 96% relacionada a quantidade de monômero DET formado em um experimento feito usando as condições do experimento 8, Tabela 2.2. O cromatograma (HPLC) dos produtos da despolimerização de PET a partir deste experimento 8 ($M_{PET} = 1,5$ g; $t = 45$ min; $V_{LIs} = 0.350$ mL, catalisada pelo líquido iônico [HMim][HSO₄]) mostra o pico do produto principal (DET) no tempo de retenção

em ~7 min, Figura 2.11. Os espectros de ¹H NMR do DET padrão e do produto obtido pela despolimerização (Figura 2.12) são bastante semelhantes, mas o sinal que aparece em 4,9 ppm (numerado como 6) no espectro de ¹H NMR dos produtos obtidos em tempo de reação de 45 min não aparece no espectro de ¹H NMR de DET padrão, indicando que os produtos hidroxilados tais como BHET, MHET e oligômeros ainda estão presentes entre os produtos obtidos, mesmo após a separação por precipitação em água. Dados da literatura relatam que uma mudança, na estrutura do cátion ou ânion pode apresentar impactos significantes nas características de uma família de líquidos iônicos, por exemplo [Bmim][BF₄] e [Hmim][BF₄] diferenciam apenas pela cadeia alquílica do cátion, no entanto [Bmim][BF₄] é solúvel em água enquanto [Hmim][BF₄] é insolúvel (Domanska, 2009). Os LIs [HMim][HSO₄] e [Bmim][BF₄] proporcionam diferentes meios reacionais para reação de despolimerização de PET mesmo em quantidades pequenas (0,8 % em massa), característica de catalisadores. Na presença de [HMim][HSO₄] foi obtido um meio ácido de pH = 1,5 e na presença de [Bmim][BF₄] um meio neutro de pH = 7,0. No entanto, a aplicação individual desses dois LIs na reação de despolimerização de PET em EtOHsc não difere, de forma significativa, no rendimento em relação a quantidade formada de DET, sendo 96 e 98%, respectivamente, para [HMim][HSO₄] e [Bmim][BF₄]. Isto indica que o uso de [HMim][HSO₄] ou de [Bmim][BF₄] aumenta de forma semelhante a velocidade de reação nesse sistema, ou seja, ambos LIs podem ser usados para catalisar a despolimerização do PET em EtOHsc. Investigações sobre as propriedades de solvente de líquidos iônicos com relevância para catálise são necessárias para o entendimento da ação catalítica e para o desenvolvimento de metodologias alternativas neste campo. É importante enfatizar que a metodologia utilizada neste trabalho preenche os requisitos de sustentabilidade no sentido de desenvolver sistemas catalíticos de fácil separação dos

produtos e reutilização de catalisador, junto com a alta reatividade e seletividade.

De fato, a habilidade dos líquidos iônicos em se ajustar ao meio reacional, ou seja, o fato de que sua miscibilidade pode ser controlada alterando a sua composição química permitindo, assim, um controle do sistema, bem como a otimização das condições da reação, são aspectos importantes e decisivos na aplicação de LI como catalisadores. Suas fascinantes propriedades como, por exemplo, ser quimicamente inertes, com a observada estabilidade em condições de alta temperatura e pressão (como nas condições necessárias para se obter o EtOHsc) são importantes para a aplicação como catalisadores.

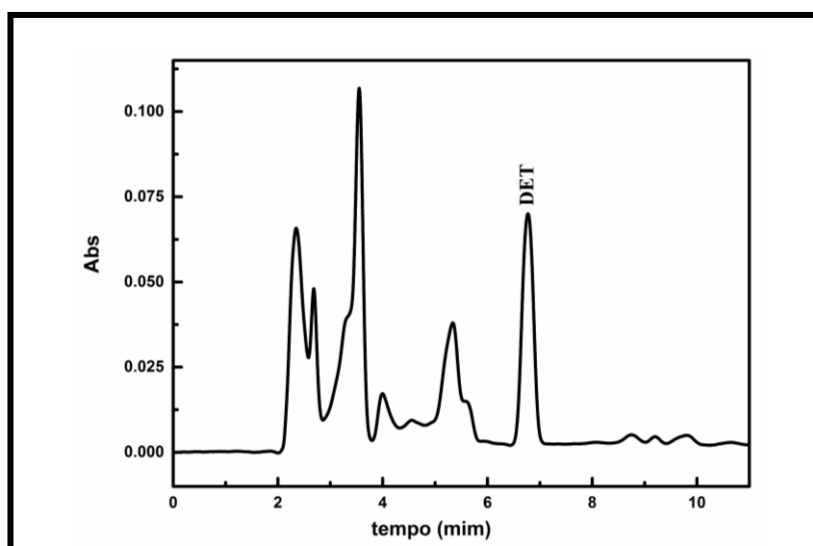


Figura 2.11. Cromatograma de HPLC dos produtos obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico após 45 min (exp. 8), usando [HMim][HSO₄] como catalisador.

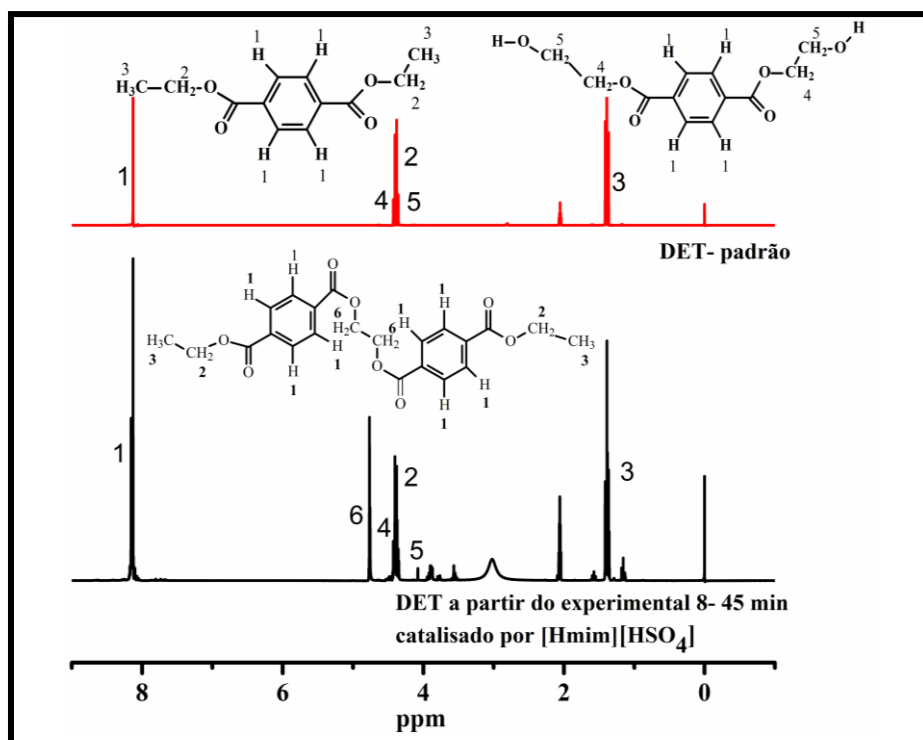


Figura 2.12. Espectros de ¹H NMR em (acetona-D₆, 300 MHz) dos principais obtidos durante despolimerização de PET com etanol supercrítico após 45 min (exp. 8), usando [HMim][HSO₄] como catalisador produtos obtidos juntamente com espectro de ¹H NMR de DET- padrão.

Além disso, a fácil separação do LI dos produtos da reação e o seu reuso, os tornam de fundamental importância e particularmente atrativos para catálise. Desta forma, ao escolher um adequado LI, altos rendimentos para a despolimerização do PET em EtOHsc podem ser alcançados, e uma quantidade reduzida de resíduos são produzidos na reação. Isto são requisitos para desenvolvimento de processos com sustentabilidade, dentro da “química verde”.

2.3.1. Reciclagem do LI [HMim][HSO₄]

Foi realizada a reciclagem do LI [HMim][HSO₄] a partir da reação de despolimerização de PET em EtOHsc. A caracterização do [HMim][HSO₄] recuperado a partir dos produtos obtidos no experimento 8 (Tabela 2.2) foi feita por meio do espectro de ¹H NMR apresentado na Figura 2.13. Comparando o espectro de ¹H NMR

do LI recuperado com espectro do LI [HMim][HSO₄] padrão, foi verificado que não houve mudanças na estrutura do [HMim][HSO₄] quando exposto ao etanol em condições supercríticas. Isto indica que líquido iônico permanece estável, ou seja, não reage nem se decompõe durante a reação.

Alguns sinais adicionais presentes no espectro obtido do LI após sua exposição às condições supercríticas podem ser observados e estão relacionados com as novas interações entre o LI e o solvente etanol. A interação [HMim][BF₄] foi confirmada pelo espectro de massa [Anexo III] e o pico que aparece em $\delta = 3,6$ ppm, indicado pela seta, é referente a resíduos de etileno glicol.

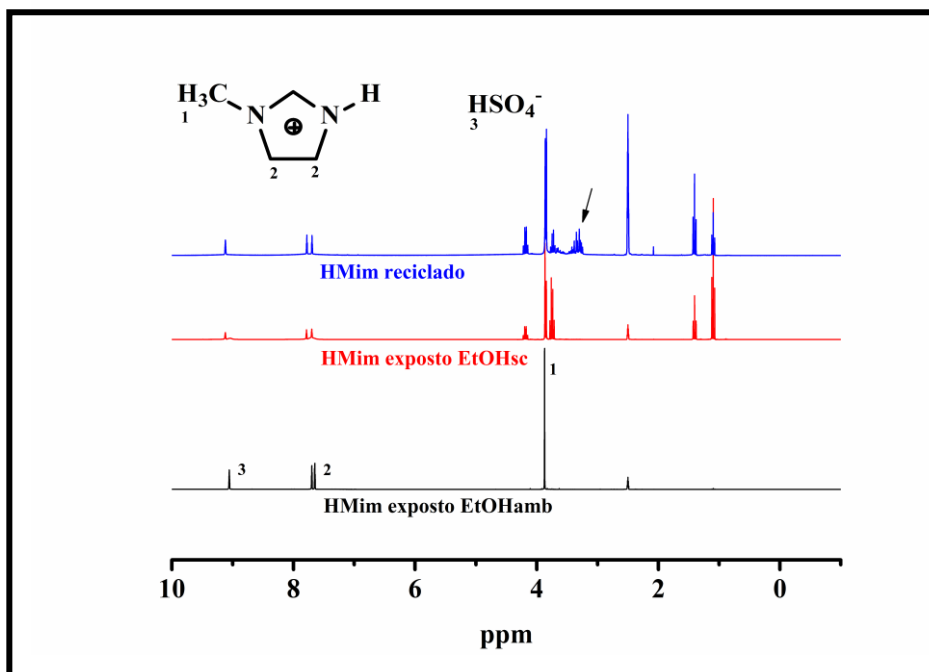


Figura 2.13. Espectros de ¹H NMR em (acetona-D₆, 300 MHz) de: (a) [HMim][HSO₄] padrão e após (60 mim) ser exposto EtOHsc (T= 528,15 K e P= 11,65 MPa); (b) [HMim][HSO₄] recuperado após reação de despolimerização em EtOHsc.

2.4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta a partir da combinação de líquido iônico com etanol supercrítico é inovadora e eficiente para a reciclagem do PET. A reação de despolimerização de PET teve como produto majoritário o tereftalato de dietila (DET), principalmente no tempo de reação de 45 min. Em comparação com os resultados obtidos para despolimerização do PET em EtOHsc na ausência de líquido iônico, a presença de LIs [Bmim][BF₄] ou de [HMim][HSO₄] fornece um caminho alternativo para a reação, possibilitando uma reação mais rápida e com rendimento na formação de DET de quase 100% em relação à massa esperada caso ocorresse completa despolimerização do PET formando apenas esse produto. Portanto, a combinação de líquido iônico e etanol supercrítico representa uma estratégia extremamente promissora e sustentável para a despolimerização do PET. Mais estudos utilizando este sistema, assim como da reutilização de [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄], a compreensão dos efeitos da presença de corantes e da água no mecanismo e no rendimento da reação são importantes e serão descritos nos próximo capítulo desta Tese. No entanto, pode-se inferir já neste capítulo que a nova proposta metodológica de reciclagem química de PET apresenta potencial para aplicação, tendo em vista sua necessidade para o desenvolvimento em escala industrial.

CAPÍTULO 3: Investigação do efeito da água e de corantes na despolimerização do poli(tereftalato de etileno) (PET) catalisada por [Bmim][BF₄] em etanol supercrítico

RESUMO

A reciclagem de PET via reação de etanólise supercrítica é um método usual para obter monômeros de PET, por exemplo, o tereftalato de dietila (ou DET). No capítulo anterior desta Tese foi mostrado que o uso do líquido iônico [Bmim][BF₄] como catalisador em EtOHsc proporciona vantagens distintas para esta reação. Contudo, a presença de água e corantes (provenientes da formulação de garrafas PET) pode afetar a reação e minimizar, ou mesmo anular, estas vantagens. Neste Capítulo 3 são descritos os estudos realizados sobre os efeitos da água e dos corantes em tal reação. O conjunto experimental mostrou que um rendimento de 98% em relação à formação de DET é obtido quando etanol anidro é empregado, porém este decresce para 30% quando diferentes quantidades de água são adicionadas ao meio reacional. Além disso, o rendimento de DET também diminui para 66% e 21% quando 2-amino-antraquinona e fitalocianina de zinco (corantes verdes e azuis) estão presentes no meio reacional, mesmo anidro. Em ambos os casos, foi sugerido que a água e os corantes causam efeito de envenenamento na ação do catalisador. Estes dados e informações contribuem para entender o efeito catalítico de LIs na etanólise em ambiente supercrítico (EtOHsc) e podem ajudar outros autores a expandir e aprimorar este promissor sistema reacional.

Palavras-chaves: poli(tereftalato de etileno); despolimerização; etanol supercrítico, líquidos iônicos; tereftalato de dietila.

3.1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico, que tem sido considerado um dos polímeros mais versáteis em uso hoje em dia. Esta afirmação é feita devido às suas interessantes e desejáveis propriedades, tais como uma excelente tensão e força de impacto, resistência química, transparência e estabilidade química apropriada. (Karayannidis, Nikolaidis, Sideridou, Bikiaris & Achilias, 2006). Adicionalmente, o PET pode exibir estruturas amorfas e cristalinas cujas quantidades relativas dependem das condições e do tipo de processamento empregadas. Assim, o segmento industrial tira vantagem das propriedades do PET para produzir fibras de poliéster, garrafas de refrigerante entre outras aplicações (Imran, Kim, Han, Cho & Kim, 2010b). No entanto, ano a ano a quantidade de produtos fabricados baseados em PET tem crescido e, como consequência direta, também a quantidade de resíduos. Deste modo, a preocupação ambiental tem crescido em nossa sociedade, que tenta encontrar métodos razoáveis para evitar a poluição por resíduos plásticos e repensar o consumo de produtos oriundos desses materiais. Diante desta problemática, a reciclagem aparece como um método mais promissor para controlar a poluição por resíduos plásticos. Muitos métodos de reciclagem têm sido desenvolvidos e dentre esses, as tecnologias de fluídos supercríticos são consideradas potencialmente atrativas por serem ambientalmente favoráveis (Aggarwal, Lancaster, Sethi & Welton, 2002; Zhang, Xu, Zhang, Yang, Du & Liu, 2004). Fluídos supercríticos tem sido focados em despolimerização de plásticos utilizando solvente, ou misturas de solventes, em condição crítica. Acima do ponto crítico, o fluído supercrítico tem densidade análoga à de um líquido e também alta energia cinética que é análoga à um gás. Assim, é esperado que a taxa de reação em SFC seja maior do que sob condições normais (Zhang, Xu, Zhang, Yang, Du & Liu, 2004).

Como já mencionado nos capítulos anteriores, o PET é um polímero sintético que pode ser despolimerizado em seus monômeros originais por meio de uma reação em etanol supercrítico ou etanólise. Em geral, o tereftalato de dietila (DET) é o monômero obtido majoritariamente. No entanto, esta reação ocorre vagarosamente e pode formar subprodutos (baixo rendimento) (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006). Uma forma de minimizar estas desvantagens é usar o líquido iônico [Bmim][BF₄], como catalisador para diminuir o tempo reacional e aumentar o rendimento em monômeros (Nunes et al., 2014). Líquidos iônicos (LIs) são considerados como solventes verdes e tem atraído grande interesse em pesquisas devido a suas características únicas, tais como vantagens de otimização de características dos compostos através da seleção da combinação entre cátions e ânions, estabilidade térmica, não volatilidade, estabilidade eletroquímica, e baixo índice de inflamabilidade. Na última década, LIs tem sido amplamente utilizados na extração, catálise, eletroquímica (Galinski, Lewandowski & Stepniak, 2006), síntese orgânica (Hagiwara, Sugawara, Isobe, Hoshi & Suzuki, 2004), e processamento de polímeros (Wang, Li, Liu, Zhang & Zhang, 2009b). Apesar desta larga faixa de aplicações, moléculas de água podem afetar o uso dos LIs em muitos cenários químicos. Alguns trabalhos mostram que a adição de pequenas quantidades de água em LIs, mudaram suas propriedades devido a sua interação com essas moléculas (Cammarata, Kazarian, Salter & Welton, 2001; Kazarian, Briscoe & Welton, 2000). Moléculas de água podem, individualmente ou não, participar em etapas de reações elementares como reagentes ou como solvente. Exemplos reportados na literatura incluem hidrólises, hidratação, troca de hidrogênio, e oxidação química por radical livre (Katritzky, Allin & Siskin, 1996; Siskin & Katritzky, 1991, 2000). Outro potencial contaminante de LIs são os corantes. Corantes são compostos aromáticos contendo grupos cromóforos, que possuem elétrons deslocalizados, sistemas com duplas ligações

conjugadas, e auxocromos, que contêm elétrons substituintes que causam ou intensificam a cor do cromóforo (Safavi, Abdollahi, Maleki & Zeinali, 2008). Eles são usados em larga escala em indústrias de tecido, papel, plásticos, couros, cosméticos, polímeros, borrachas, era até pouco tempo utilizados em fotografias (Oxspring, McMullan, Smyth & Marchant, 1996), entre outros. As ftalocianinas pertencem a uma das mais importantes classes de corantes, e são conhecidas há mais de 70 anos e tem sido extensivamente usadas como corantes em polímeros. (Akdemir, Gumrukcuoglu & Agar, 2005; Kalkan & Bayir, 2006; Kulac, Bulut, Altindal, Ozkaya, Salih & Bekaroglu, 2007). Diferentes corantes são adicionados à formulação de garrafas PET e sua presença pode afetar a reação de despolimerização catalisada por LIs. Levando em conta todas essas considerações, o principal objetivo deste trabalho é investigar os efeitos da água e dos corantes na reação de despolimerização do PET, catalisada pelo [Bmim][BF₄] em etanol supercrítico.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes

PET (moído e úmido), incolor e coloridos (verde e azul) obtido de resíduos de garrafas de refrigerantes (*pellets*, maior dimensão média cerca de um milímetro) fornecidos pela empresa PlasPET Reciclagens Ltda (Maringá-PR) foi lavado e seco em estufa a 100 °C até peso constante. A massa molar viscosimétrica (M_v) do PET incolor foi de 54,600 g.mol⁻¹, determinada usando o método proposto por Viana et. al. (Viana, Riul, Carvalho, Rubira & Muniz, 2011). A viscosidade intrínseca da solução de PET em fenol e 1,2-diclorobenzeno (1:1 m/m) foi medida usando um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde (modelo Cannon J666) a 25 °C.

Etanol anidro (pureza 99,5 GL, Nuclear, Diadema - SP, Brasil), tereftalato de dietila (DET), utilizado como padrão, foi adquirido da Sigma-Aldrich (New Jersey,

EUA). Os reagentes utilizados para a síntese de [Bmim][BF₄] estão descritos no Capítulo 2 desta Tese, na seção 2.2.1.

3.2.2. Síntese de 1-n-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [Bmim][BF₄]

O [Bmim][BF₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont et al. (J. Dupont, 2002, 2004). [Anexo 1(a)].

3.2.3 Equipamentos e Procedimentos

Os produtos obtidos da reação de despolimerização com EtOH_{sc} foram analisados usando as técnicas de HPLC, de ¹H NMR de TGA/DSC, como descrito nos Capítulos 2.

3.2.4. Despolimerização do PET em EtOH_{sc} catalisada por [Bmim][BF₄]

O processo foi realizado de acordo com a metodologia descrita na referência (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006), no Capítulo 2 desta Tese, seção 2.2.7 utilizando o mesmo aparato. Para a realização dos experimentos, massa conhecida de PET, volume conhecido de [Bmim][BF₄] e volume de 60 mL de etanol anidro foram colocados no reator a temperatura ambiente. A primeira reação foi realizada nas seguintes condições: 1,5 g de PET em 60 mL de etanol anidro e 0,35 µL de [Bmim][BF₄]. O tempo reacional foi fixado em 45 min (Nunes et al., 2014).

Para investigar o efeito da água no processo de despolimerização, foram utilizadas três razões diferentes de etanol/água (% v/v): 1/99, 2/98 e 4/96, usando PET incolor. Adicionalmente, foi avaliado o efeito dos corantes verde e azul (presentes na formulação nas garrafas PET) no processo de despolimerização. Neste caso, foi usado etanol anidro como solvente. Para todos os experimentos, o reator supercrítico e seu conteúdo foram aquecidos (8 °C min⁻¹) até 255 °C.

A pressão do reator foi atingida com a quantidade inicial de solução no recipiente (massa de PET e etanol) e mantendo o reator hermeticamente fechado, como descrito no Capítulo 2, seção 2.2.7.

Tabela 3.1. Efeito da água e corantes (presente em garrafas PET) na reação de despolimerização de PET por EtOHsc.

Etapa experimental	Etanol/água (v/v-%)	Tipo de PET
Exp1	100/0	Incolor
Exp2	99/1	incolor
Exp3	98/2	incolor
Exp4	96/4	incolor
Exp5	100/0	verde
Exp6	100/0	azul

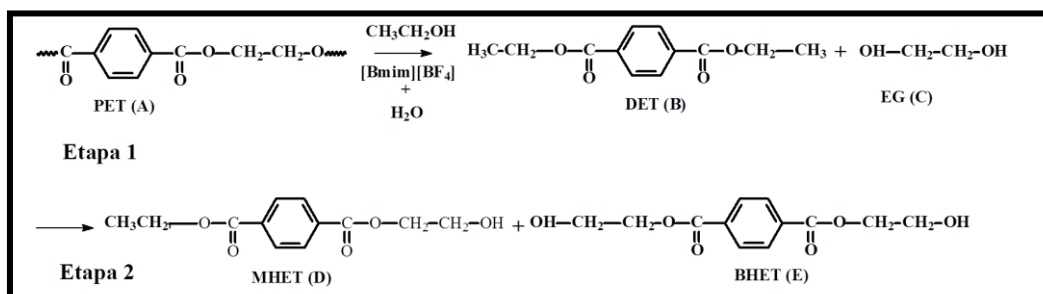
Condição experimental: pressão 11,65 MPa; temperatura 528,15 K; massa de PET 1,5 g; quantidade de [Bmim][BF₄] 350 mg; tempo de reação 45 min (Nunes et al., 2014).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Efeito da água

A água é uma substância química que, quando presente em um sistema reacional, pode apresentar comportamentos diferentes, ou seja, pode ser tanto um meio de solvatação inerte (atuar apenas como solvente) ou atuar como um reagente ativo. Dados experimentais sugerem que de acordo com interações específicas da água (soluto-solvente, solvente-solvente assim como solvatação dos reagentes) alguns efeitos na cinética de reação são observados a altas temperaturas. Nas condições experimentais utilizadas nesta Tese, foi observado que a presença da água teve efeito significativo nos resultados. Em condições anidras o rendimento de DET foi 98% (% massa) (Nunes et al., 2014) enquanto que as reações realizadas na presença da água apresentaram rendimentos ≤ 30 %. A presença da água apresentou um forte efeito negativo no processo de despolimerização de PET em EtOHsc catalisado por [Bmim][BF₄]. Isso se deve ao fato de que na presença de pequenas quantidades de água há decréscimo considerável na viscosidade dos LIs hidrofílicos e também dos hidrofóbicos (Khupse & Kumar, 2010). Alguns trabalhos relatam que a velocidade de reação é maior para LIs de

alta viscosidade do que para os LI de baixa viscosidade (Aggarwal, Lancaster, Sethi & Welton, 2002). Ou seja, a elevada viscosidade do líquido iônico favorece o desenvolvimento da reação. Takahashi et al. relatam que a adição de água no LI rompe as interações eletrostáticas presentes entre os contraíons do LI e proporciona interações entre moléculas de água e os contraíons BF₄⁻, tais interações que permanecem estáveis mesmo sob vácuo a 60 °C, por 24 h (Takahashi, Shirai & Fuji, 2012). Os produtos obtidos a partir da reação de despolimerização do PET em EtOHsc na presença de água foram principalmente o tereftalato de dietila (DET), etileno glicol (EG) e tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), como ilustrado no Esquema 3.1. Adicionalmente, subprodutos como tereftalato de mono-hidroxietila (MHET), dímeros e oligômeros também podem ser obtidos. Castro et al. relatam que altas quantidades de água favorecem a formação de subprodutos que contém grupamento hidroxila [•]OH, tais como BHET e MHET (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006).



Esquema 3.1. Esquema ilustrativo da despolimerização em EtOHsc [(A) PET- bruto, (B) DET, (C) EG, (D) MHET e (E) BHET].

3.3.1.1. Análises por HPLC

Na Figura 3.1 são mostrados os cromatogramas obtidos por meio de HPLC para os produtos provenientes das reações cujas condições são descritas na Tabela 3.1. Como foi observado na Figura 3.1, os picos característicos atribuídos ao BHET, MHET e DET são observados nos tempos de retenção de 2.0 a 2.5 min; 5.5 a 6.0 min; e 6.9 a 7.4 min (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) nos cromatogramas dos produtos obtidos

dos experimentos realizados na presença de água (experimentos 2, 3 e 4, Tabela 3.1). Adicionalmente, o pico atribuído ao MHET não aparece no cromatograma dos produtos do experimento 1. Contudo, o pico correspondente ao BHET aparece com baixa intensidade. Diferentemente, nos cromatogramas obtidos para os produtos de outros experimentos a intensidade do pico do MHET aumenta quando água está presente no sistema reacional. Portanto, pode ser claramente observado que a presença da água favorece a formação de MHET e BHET e afeta negativamente a formação do monômero DET.

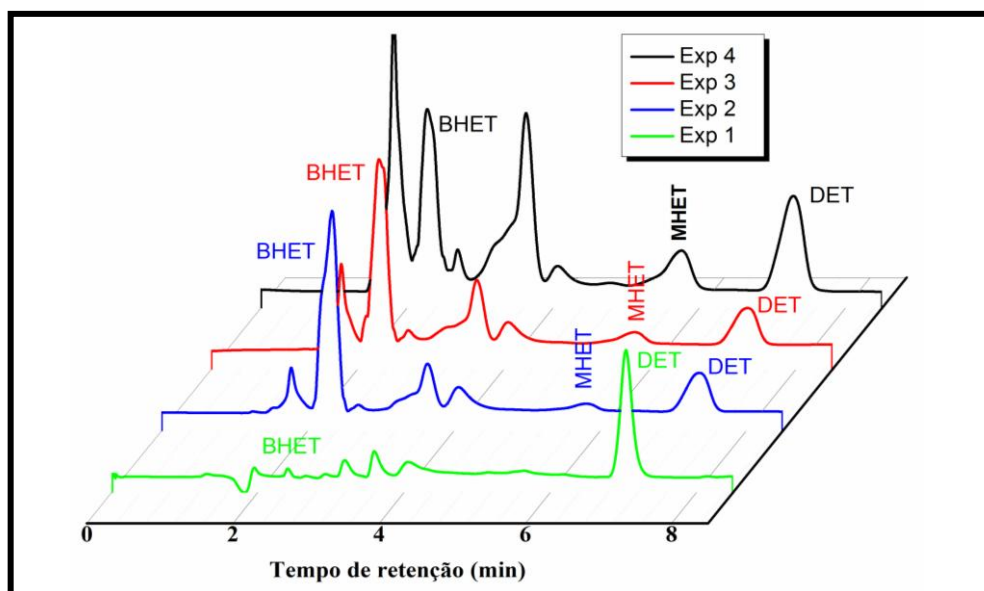


Figura 3.1. Cromatogramas de HPLC obtidos a partir dos produtos de exp1, exp2, exp3 e exp4.

O monômero DET é o principal produto obtido na reação de despolimerização de PET em EtOHsc, se catalisada por LI, na ausência de água e quando o tempo de reação é próximo de 45 min. Uma análise quantitativa foi realizada a partir dos cromatogramas obtidos por HPLC para os produtos de cada corrida cujas condições experimentais são descritas na Tabela 3.1. Assim a percentagem de DET obtido em cada corrida foi plotada em função da percentagem de água e de etanol presente no sistema reacional, Figura 3.2.

De acordo com os dados apresentados na Figura 3.2 foi possível verificar que a água tem um efeito significativo baixando o rendimento da reação em termos de formação de DET. Mesmo quando a despolimerização de PET é realizada na presença de pequenas quantidades de água (Tabela 3.1, exp 2, por exemplo), verificou-se que o rendimento de DET decresceu para 30% enquanto a reação realizada na presença de etanol anidro (exp 1) é de 98%. Este abrupto decréscimo pode ser relacionado à interação entre as moléculas de água e de líquido iônico.

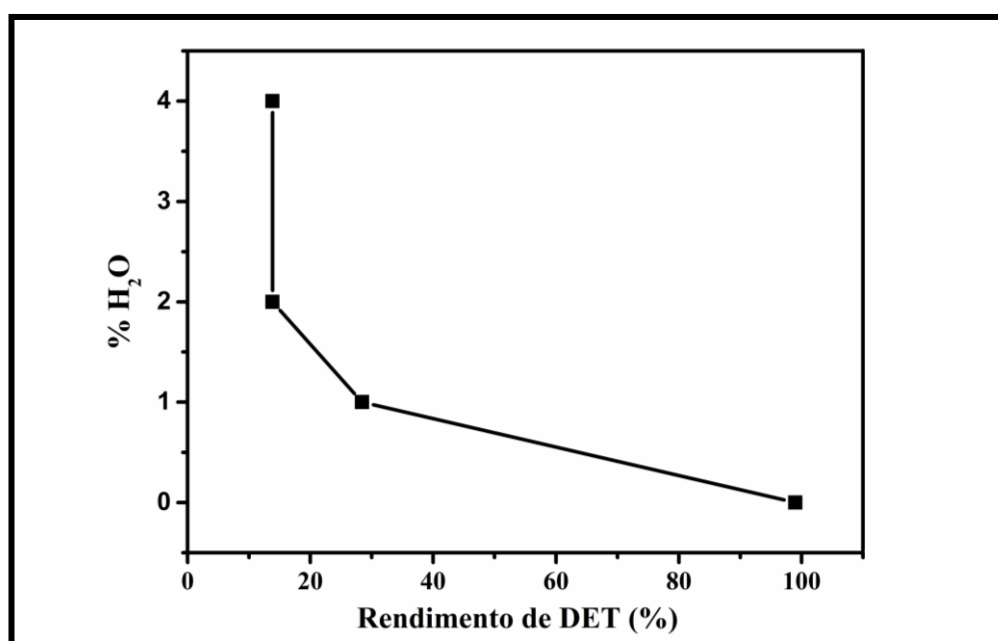


Figura 3.2. Porcentagem de DET em função da porcentagem de água e etanol.

O ânion [BF₄⁻] pode interagir com moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio como demonstrado por Cammarata et al. (Cammarata, Kazarian, Salter & Welton, 2001). Além disso, vários trabalhos relatam que as moléculas de água possuem habilidade de interagir com os dois íons dos LI (Takahashi, Shirai & Fuji, 2012). De acordo com estes trabalhos, os cátions e ânions dos LIs apresentam um papel significativo na formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água, no entanto os ânions participam predominantemente. Outro efeito que deve ser considerado neste

sistema é a hidratação do [Bmim][BF₄] pelas moléculas de água como se formassem uma camada de blindagem que afetam suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, limitam suas propriedades catalíticas (Liu, Zhao, Zhang, Wang & Yu, 2006). Quando grandes quantidades de água estão presentes no sistema reacional, ambos os efeitos descritos anteriormente tornam-se mais pronunciados e o rendimento de DET decresce consideravelmente como mostrado na Figura 3.2.

3.3.1.2. Análises por ¹H NMR

Na Figura 3.3 são mostrados os espectros de ¹H NMR obtidos a partir dos produtos do exp1 ao exp4 (Tabela 3.2). Comparando-se os espectros foi possível observar que diferentemente do espectro de ¹H NMR dos produtos do exp. 1, todos os outros mostram um sinal em 3,8 ppm (indicado como 5), que foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila do MHET. Este composto se refere ao mesmo composto observado em tempos de retenção de 5,5 a 6,0 min assim como pode ser visto na Figura 3.1. Adicionalmente, pode ser inferido que o sinal observado em 3,8 ppm aumenta de intensidade em função do aumento da quantidade de água presente na reação de despolimerização do PET. Uma análise nesta mesma direção foi feita a partir dos cromatogramas obtidos pelo experimento (Figura 3.1), ou seja, os espectros de ¹H NMR confirmam os dados obtidos por HPLC.

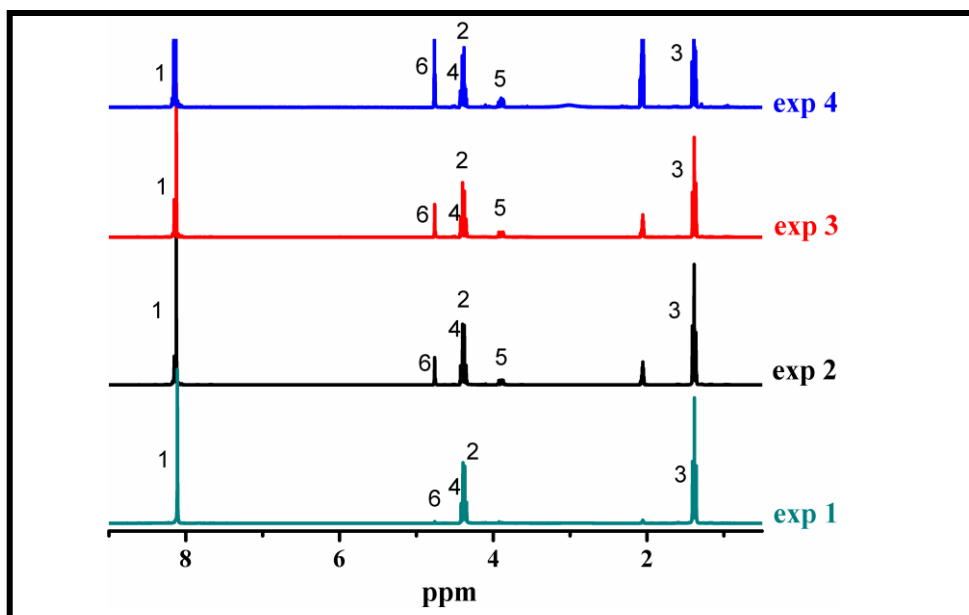


Figura 3.3. Espectro de ¹H NMR a partir dos produtos de exp1, exp2, exp3, e exp4 (acetona-D₆, 300 MHz).

3.3.1.3. Caracterização pela técnica FTIR:

Espectros FTIR dos produtos obtidos da despolimerização e do PET original foram obtidos e são mostrados na Figura 3.4. Os espectros FTIR dos produtos obtidos do exp1 ao exp4 mostraram bandas intensas referentes à vibração de grupamentos hidroxila (-OH) na região de 3300 a 3550 cm⁻¹ devido à presença de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As bandas em 1403 cm⁻¹ são referentes à vibração de estiramento do anel benzênico. Duas bandas observadas em 1712 e 1270 cm⁻¹ indicam a presença de ligações C=O e C=C, respectivamente. Todos os espectros obtidos a partir das análises de FTIR dos produtos do exp1 até o exp4 apresentaram estas bandas, no entanto elas apresentaram variação na intensidade que depende da quantidade de água (1, 2 ou 4 %) presente no sistema reacional. Por exemplo, o exp1 mostrou claramente uma banda que representa grupos OH. Isto indica a presença de produtos hidroxilados, possivelmente o monômero BHET, mesmo que em baixa quantidade. Assim, como determinado por análise quantitativa em HPLC, o produto do exp1 foi composto por 98% de DET (Nunes et al., 2014). Outro aspecto relevante na

análise dos espectros de FTIR é a presença de uma banda de absorção intensa em 720 cm⁻¹ no espectro do PET. Esta banda representa os grupos CH₂ (indicativo de cadeias longas) (Donald L. Pavia, 2010). A presença desta banda foi também observada nos espectros dos exp1 a exp4 (veja Figura 3.4). A intensidade desta banda aumenta em função da quantidade de água presente no sistema reacional. Tal comportamento pode ser atribuído à despolimerização parcial do PET no sistema reacional é dependente da água presente no sistema. Em geral, moléculas de PET são mais fracionadas quando a quantidade de água no sistema reacional é pequena. Como consequência, a reação de despolimerização do PET na presença de água não é tão eficiente e pode ser denotada como parcial. Esta inferência faz sentido quando o espectro FTIR do PET original e os espectros FTIR dos produtos do exp4 são comparados. Note que o espectro para os produtos do exp4, que foi realizado com a maior quantidade de água, apresenta mais bandas características ao PET do que os espectros dos produtos dos outros experimentos. Portanto, o produto do exp4 é composto por uma quantidade considerável de PET não despolimerizado ou despolimerizado apenas parcialmente. Tais inferências são corroboradas por dados de HPLC (Fig, 3.1) e de ¹H NMR (Fig. 3.3).

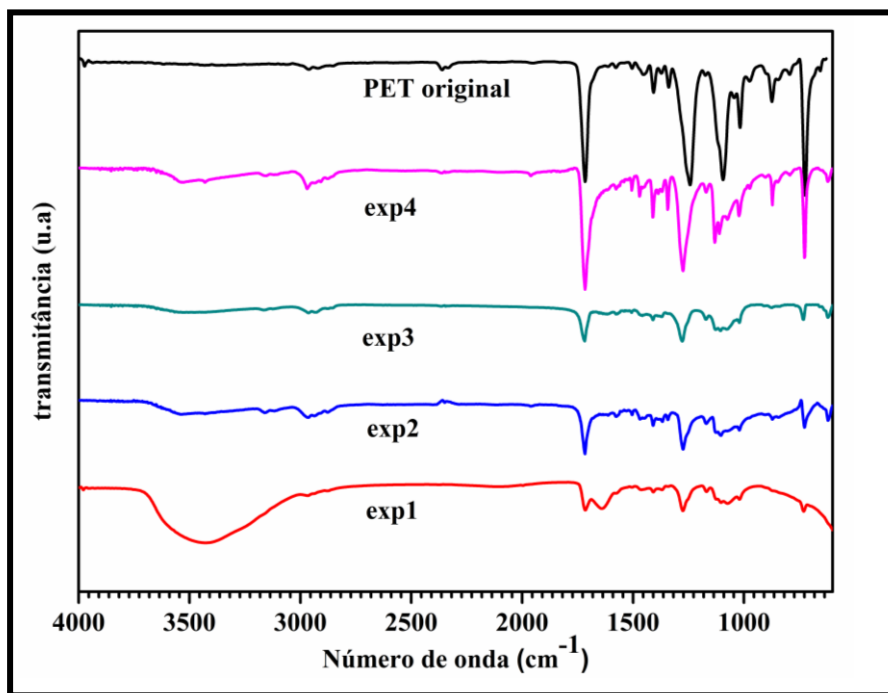


Figura 3.4. Espectros FTIR de PET e dos produtos obtidos a partir dos exp1, exp2, exp3, e exp4 (Tabela 3.1).

3.3.1.5. Análises térmicas por TGA/DSC

As análises por termogravimetria (TGA)/(DTG) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do PET e dos principais produtos dos exp2 ao exp4 (Tabela 3.1) são apresentadas na Figura 3.5(a, b) e Figura 3.6. Análises similares foram realizadas com o DET padrão, com o objetivo de comparar os resultados e para ajudar na discussão. O termograma de PET exibiu uma perda significativa de massa (30%) entre 400-420 °C, que é atribuída a decomposição térmica (Khupse & Kumar, 2010). As curvas de TGA dos produtos obtidos a partir do exp2 (1% H₂O), exp3 (2% H₂O), e exp4 (4% H₂O) quando comparadas com a curva de TGA de DET padrão mostraram ser claramente diferentes. As curvas de TGA/DTG (primeira derivada) dos produtos obtidos do exp2 e exp3 mostram que o primeiro evento de perda de massa se inicia em 200-220 °C. Este evento foi atribuído à decomposição térmica da fração de BHET (Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009). O segundo evento de perda de massa situa-se em torno de 400–420 °C, sendo devido à decomposição térmica do PET produzido pela polimerização

térmica durante o processo de análise termogravimétrica (Chen, 2003). Na curva de TGA dos produtos do exp4 o primeiro vento de perda de massa se iniciou em 200-220 °C e foi atribuído à decomposição térmica da fração de BHET. O segundo evento de perda de massa se iniciou em torno de 250-270 °C e foi atribuído à decomposição térmica de dímeros; O terceiro evento de perda de massa situa-se em 320-330 °C e foi atribuído à decomposição térmica de oligômeros (Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009). Estas diferenças foram atribuídas ao fato de que quando há presença de água no processo de despolimerização do PET, a reação ocorre somente parcialmente e contribui para a formação de mais subprodutos tais como MHET, BHET, dímeros e oligômeros e, obviamente, diminui a quantidade formada de DET na amostra.

Na Figura 3.6 pode ser claramente observado que a curva de DSC do PET apresenta um pico endotérmico em 235 °C que é atribuído à fusão da amostra (Ghaemy & Mossaddegh, 2005), e um pico exotérmico em 132 °C que é atribuído à sua cristalização. A intensidade deste último pico é sensível ao envelhecimento (McGonigle et al., 1999) e à história térmica da amostra de PET (Dong, Zhao, Li, Gu, Zhao & Fan, 2002). As curvas de DSC dos produtos obtidos a partir dos experimentos exp2, exp3 e exp4 foram comparadas com a curva de DSC de DET padrão, e mostraram ser claramente diferentes. Por exemplo, a curva de DSC dos produtos obtidos no exp4 apresenta um pico endotérmico largo, centrado em 240 °C, o qual pode ser relacionado à presença de mistura de oligômeros. Este perfil térmico não se assemelha ao perfil observado para o DET padrão. Por outro lado, tal pico endotérmico largo não foi observado nas curvas de DSC dos produtos obtidos dos exp2 e exp3, que mostraram mais similaridade à curva de DSC do DET padrão. Conforme discutido anteriormente, a presença da água no sistema reacional não prioriza a formação de DET. Ao contrário disso, outros sub-produtos hidroxilados são obtidos da despolimerização do PET por

EtOHsc quando há a presença de água. As análises térmicas confirmam os dados observados por outras técnicas.

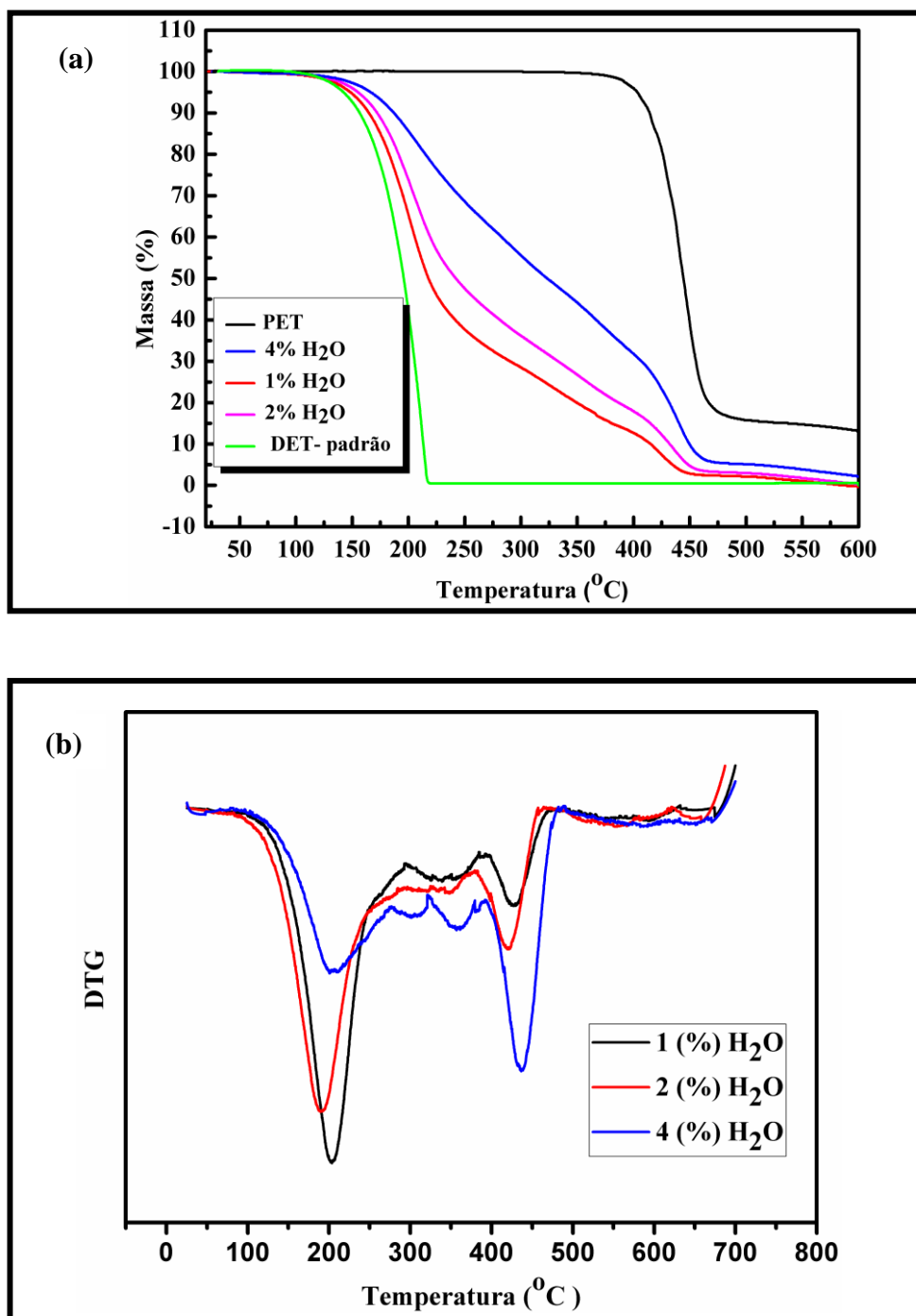


Figura 3.5. Curvas de TGA (a), DTG (b) e do PET (matéria - prima), e dos produtos de exp2 até exp4e DET padrão.

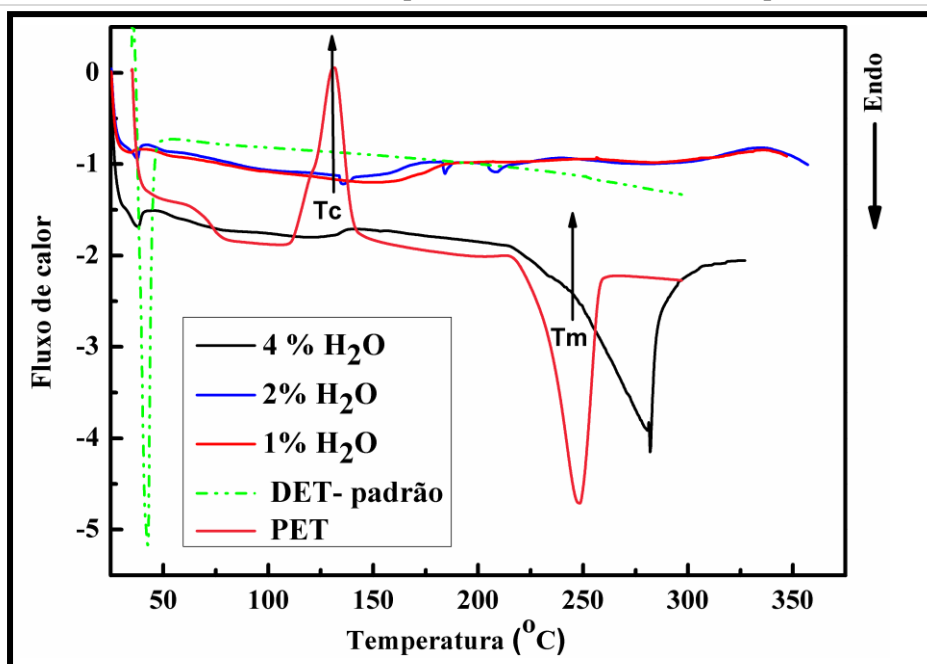


Figura 3.6. Curvas de DSC e do PET (matéria - prima), e dos produtos de exp2 até exp4 e DET padrão.

3.3.2 Efeitos do corante

Além da água, corantes usados na formulação das garrafas PET podem também afetar a despolimerização do PET em EtOHsc. Embora o comportamento de agregação de alguns líquidos iônicos tenha sido reportado previamente, para um melhor conhecimento ainda há pouca informação sobre o estudo da interação de LIs e seus agregados com corantes. Esta falta de informações, unida às potenciais aplicações dos LIs, levou-nos a investigar as interações de um LI imidazólio com dois tipos de corantes incorporados na formulação de garrafas PET, cujos resíduos foram usados na reação de despolimerização. Por esta razão, para investigar o efeito do corante neste trabalho foram realizadas reações de despolimerização em EtOHsc utilizando amostras de garrafas PET coloridas, na presença do líquido iônico [Bmim][BF₄] e comparadas com os resultados obtidos para PET de garrafas incolores. As condições experimentais para cada reação estão descritas na Tabela 3.1 (exp5 e exp6).

3.3.2.1. Análises por HPLC

Na Figura 3.7 são mostrados os cromatogramas de HPLC obtidos a partir dos produtos dos experimentos exp1, exp5 e exp6 (Tabela 3.1). Os cromatogramas obtidos para os produtos das reações de despolimerização realizadas com PET coloridos (exp5 e exp6) apresentaram algumas diferenças. O cromatograma mostra que o material obtido no exp5 possui mais DET em sua composição do que aquele obtido no exp6 (as diluições para se obter os cromatogramas foram iguais nos dois casos). Isto demonstra que tal reação é fortemente influenciada pelo tipo de corante que é incorporado na matriz polimérica (*bulk*) do PET, alterando significativamente o rendimento do produto principal (DET). É digno dizer que o PET azul possui ftalocianina de zinco como corante enquanto que o PET verde possui 2-aminoantraquinona (Li Zaijun, 2011; Odabas, Altindal & Bulut, 2011).

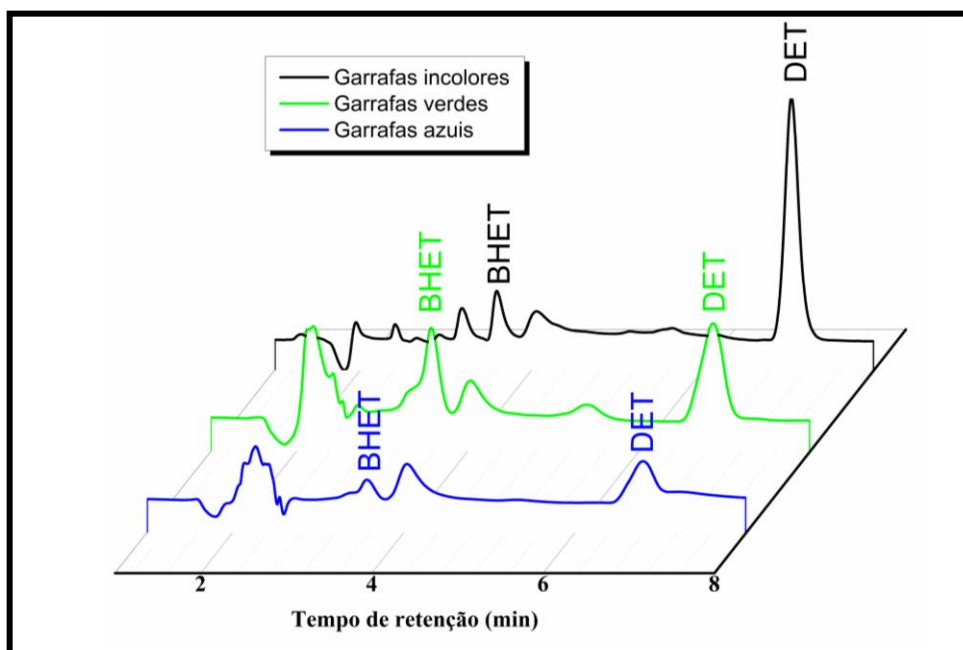


Figura 3.7. Cromatogramas de HPLC dos produtos obtidos a partir de diferentes tipos de PET (garrafa azul, verde e incolor).

Os rendimentos em termos de formação de DET (%) obtidos nos exp1 (PET incolor), exp5 (PET azul) e exp6 (PET verde) são apresentados na Figura 3.8. Pode ser observado claramente que ocorre um decréscimo considerável na quantidade de monômero DET formada, quando PET colorido (azul ou verde) é despolimerizado na presença do [Bmim][BF₄]. Para o exp1 o rendimento (em relação à formação de DET) foi de 98% enquanto que para os exp5 e exp6 os rendimentos foram 21% e 66%, respectivamente. A partir destes dados, pode ser inferido que a presença dos corantes na formulação das garrafas PET tem um efeito negativo na reação de despolimerização em meio de EtOHsc catalisada por [Bmim][BF₄]. Castro et al. demonstraram que muito mais DET é obtido quando é utilizado o PET verde ao invés do PET incolor (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006). Estes resultados indicam que o corante verde incorporado a formulação do PET favorece a formação do DET na reação de despolimerização por EtOHsc, mas quando na ausência do [Bmim][BF₄]. Uma hipótese para explicar os diferentes resultados obtidos aqui pode ser construída por conta da possível interação entre os corantes e o catalisador, o líquido iônico [Bmim][BF₄]. Segundo a literatura, uma das possibilidades para essas interações é a formação de um par iônico entre a parcela catiônica do LI e os corantes aniônicos (Safavi, Abdollahi, Maleki & Zeinali, 2008). Assim, a presença de corante no meio reacional favorece a interação entre o líquido iônico [Bmim][BF₄] e o corante, inibindo a atuação catalítica do LI na reação de despolimerização de PET EtOHsc. Isto resulta em um menor rendimento de DET no tempo de 45 min de reação podendo, então, inferir que LI apresenta sensibilidade catalítica em relação à presença de corante e ao tipo de corante presente no PET a ser despolimerizado. Na presença de corantes a atividade catalítica do LI diminui consideravelmente.

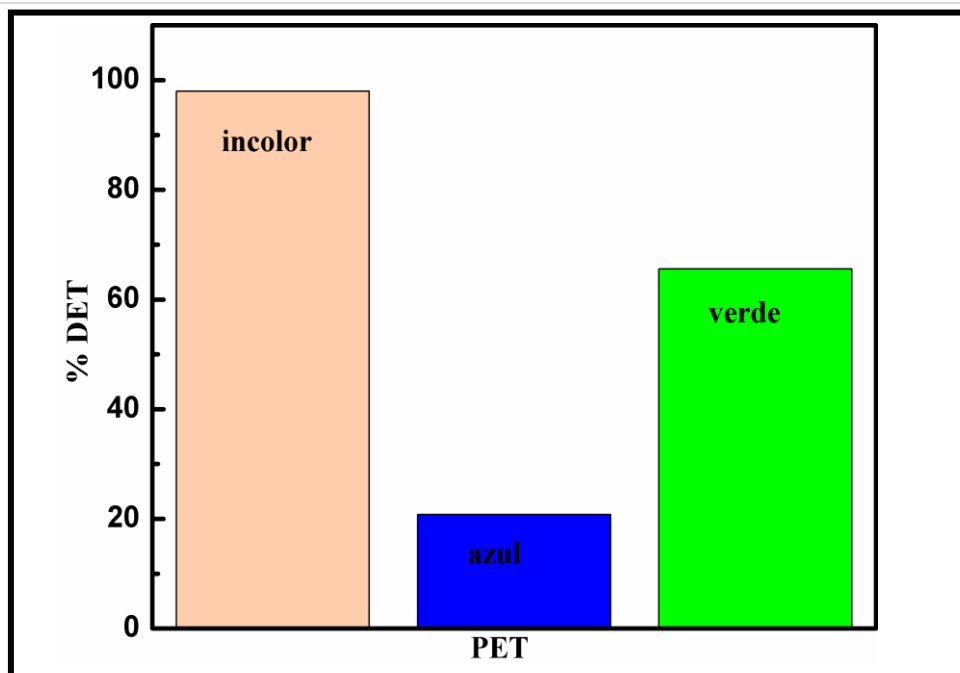
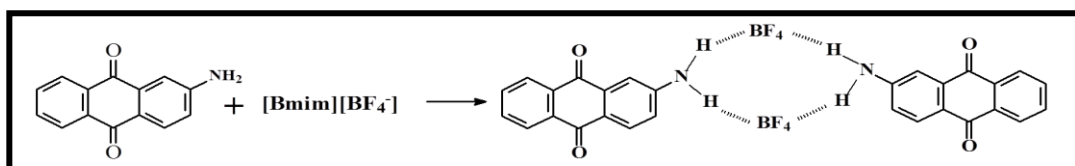


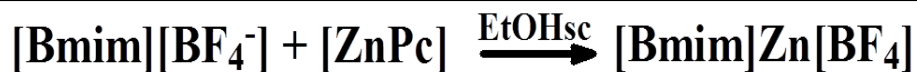
Figura 3.8. Efeito do corante no rendimento da reação de despolimerização de PET em ETOHsc catalisada pelo [Bmim][BF₄].

Dados da literatura sobre o comportamento associativo entre líquidos iônicos e corantes, afirmam que isto é amplamente dependente da porção aniônica do líquido iônico (Domanska, 2009). O corante baseado em 2-aminoantraquinona (verde) é capaz de interagir por ligações de hidrogênio com [Bmim][BF₄]. Tal interação ocorre entre os grupamentos amino (-NH₂) da 2-aminoantraquinona e os íons BF₄⁻, como ilustrado no Esquema 3.2. Este cenário limita o efeito catalítico do [Bmim][BF₄] e por esta razão menos DET é obtido na reação de despolimerização de PET colorido em EtOHsc catalisada por LI.



Esquema 3.2. Esquema ilustrativo para interação entre o corante 2-amino-antraquinona e [Bmim][BF₄].

No caso do PET azul, o corante incorporado à matriz polimérica pertence a classe das metalo-ftalocianinas (Odabas, Altindal & Bulut, 2011). Em nosso laboratório a coloração usada no PET azul foi caracterizada como ftalocianina de zinco (ZnPc) por espectrometria de absorção atômica (FAAS). Levando em conta que o líquido iônico pode interagir com metais resultando em complexos (Li Zaijun, 2011), um experimento simples foi desenvolvido para investigar a interação entre ZnPc e [Bmim][BF₄]. A técnica de UV-Vis foi usada para caracterizar ZnPc em três casos diferentes: (i) ZnPc bruto; (ii) ZnPc pré-tratado em EtOHsc (528,15 K e 11,65 MPa) por 45 min e (iii) ZnPc pré-tratado em EtOHsc (528,15 K e 11,65 MPa) na presença de [Bmim][BF₄]. O espectro de UV-Vis obtido em cada caso está disposto na Figura 3.9. Assim, foi possível observar que a ZnPc (bruto) apresentou uma banda de absorção característica, atribuída ao zinco, num comprimento de onda (λ) igual a 665 nm e absorvância de 0,04. O espectro do ZnPc pre-tratado em EtOHsc apresentou absorvância igual a 0,015 no mesmo comprimento de onda. Estes dados mostram que há redução na absorvância da banda característica do ZnPc depois de ter sido exposto ao EtOHsc (veja na Figura 3.9). Por fim, o espectro de UV-Vis do ZnPc tratado em EtOHsc na presença de [Bmim][BF₄] não exibiu a banda de absorção em 665 nm. Estes dados podem indicar que o íon zinco interage com [Bmim][BF₄], devido ao arranjo do ânion BF₄⁻, que promove uma transição do tipo metal (Zn) e ligante (LI), $M \rightarrow L$ formando um complexo [Bmim]Zn[BF₄] como ilustrado no Esquema 3.3. Assim, a formação deste complexo altera as interações entre os contra-íons do LI e conseqüentemente diminui sua eficiência catalítica. Além disso, o complexo [Bmim]Zn[BF₄] possui maior estabilidade do que as ligações de hidrogênio formadas entre o BF₄⁻ e 2-aminoantraquinona (corante verde) (de los Rios et al., 2012). Como consequência, um menor rendimento em DET é observado quando o PET azul é despolimerizado.



Esquema 3.3. Esquema ilustrativo para formação do complexo [Bmim]Zn[BF₄].

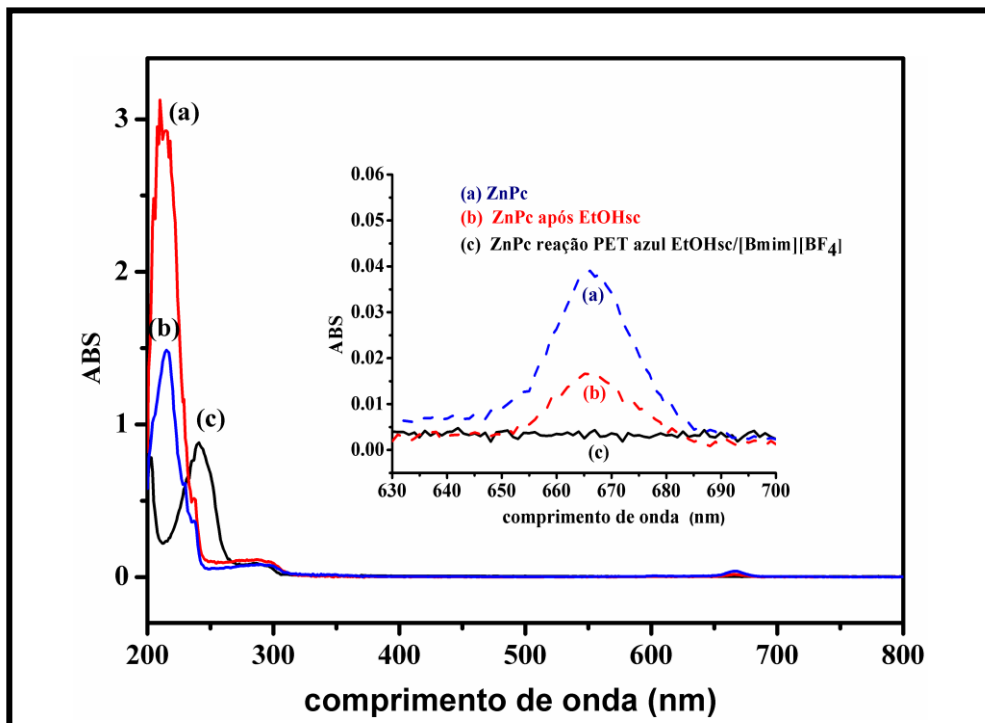


Figura 3.9. Espectros de UV-Vis de: (a) ZnPc-bruto, (b) ZnPc pré-tratada in EtOHsc, e (c) ZnPc a partir da reação em EtOHsc na presença de [Bmim][BF₄] (concentração de ZnPc em cada caso 1.978 mg mL⁻¹).

3.4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas as influências da água e dos corantes (usados para produzir garrafas PET) na despolimerização do PET em etanol supercrítico (EtOHsc), reação catalisada pelo LI [Bmim][BF₄]. Para isto, a reação de despolimerização de PET foi realizada na presença de quantidades conhecidas de água, na condição anidra e na presença do corante. Para a caracterização física e química dos produtos da reação, e do produto principal, DET, foram usadas as técnicas FTIR, ¹H NMR, HPLC, UV-Vis. O rendimento da reação foi de 98% (em peso, relativo à

quantidade formada de DET) quando se usou PET incolor e a razão etanol/água 100/0 (condição anidra), mas decresceu para 30% na presença de água na razão etanol/água 99/1 e para cerca de 10% nas razões 98/2 e 96/4. Foi verificado que o rendimento também decresceu para 66% quando foram utilizadas amostras de garrafas de PET verde e para 28% quando utilizadas amostras de garrafas de PET azuis, mesmo na condição anidra. Isso significa que o LI [Bmim][BF₄] apresentou seletividade catalítica na reação de despolimerização em relação a presença e ao tipo de corante utilizado para a produção de garrafas PET. Foi constatado que há inibição do efeito catalítico do LI [Bmim][BF₄] na despolimerização do PET em etanol supercrítico quando na presença de água e dos corantes verde e azul (usados na produção de garrafas PET). Atuando, os corantes e moléculas de água, como venenos catalíticos em relação ao [Bmim][BF₄]. É esperado que o presente estudo contribua em abrir uma nova janela para expandir ainda mais e melhorar as aplicações dos LI baseados do íon imidazólio como catalisadores na reação de despolimerização de PET em EtOHsc.

CAPÍTULO 4: Efeito do sal tetrafluoroborato tetrametilamônio [TMA][BF₄] na despolimerização do PET em etanol supercrítico

RESUMO:

Neste capítulo é apresentado o estudo da influência do sal tetrafluoroborato tetrametilamônio ([TMA][BF₄]) na despolimerização poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo em etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados no mesmo reator desenvolvido por nosso grupo de pesquisa, como já descrito nos Capítulos 2 e 3 desta Tese, usando 1.5 g de PET moído, 60 mL etanol anidro, 0.3 g de sal [TMA][BF₄] e 45 min de reação (na condição de 528,15 K e 11,65 MPa). Os produtos da reação foram caracterizados por HPLC, ¹H NMR, TGA, DSC. Foram avaliadas a presença de interferentes como água e corantes 2-amino-antraquinona e ftalocianina de zinco (corantes, verdes e azuis), provenientes de garrafas PET coloridas. Foi verificado que o principal produto da reação é o tereftalato de dietila (DET) com rendimento de 75%. Quando a água está presente o rendimento decresce para menos de 1.5 %. A presença de corantes não afeta a despolimerização de PET. Estes dados e informações contribuem para entender o efeito da ação do sal ([TMA][BF₄]) via etanólise em etanol supercrítico (EtOHsc) no intuito de aprimorar e expandir este sistema reacional.

Palavras chaves: poli(tereftalato etileno), despolimerização, etanol supercrítico, sal catiônico, tereftalato de dietila.

4.1. INTRODUÇÃO:

Atualmente, o interesse em resolver o problema dos resíduos poliméricos especialmente na fase de pós-consumo é uma questão importante com base na proteção global do meio ambiente, como já mencionado. A solução principal para esta problemática pode ser a despolimerização de resíduos de plástico em monômeros (Ikeda, Huang & Oku, 2003).

Assim, diante desse cenário a reciclagem de materiais poliméricos é uma das questões mais importantes, para conservação do meio ambiente e recursos de carbono particularmente em conjunto com a proteção dos recursos não renováveis, como os petrolíferos. Para reciclagem de materiais poliméricos existem duas categorias, ou seja, reciclagem pelo método físico (reprocessamento) e reciclagem química (obtenção de monômeros). O primeiro parece mais fácil de conduzir, pois tratamentos físicos tais como o processamento térmico e de pulverização são necessários para reutilizar os materiais recuperados. No entanto, muitos materiais poliméricos que são utilizados em nossa vida são compósitos e frequentemente compostos de estruturas de rede. Portanto, o método de reciclagem física desses materiais poliméricos não são tão fácil. O desempenho dos materiais recuperados é, muitas vezes, pior do que o observado para os materiais virgens. Por outro lado, os métodos de reciclagem de monômeros químicos apresentam a vantagem de converterem o polímero em monômeros que ao serem repolimerizados produzem materiais poliméricos comparáveis aos originais. Sendo assim, métodos eficientes de despolimerização para recuperar monômeros através de processos de baixa energia vêm sendo estabelecidos (Huang, Ikeda & Oku, 2002). Atualmente, os métodos químicos incluem principalmente a metanólise, hidrólise, glicólise e etanólise (Wang, Yao, Tang, Lu, Zhang & Zhang, 2012).

A reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) (PET) começou na década de 1950, aproximadamente na mesma época em que o PET começou a ser fabricado em escala comercial (Karayannidis, Achilias, Sideridou & Bikiaris, 2005). PET é um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados em indústria têxtil e para uma variedade de outras aplicações (embalagens, revestimentos decorativos, capacitores, fita magnética, etc), devido às suas excelentes propriedades (Paszun & Spychaj, 1997). Mas até o momento, polímero industrialmente reciclado via despolimerização tem sido limitado, cuja principal razão se deve ao elevado custo, às severas condições de reação, as baixas taxas de reação e dificuldades na separação do produto e do catalisador (Wang, Yao, Tang, Lu, Zhang & Zhang, 2012). Portanto, o desenvolvimento de novas metodologias de condições de reação que proporcionam o aumento da velocidade de reação, que seja de acordo com os princípios da química verde, eficiente, de baixo custo e utilizando catalisadores facilmente separáveis, são processos fundamentais e desejáveis. Neste sentido, novas tecnologias e aprimoramentos das já existentes têm sido propostos. Fluidos supercríticos tem despertado grande interesse na reciclagem química por ser uma tecnologia que não agride o meio ambiente, ser sustentável e, por isso, considerada ambientalmente correta (Shibata, Masuda, Yosomiya & Ling-Hui, 2000; Zhang, Xu, Zhang, Yang, Du & Liu, 2004). Assim, o desenvolvimento em catálise é constantemente relatado, tentando encontrar novos catalisadores, novas reações catalíticas e metodologias alternativas que se adaptem aos requisitos econômicos em desenvolver sistemas catalíticos de fácil separação dos produtos e reutilização de catalisador, junto com a alta reatividade e seletividade.

Nunes et. al relataram a combinação de etanol supercrítico e líquido iônico [Bmim][BF₄] como catalisador para despolimerização de poli(tereftalato de etileno) PET, no qual foi possível obter um rendimento de 98% do monômero tereftalato de

dietila (DET) e uma redução de tempo de reação de 6h para 45 minutos (Nunes et al., 2014), como descrito no Capítulo 2 desta Tese. Dados a partir da literatura têm relatado o uso de sais tetrassubstituídos de amônio como catalisadores ambientalmente corretos na reciclagem química de polímeros. Ikeda et.al. relataram o uso do sal hidróxido de tetrametilamônio ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) como uma base catalítica na despolimerização de borracha de silicone, vulcanizada a alta temperatura, na recuperação de monômeros e cargas presentes no polímero original (Ikeda, Huang & Oku, 2003). Huang et.al., demonstraram que o sal hidróxido de tetrametilamônio ([TMAH]) foi termicamente tratado para ser reutilizado sem purificações, e os materiais obtidos foram facilmente purificados para ser novamente reutilizados. Assim pode ser inferido que o [TMA][BF₄] tem potencial para ser utilizado como um catalisador para reação de despolimerização de PET (Huang, Ikeda & Oku, 2002).

Assim, mediante o exposto, neste capítulo da Tese o objetivo foi utilizar, simultaneamente, a tecnologia de fluídos supercrítico (etanol supercrítico) e pequena quantidade do sal quaternário tetrafluoroborato tetrametilamônio [TMA][BF₄] para aumentar a velocidade e, possivelmente, o rendimento das reações de despolimerização do poli(tereftalato de etileno) (PET), como um sistema ambientalmente amigável, para transformar efetivamente resíduos em produtos químicos úteis.

4.2. EXPERIMENTAL:

4.2.1 Reagentes

Etanol anidro (pureza 99,5 GL, Nuclear, Diadema - SP, Brasil); Tereftalato de dietila (DET), utilizado com padrão, foi adquirido da Sigma-Aldrich (New Jersey, EUA). Sal tetrametilamônio tetrafluoroborato [TMA][BF₄], utilizado como catalisador, foi adquirido da Sigma-Aldrich (New Jersey, EUA).

PET (moído e úmido), incolor e colorido (verde e azul) obtido a partir de resíduos de garrafas de refrigerantes, em forma de pellets (maior dimensão média cerca de um milímetro), foi fornecido pela empresa PlasPET Reciclagens empresa Ltda, Maringá, Brasil). O material foi lavado e seco em estufa a 100 °C até peso constante. As medições de viscosidade de PET incolor (da mesma fonte), a 25 °C, numa solução de 1:1 de 1,2- diclorobenzeno/fenol (m/m) para estimar a massa molar viscosimétrica de PET Mv a 54.600 g mol⁻¹ (Viana, Riul, Carvalho, Rubira & Muniz, 2011).

4.2.2. Despolimerização de PET por EtOHsc catalisado por [TMA][BF₄]

Foi investigada a reação de despolimerização do PET por etanol supercrítico (EtOHsc), usando o sal catiônico [TMA][BF₄] como catalisador. O processo foi realizado de acordo com a metodologia descrita com Castro et al (de Castro, Vidotti, Rubira & Muniz, 2006) utilizando o mesmo aparato descrito no Capítulo 2 seção 2.2.7, desta Tese.

Para realização dos experimentos, massa conhecida de PET, volume conhecido de etanol anidro e massa conhecida do sal [TMA][BF₄], foram carregados no reator a temperatura ambiente, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 4.1. O primeiro conjunto de reações foi composto pelas seguintes condições: 1,5 g de PET em 60 mL de etanol anidro sem catalisador ([TMA][BF₄]) e 1,5 g de PET em 60 mL de etanol anidro e 300 mg de [TMA][BF₄]. O tempo de reação foi fixado em 45 min (Nunes et al., 2014). Para investigar o efeito da água no processo de despolimerização, foram utilizadas três proporções diferentes de etanol/água (v/v-%): 1/99, 2/98 e 4/96, usando PET incolor. O efeito do corante (presente na formulação garrafa - PET) no processo de despolimerização foi investigado utilizando dois tipos de garrafas coloridas: azul e verde. Nesse caso, foi usado o etanol anidro.

Para todos os experimentos, o reator supercrítico e seu conteúdo foram aquecidos (a uma taxa de aquecimento de cerca de 8 °C min^{-1}) até a temperatura de 528,15 K. A pressão no interior do reator foi de 11,65 MPa e foi obtida pelo aquecimento e pelo volume alimentado no reator com o PET sólido (granulados) e etanol, e mantendo o reator hermeticamente fechado, como descrito na seção 2.2.7, Capítulo 2. Após o tempo de reação, o colar de aquecimento em torno do lado externo do reator foi removido, e o recipiente foi rapidamente arrefecido até a temperatura ambiente, utilizando grandes quantidades de água fresca. O tempo para arrefecer o sistema de reação até a temperatura ambiente (cerca de 298,15 K) foi inferior a 5 min. Assim após o término das reações uma solução heterogênea de duas fases (líquido e suspensão) foi obtida para cada experimentos, pois sal $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$ é insolúvel em etanol.

Tabela 4.1. Condições utilizadas na reação de despolimerização de PET por EtOHsc, catalisada pelo $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$.

Etapa experimental	Etanol/água (v/v-%)	Tipo de PET
exp1	100/0	incolor*
exp2	100/0	incolor
exp3	99/1	incolor
exp4	98/2	incolor
exp5	96/4	incolor
exp6	100/0	verde
exp7	100/0	azul

Condição experimental: pressão 11,65 MPa; temperatura 528,15 K; massa de PET 1,5 g; quantidade de $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$ 300 mg; tempo de reação 45 min. * sem $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$.

4.2.3. Técnicas de caracterização

Para a quantificação do DET formado e para identificação dos produtos formados em cada corrida da reação de despolimerização, foram realizadas análise por HPLC, de ^1H NMR de TGA/DSC, como descrito nos Capítulo 2.

4.2.4. Reciclagem do sal [TMA][BF₄]

O sal tetrafluoroborato tetrametilamônio [TMA][BF₄] é solúvel em água e insolúvel em etanol, assim após a reação de despolimerização de PET EtOHsc, o conteúdo insolúvel em etanol foi separado da solução por filtração a vácuo e o resíduo sólido obtido foi solubilizado em água e em seguida evaporado por aquecimento a 373,15 K, obtendo-se apenas um sal embranquecido que foi analisado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^1H NMR.

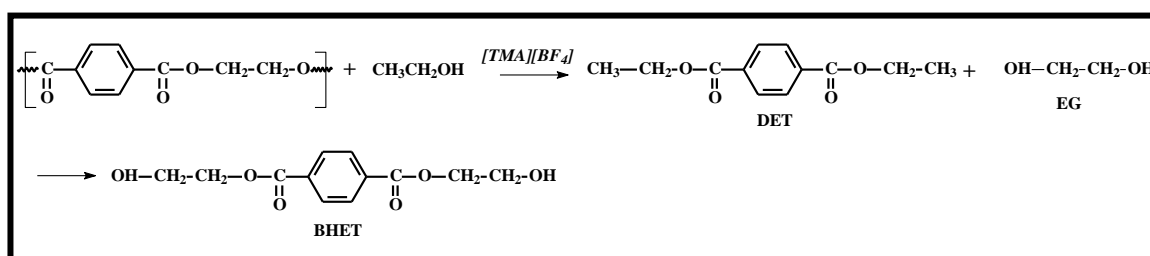
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.3.1. Efeito do sal [TMA][BF₄] na despolimerização de PET em etanol supercrítico

Vários sais tetrassubstituídos de alquil-amônio com formula geral R₄NBF₄, em que R pode variar desde grupo metila até grupo n-hexila, são comumente utilizados em eletroquímica como eletrólitos de suporte em soluções aquosas e não aquosas (Palacios, Melero, Burriel & Ferloni, 1996). No entanto, a sua atuação como catalisador em reações químicas tem sido pouco pesquisado, até momento. Assim, neste meio experimental foi observado que a presença do sal [TMA][BF₄] teve efeito significativo nos resultados. Em condições anidras o rendimento de DET foi de 74% enquanto que na ausência do sal [TMA][BF₄] apresentou um rendimento $\leq 2\%$. A presença do sal, em condição anidra, apresentou um forte efeito positivo no processo de despolimerização de PET em EtOHsc.

Os produtos obtidos a partir da reação de despolimerização do PET em EtOHsc na presença de [TMA][BF₄] foram, principalmente, o tereftalato de dietila (DET) e, o

etileno glicol (EG) e tereftalato de bis-hidroxieta (BHET), como ilustrado no esquema 4.1. Também foram obtidos outros subprodutos, como tereftalato de mono-hidroxieta (MHET), dímeros e oligômeros também podem ser obtidos. A quantidade de tereftalato de dietila formada foi determinada a partir dos cromatogramas Figura 4.1 obtidos para todos os experimentos usando o procedimento descrito no Capítulo 2. Assim pode ser inferido que a combinação de EtOHsc e [TMA][BF₄], representa uma estratégia promissora para a despolimerização de PET por EtOHsc.



Esquema 4.1. Esquema ilustrativo da reação de despolimerização de PET em EtOHsc na presença [TMA][BF₄].

4.3.2. Análises qualitativas dos produtos obtidos na reação de transesterificação

4.3.2.1 Caracterização pela técnica HPLC:

Na Figura 4.1 são apresentados os cromatogramas dos produtos da reação de despolimerização de PET em EtOHsc, sem [TMA][BF₄] (exp1) e na presença do [TMA][BF₄] (exp2). Os cromatogramas apresentam dois picos com tempos de retenção de 3,4 min e 6,6 min, os quais foram atribuídos ao DET e BHET, respectivamente. Foi verificado que na presença do [TMA][BF₄] (exp2) ocorre uma aumento no sinal em 6,8 min, atribuído ao produto DET. Assim quando [TMA][BF₄] está presente no sistema reacional ocorre o favorecimento da formação de DET em 45 min de reação.

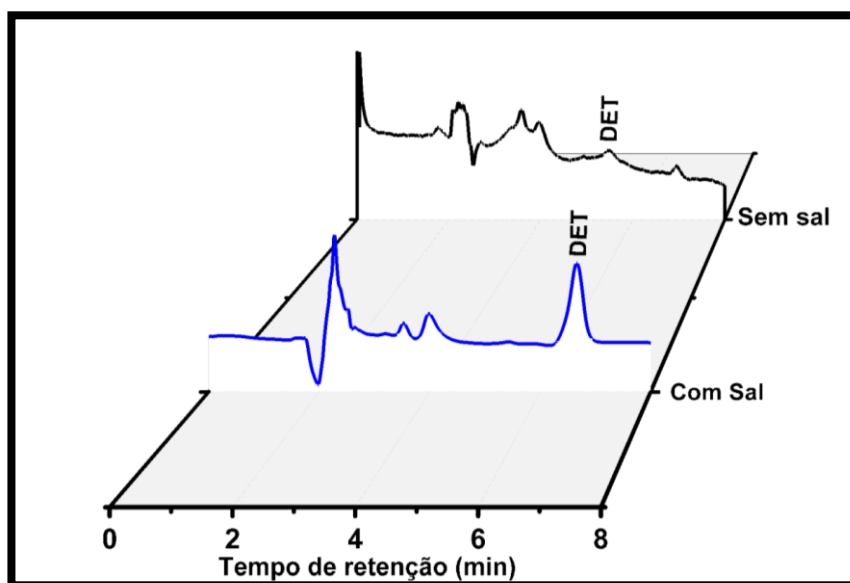


Figura 4.1. Cromatogramas, obtidos por HPLC, dos produtos obtidos após despolimerização de PET em EtOHsc, exp1 e exp2, conforme Tabela 4.1.

4.3.2.2. Caracterização pela técnica ^1H NMR:

Na Figura 4.2 é mostrado o espectro de ^1H NMR obtido para os produtos obtidos em $t = 45$ min (período de tempo, após as condições supercríticas serem atingidos, exp2). Após a reação e antes da análise ^1H NMR, a amostra foi precipitada em água e liofilizada. Para comparação é mostrado o espectro de ^1H NMR de DET padrão. Pode ser visto que os dois espectros são muito semelhantes, mas alguns sinais que aparecem no espectro de ^1H NMR dos produtos obtidos a partir do experimental (exp2, Tabela 4.1) não aparecem no espectro de ^1H NMR de DET padrão, indicando que produtos hidroxilados tais como BHET e MHET ainda estão presentes, mesmo após a separação por precipitação em água. Seis diferentes sinais foram observados no espectro de ^1H NMR da Figura 4.2 para amostra de DET obtido a partir do experimento 2. O sinal que aparece nos espectros em $\delta = 8,1$ ppm foi atribuído aos quatro átomos de hidrogênio ligados ao anel aromático, indicados com o número 1. Os sinais atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo etila do DET (indicados com os números 2 e 3, respectivamente) aparecem em $\delta = 4,3$ e $1,39$ ppm. Os dois tripletos, indicados como 4

e 5, atribuídos aos átomos de hidrogênio nos grupos de etileno de BHET, aparecem em $\delta = 3.9$ e 4.5 ppm. Sinais de hidrogênio do anel aromático do DET e BHET aparecem muito próximos um do outro e, portanto, são difíceis de serem identificados separadamente. O sinal indicado como 6 que aparece em $\delta = 4,9$ ppm foi atribuído aos grupos dimetileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ presentes na estrutura de oligômero, e o sinal fraco que aparece em $\delta = 2,1$ ppm, no espectro, é devido a resíduos de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) do solvente $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$.

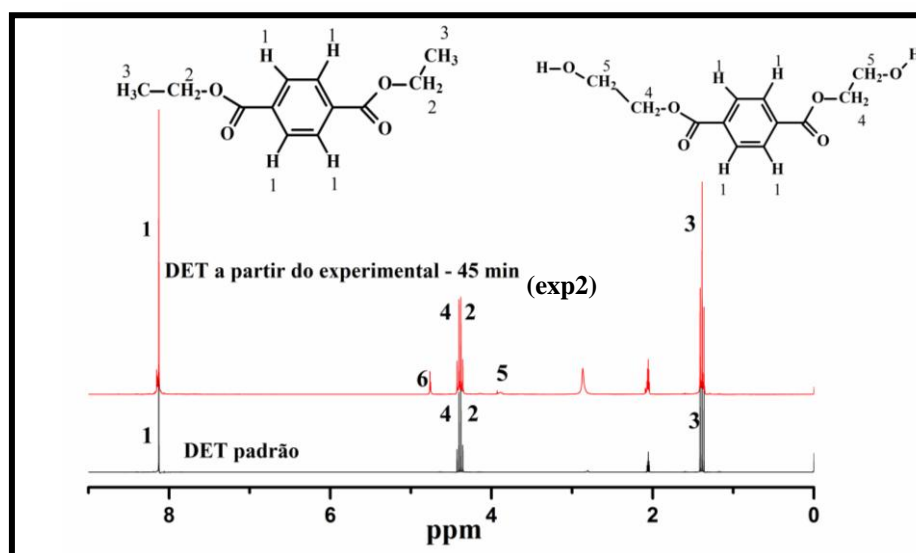


Figura 4.2. Espectros de ^1H NMR em (acetona- D_6 , 300 MHz) dos principais produtos (exp2, Tabela 4.1, a 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc catalisada pelo $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$) em comparação com espectro de ^1H NMR de DET padrão.

4.3.2.3. Análise Térmica do produto principal (DET):

As análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria de diferencial de varredura (DSC) do principal produto de despolimerização de PET são mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. A curva de TGA para os principais produtos obtidos a partir de despolimerização, exibiu evento de perda de massa que se iniciou em 119 °C, atribuído

a volatilização em função da baixa massa molar, ou seja da elevada pressão de vapor do monômero (Nunes et al., 2014). A curva de TGA mostra outro evento de perda de massa iniciando em 200-220 °C. Este fenômeno é atribuído à decomposição térmica da fração de BHET (Wang, Liu, Li, Zhang, Zhang & Zhang, 2009). Outro evento de perda de massa se dá em torno de 400 - 420 °C e foi atribuído à decomposição térmica do PET produzido pela polimerização térmica do DET ocorrida durante o processo de análise termogravimétrica (Chen, 2003).

A curva de DSC para os produtos obtidos (DET) exibe apenas uma ocorrência endotérmica que foi atribuída ao processo de fusão. Comparando-se a curva de DSC e de TGA dos produtos obtidos (DET majoritariamente) com as curvas DSC e TGA do DET padrão (relatado em nosso trabalho anterior) (Nunes et al., 2014), pode-se inferir que as propriedades térmicas dos produtos obtidos (exp2, Tabela 4.1) são bastante semelhantes à do DET padrão.

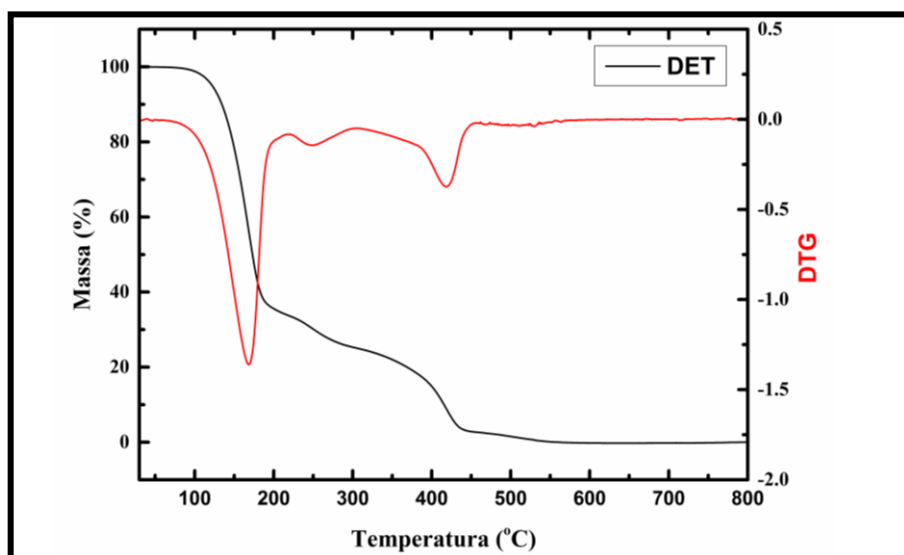


Figura 4.3. Curvas de TGA/DTG (primeira derivada) dos principais produtos obtidos durante a despolimerização de PET em EtOHsc após 45 min de reação (exp 2, Tabela 4.1).

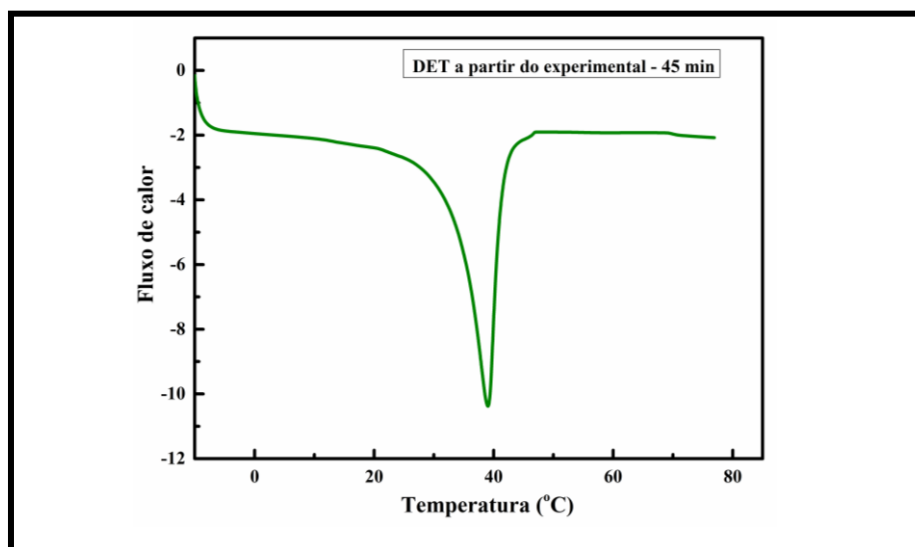


Figura 4.4. Curva de DSC do principal produto obtido (DET) durante a despolimerização de PET em EtOHsc após 45 min de reação (exp 2, Tabela 4.1).

4.3.3. Influência da água no ambiente reacional

Foi observado que a presença da água teve efeito significativo nos resultados, quando se utiliza $[TMA][BF_4]$ como catalisador. Isto corre mesmo quando pequena quantidade de água é adicionada. Vê-se, claramente, que a presença de água contribui para a formação de macropostos como oligômeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros e diminui a quantidade formada de monômeros como DET, BHET e MHET. Isso se deve ao fato de que o sal $[TMA][BF_4]$ é insolúvel em etanol e é bastante hidrocópio, ou seja, na presença de pequenas quantidades de água as interações entre sal e moléculas de água é favorecida inibindo a atuação catalítica do $[TMA][BF_4]$ no sistema reacional aqui estudado.

4.3.3.1. Análise de 1H NMR

Na Figura 4.5 são apresentados espectros de 1H NMR dos produtos obtidos na despolimerização de PET em ETOHsc catalisada pelo $[TMA][BF_4]$ nas razões etanol/água nos exp2 (100/0) e exp3 (99/1, conforme Tabela 4.1, em comparação com

DET padrão. Quando comparados os sinais que aparecem em $\delta = 4,3$ e $\delta = 1,39$ ppm, atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo etila de DET (indicados com os números 2 e 3, respectivamente), e os dois tripletos que aparecem em $\delta = 3,9$ e $\delta = 4,5$ ppm no espectro do experimental (exp2), indicados como 4 e 5 e atribuídos aos átomos de hidrogênio da hidroxila nos grupos de etileno de BHET, verificou-se nitidamente que os sinais 4 e 5 diminuíram significativamente no espectro do (exp3), enquanto o sinal que aparece em $\delta = 2,9$ ppm (indicado como 7, atribuídos a água) aumenta significativamente. Assim a presença de água mesmo em pequena quantidade afeta negativamente a reação de despolimerização de PET quando se objetiva a obtenção dos monômeros DET e/ou BHET.

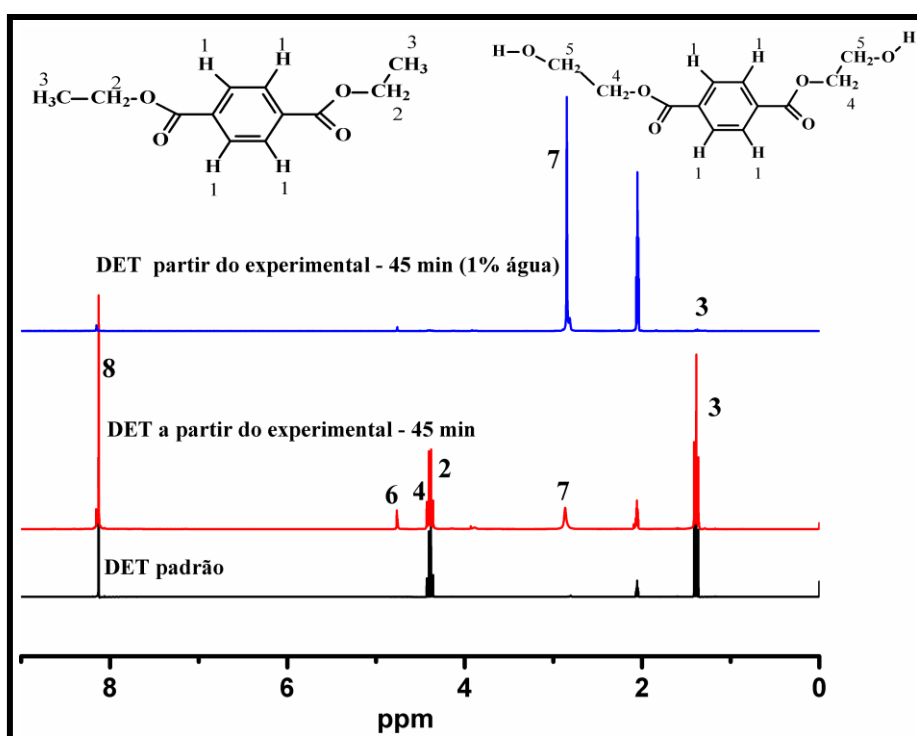


Figura 4.5. Espectros de ^1H NMR em (acetona- D_6 , 300 MHz) dos principais produtos obtidos em tempo de reação 45 min durante a despolimerização de PET em EtOHsc catalisada pelo $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$ em comparação com espectro de ^1H NMR de DET obtido em função da porcentagem de água (1%) e espectro de ^1H NMR de DET - padrão.

4.3.3.2. Análise quantitativa do rendimento de DET

A determinação do rendimento de DET obtido na despolimerização do PET incolor na presença de água foi realizado utilizando o mesmo procedimento relatado nos Capítulos 2 e 3 desta Tese e descrito por Nunes et al (Nunes et al., 2014). Na Figura 4.6 são apresentados os dados relativos ao rendimento (em porcentagem) da formação de DET em função da porcentagem de água, para a reação catalisada pelo [TMA][BF₄] quando diferentes quantidades de água (1, 2 e 4 % (m/v)) são adicionados ao sistema reacional. Em condição anidra o rendimento de DET foi de 74% (% em massa), enquanto que na presença de água o rendimento foi $\leq 1,5$ %. Assim, a presença de água exerce um efeito fortemente negativo na catálise de despolimerização de PET diminuindo o rendimento da formação de DET. Mesmo quando a despolimerização do PET foi realizada na presença de pequenas quantidades de água (exp3), o rendimento de DET diminuiu significativamente em relação ao etanol anidro (exp2). Essa redução abrupta pode estar relacionada com interação, ou seja, afinidade entre as moléculas de água e o [TMA][BF₄].

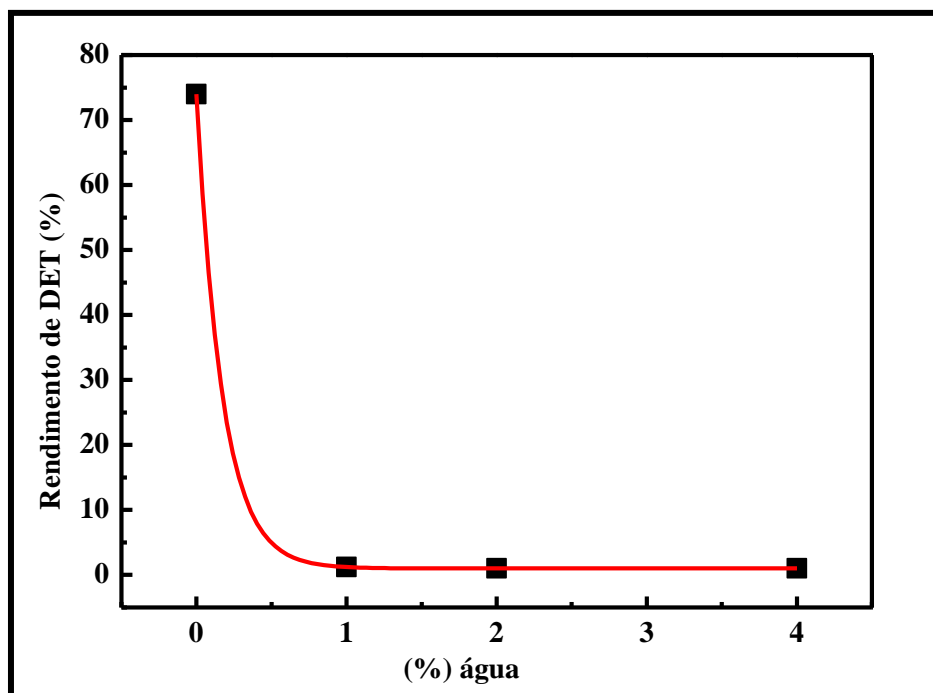


Figura 4.6. Rendimento de DET a partir da reação de despolimerização em EtOHsc catalisada pelo [TMA][BF₄], em função da porcentagem de água presente.

4.3.4. Influência do corante no ambiente reacional

4.3.4.1. Análises de HPLC

Além da água, os corantes utilizados na formulação de garrafas PET também podem influenciar na despolimerização do PET por EtOHsc (Nunes et al., 2014). Por esta razão, neste trabalho tal reação foi efetuada com garrafas de PET coloridas, na presença do catalisador [TMA][BF₄] a fim de investigar o efeito do corante presente na matriz polimérica do PET no processo de despolimerização. A condição experimental para cada reação é apresentada na Tabela 4.1. Na Figura 4.7 são mostrados os cromatogramas obtidos para os produtos de despolimerização de PET coloridos, exp5 (PET verde) e exp6 (PET azul), conforme Tabela 4.1. Comparando os cromatogramas, foi observado claramente que não ocorre uma diferença significativa no rendimento de

DET. Isto demonstra que essa reação não é influenciada pelo tipo de corante incorporado na matriz de polímero (*bulk*).

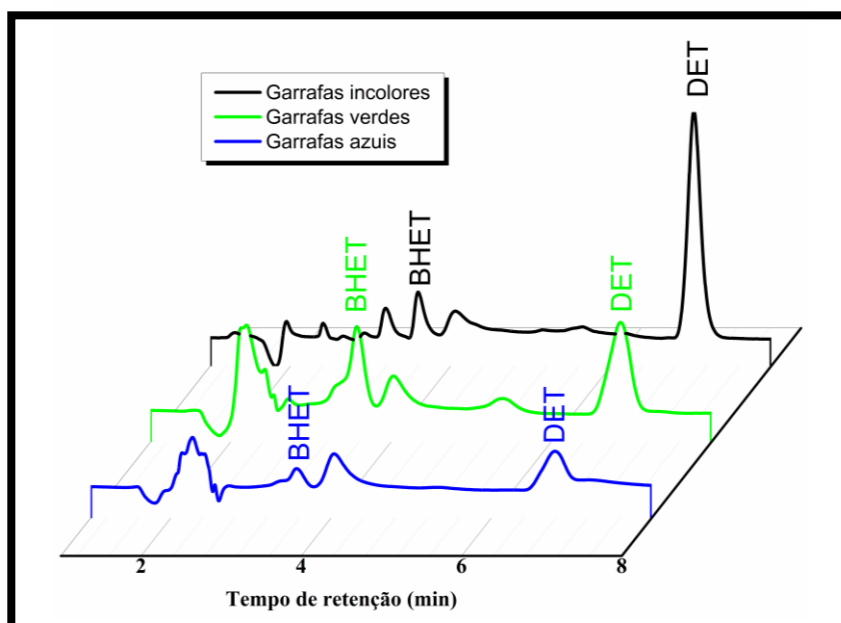


Figura 4.7. Cromatograma HPLC dos produtos obtidos após despolimerização de PET em EtOHsc a partir de diferentes tipos de PET (garrafas azul e verde).

4.3.4.2. Análise quantitativa do principal produto (DET)

Os rendimentos de DET (em %) obtidos a partir do exp1 (PET incolor), exp5 (PET de cor azul), e do exp6 (PET de cor verde), Tabela 4.1), são apresentados na Figura 4.8. Foi observado um pequeno decréscimo no rendimento de DET (%) quando o PET colorido é despolimerizado por EtOHsc na presença de $[TMA][BF_4]$, pois o rendimento de DET para exp1 foi de 74%, enquanto que para o exp5 e para o exp6 os rendimentos foram de 71% e 72%, respectivamente. Assim, a partir destes dados pode-se inferir que a presença do corante na formulação de garrafas de PET não apresenta efeito negativo sobre a reação de despolimerização de PET EtOHsc. No Capítulo 3 desta Tese foi demonstrado que se o líquido iônico $[Bmim][BF_4]$ é utilizado como catalisador na reação de despolimerização de PET, em EtOHsc durante 45 min de

reação, um rendimento de 98% de DET é obtido quando se utilizado PET incolor (Nunes et al., 2014). No entanto, na presença de PET coloridos (verde e azul) o rendimento de DET diminui consideravelmente, ou seja, não foi maior do que 66% e 21%. A partir destes dados, pode ser inferido que a presença do corante na formulação de garrafas de PET tem um efeito negativo sobre a reação de despolimerização, atuando como um veneno catalítico para o líquido iônico [Bmim][BF₄]. No entanto quando se utiliza sal [TMA][BF₄] como catalisador dessa mesma reação na presença do corante (verde e azul), não é observado o envenenamento catalítico, podendo inferir que [TMA][BF₄] apresenta potencial atividade catalítica para despolimerização de PET colorido, mas em condição anidra.

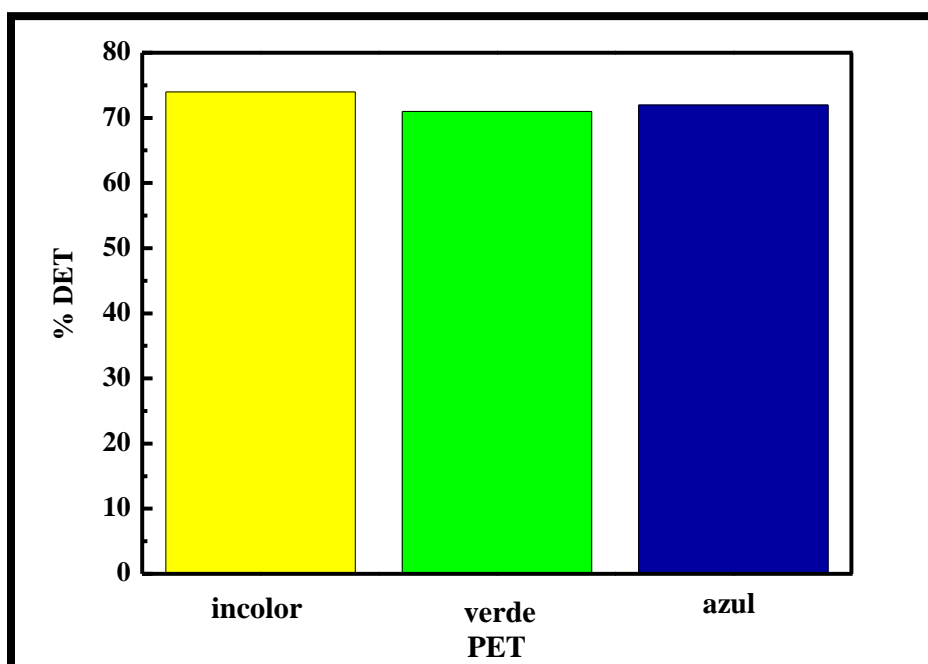


Figura 4.8. Efeito do corante no rendimento da reação de despolimerização de PET em ETOHsc catalisada pelo [TMA][BF₄], em condição anidra.

4.3.5. - Reciclagem do catalisador

Atendendo às exigências do ponto de vista ambiental e econômico, a reciclagem do sal tetrametilamônio tetrafluroborato [TMA][BF₄], utilizado como catalisador na despolimerização do PET, foi recuperado a partir dos produtos obtidos da reação de despolimerização por EtOH_{sc}. O sal recuperado foi analisado por meio do espectro de ¹H NMR apresentado na Figura 4.9. Verificou-se que não houve mudanças aparentes no espectro do sal [TMA][BF₄] após sua reciclagem, um indicativo de que o sal recuperado tratado pode ser novamente reutilizado, sem necessidade de purificações.

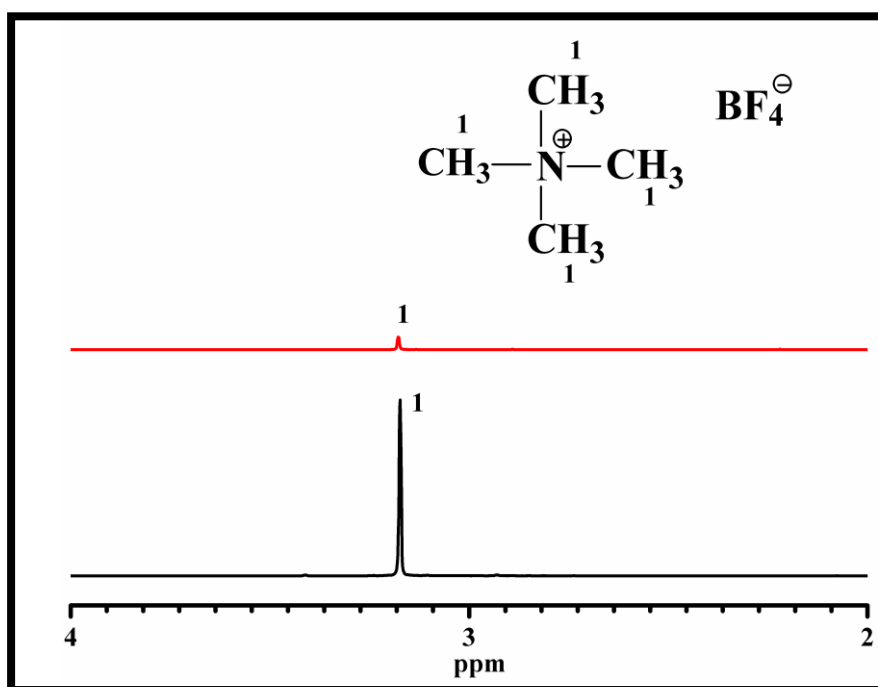


Figura 4.9. Espectros de ¹H NMR (acetona-D₆, 300 MHz) do sal [TMA][BF₄] recuperado a partir dos produtos obtidos após reação de despolimerização.

4.4. CONCLUSÕES

O sal [TMA][BF₄] apresentou-se útil para atuar como catalisador na despolimerização de PET em EtOH_{sc}. Teve como produto principal o tereftalato de dietila (DET), em tempo de reações de (45 min). Para a caracterização química e física

dos principais produtos, foram usadas as técnicas de FTIR, ^1H NMR, HPLC e TGA/DSC. Em comparação com os resultados obtidos para despolimerização do PET em EtOHsc na ausência do sal, a presença do sal $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$ fornece um caminho com aumento da taxa de reação e do rendimento na formação de DET que foi de 74% (%massa) . Neste trabalho também foi estudada a influência da água e de corantes (usados na produção de garrafas) na despolimerização do PET em etanol supercrítico (EtOHsc) catalisada pelo sal $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$. O rendimento da reação foi de 74% (em peso, em relação à quantidade de DET formada) quando a proporção de etanol/água é de 100/0, mas diminuiu para menos de 1.5 % na presença de água, mesmo quando água está presente em quantidade muito pequena (cerca de 1%), podendo ser inferido que a água no meio reacional atua de forma negativa na reação de despolimerização de PET por EtOHsc, ou seja, como um envenenamento na ação catalítica do sal $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$. No entanto, os corantes (verde e azul), não influenciaram no ambiente reacional, ou seja, os rendimentos em termos de formação de DET provenientes da despolimerização de amostras de garrafas de PET I (incolor, verde e azul), são bem próximos na faixa de 72-74%, podendo assim inferir que o corante presente na matriz polimérica do PET não atua como um interferente para o sistema reacional, Desta forma, o $[\text{TMA}][\text{BF}_4]$ apresentou ser útil como catalisador para resíduos de PET coloridos, ao contrário do LI $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ que apresentou seletividade quanto ao tipo de PET a ser despolimerizado (incolor, verde e azul).

CAPÍTULO 5: Reciclagem de PET:
síntese e caracterização do material
poli(tereftalato de etileno) obtido a
partir de monômero DET recuperado

RESUMO:

Neste estudo o monômero tereftalato de dietila (DET) recuperado a partir da reação de despolimerização de PET em EtOHsc, utilizando líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e o sal [TMA][BF₄] como catalisadores, foi utilizado para reação de polimerização de PET. O material foi sintetizado via polimerização por condensação em fusão, usando cloreto estanoso como catalisador em um processo típico de uma mistura equimolar contendo tereftalato de dietila (DET) e etileno glicol (EG). As estruturas e propriedades do PET reciclado foram caracterizadas pelas técnicas ¹³C NMR, FTIR, TGA, DSC, no quais mostraram que o material PET polimerizado apresentou semelhanças às estruturas e propriedades do PET (matéria prima).

Palavras-chaves: polimerização; tereftalato de dietila reciclado; poli(tereftalato de etileno).

5.1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é, entre os materiais poliméricos, um dos mais amplamente utilizados. Com sua introdução houve uma revolução no mundo dos tecidos e de embalagens, entre outras aplicações. No entanto, o aumento do consumo de PET matéria prima, impõem grandes desafios econômicos e ambientais, pois o PET é não biodegradável e é proveniente de fonte não renovável, mas parte dele pode advir de fontes renováveis. Assim, diante deste cenário a reciclagem de PET é uma alternativa segura e econômica. A reciclagem do (PET) tem sido objeto de grande importância econômica e ambiental na última década (Sinha, Patel & Patel, 2010). A fabricação de novos produtos a partir de PET reciclado é, portanto, um procedimento adequado para minimizar custos de aquisição e aliviar o meio ambiente através da reutilização de garrafas usadas.

A aplicação de plásticos pós-consumo para vários produtos como matéria-prima tem aumentado na última década. No entanto, plásticos reciclados ainda são usados em produtos de baixo valor ou misturados com resina virgem para atender as especificações do material. Na maioria dos casos, plásticos reciclados podem ser considerados inferiores devido à presença de contaminantes residuais ou alterações na estrutura molecular causada pela degradação durante o processo de reciclagem (Kiliaris, Papaspyrides & Pfaendner, 2007), assim como apresentar elevados custos no processo de reciclagem.

Neste sentido, novas tecnologias e aprimoramentos têm sido propostos para reciclagem de PET, de modo a ser novamente reutilizado como matéria prima primária.

Kiliaris et al. investigaram a eficácia da técnica de extrusão reativa para o poli(tereftalato de etileno) no intuito de promover o conceito de reciclagem em circuito fechado. Mais especificamente, foi empregado um sistema de extensor de cadeia,

composto por dianidrido piromelítico, poliol e um catalisador, e foi avaliada a eficiência em relação à melhoria da qualidade do material reciclado, no qual se verificou um aumento no peso molecular, na viscosidade intrínseca e no índice de fluidez do poli(tereftalato de etileno) modificado (Kiliaris, Papaspyrides & Pfaendner, 2007).

Portanto, a reciclagem de PET não somente serve como uma solução parcial para o problema dos resíduos sólidos, mas também contribui para a conservação da matéria prima - petroquímica e energia. Os produtos feitos a partir de plástico reciclado podem resultar em economia de energia de 50-60% em comparação com o mesmo produto a partir de resina virgem (Sinha, Patel & Patel, 2010). Além disso, o PET possui a vantagem de fácil reprocessabilidade e reciclagem. Assim, seus resíduos plásticos devem ser considerados como recursos valiosos. Nesta parte da Tese foi avaliada a reciclagem do poli(tereftalato de etileno) (PET), ou seja a polimerização do PET utilizando o monômero DET obtido a partir da reação de despolimerização de PET pós consumo.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1 Reagentes

Tereftalato de dietila (DET) foi obtido a partir da reação de despolimerização de PET em etanol supercrítico catalisada por [Bmim][BF₄] (Nunes et al., 2014), conforme descrito no Capítulo 2 desta Tese. Etileno glicol (EG) foi adquirido da Fmaia Indústria e Comercio Ltda. (São Paulo, BR); Cloreto estanoso utilizado como catalisador foi adquirido da LABSYNTH (Diadema - SP, Brasil).

5.2.2. Preparação do PET

O material PET foi sintetizado via polimerização por condensação em fusão, usando cloreto estanoso como catalisador (Xiong, Wang, Wang & Wang, 2012), em um processo típico de uma mistura equimolar, contendo tereftalato de dietila (DET) e

etileno glicol (EG). Os materiais (DET e EG) foram adicionados em um balão de 100 mL de fundo redondo. O frasco foi carregado com gás nitrogênio e a mistura foi aquecida a 170 °C, e um líquido homogêneo foi formado. Cloreto estanoso (2.0 mol %) foi adicionado em atmosfera de N₂, e a mistura foi mantida por 443,15 K por 3 horas de reação, sob agitação. Em seguida, a pressão foi reduzida para aproximadamente 2,03 MPa. E a reação foi aquecida para 463,15 K por mais 3 horas. Após a reação ser completada, o PET foi obtido em forma de um sólido esbranquiçado, e o polímero foi lavado com água e seco à vácuo em 323,15 K por 3 horas.

5.2.3. Caracterização do PET reciclado

5.2.3.1. Viscosidade Intrínseca

Ensaio de viscosidade foram realizados para estimar a massa molar viscosimétrica do PET obtido experimentalmente. Para isto, uma amostra de PET foi pesada e solubilizada e, através de diluições sucessivas, foram preparadas soluções em oito diferentes concentrações. O solvente consiste em uma solução 1:1 de 1,2-diclorobenzeno/fenol (m/m). Utilizando um viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, foram tomadas três ($n = 3$) medidas do tempo de escoamento do solvente e para cada uma das concentrações de polímero. A temperatura do sistema foi controlada e fixada em 25,0°C (± 1 °C).

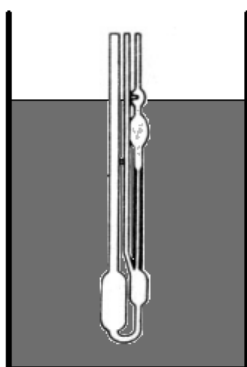


Figura 5.1. Viscosímetro capilar tipo Ubbelohde utilizado nas medidas de viscosidade.

Para calcular a massa molar do polímero através dos dados de tempo de escoamento, primeiramente calculou-se a viscosidade reduzida η_{rel} utilizando-se a Equação 5.1:

$$\eta_{rel} = \frac{1}{C} \frac{t - t_0}{t_0} \quad (5.1)$$

onde t é o tempo médio de escoamento das soluções do polímero, e t_0 é o tempo médio de escoamento do solvente. Diminuindo a unidade da viscosidade relativa tem-se a viscosidade específica ($\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1$). A razão da viscosidade específica pela concentração da solução corresponde à viscosidade reduzida ($\eta_{red} = \eta_{rel}/C$). A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida ao extrapolar a relação linear entre η_{red} e a concentração do polímero (CARRAHER, 2003) para diluição infinita ($C=0$). A massa molar viscosimétrica foi calculada utilizando-se a equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero com sua massa molar média (M_v), conforme a Equação 5.2:

$$[\eta] = K.M_v^a \quad (5.2)$$

Esta equação é chamada de *Equação de Mark-Houwink-Sakurada*. K e a são constantes que dependem do solvente utilizado, bem como da temperatura dos experimentos. Para a temperatura e solvente utilizados, a relação torna-se (EL-TOUFAILI, 2006):

$$[\eta] = 0,0469M_v^{0,68} \quad (5.3)$$

Nesta equação, os valores de viscosidade intrínseca são dados em mL/g e a massa molar em g/mol . Existem outras relações de viscosidade descritas pelas equações de Huggins e Kraemer (Pinto, 2007).

Equação de Huggins (5.4)

$$n_{esp} / C = [\eta] + K' [\eta]^2 C$$

Equação de Kraemer (5.5)

$$n_{rel} / C = [\eta] + K'' [\eta]^2 C$$

As equações de Huggins e Kraemer podem ser verificadas experimentalmente pela relação gráfica da variação da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente com a variação da concentração demonstrado pela Figura 5.2.

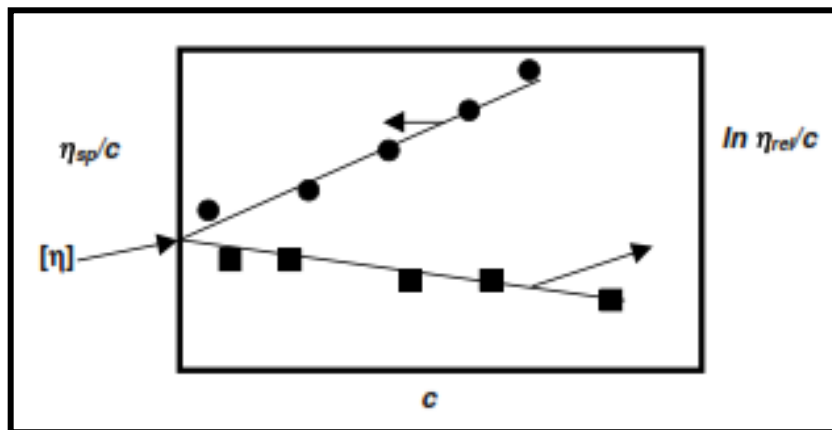


Figura 5.2. Relação gráfica da variação gráfica reduzida ou da viscosidade inerente com variação da concentração.

5.2.3.1. Caracterização Espectroscópica

O material PET obtido da reação de polimerização foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). O espectro de absorção foi registrado em um (espectrômetro Bomem, modelo MB-100, Quebec, Canadá), empregando técnica de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C NMR) foi utilizado para caracterizar a

estrutura química do material PET obtido pela síntese de polimerização e foi obtido em um espectrômetro Varian, modelo – Mercury Plus, EUA, operando a 300 MHz. Foi utilizado como solvente a acetona-d₆ (CAS 666-52-4) e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

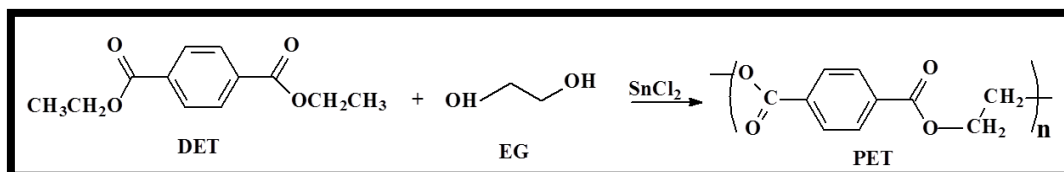
5.2.3.2. Caracterização por TGA /DSC

As propriedades térmicas do material PET obtido foram investigadas por termogravimetria (TGA) que foi realizada num analisador termogravimétrico (Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G luxx, EUA), de 30 °C a 750 °C a uma taxa aquecimento de 10 °C min⁻¹ com fluxo de N_{2(g)} a 20 mL min⁻¹.

As análises de DSC foram realizadas num calorímetro (Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G Luxx, EUA), na faixa de temperatura de 313,15 a 483,15 K, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e o fluxo de N_{2(g)} de 20 mL min⁻¹.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O monômero tereftalato de dietila (DET) recuperado a partir da reação de despolimerização de PET em ETOHsc, utilizando líquidos iônicos [Bmim][BF₄] ou [HMim][HSO₄], como catalisadores (Nunes et al., 2014), foi utilizado para reação de polimerização de PET. Assim, a partir do processo de polimerização do DET recuperado experimentalmente foi obtido um sólido branco (PET reciclado) que foi caracterizado segundo descrito a seguir. A rota sintética do PET obtido experimentalmente está ilustrada no esquema 5.1.



Esquema 5.1. Esquema ilustrativo da preparação do PET a partir de DET recuperado.

5.3.1. Caracterização do PET obtido a partir da reação de polimerização de DET reciclado

5.3.1.1. Viscosidade intrínseca

Os dados obtidos nos ensaios de viscosidade estão sumarizados na Tabela 5.1, onde $t(s)$ representa o valor médio dos tempos de escoamento. Também são apresentados os resultados dos cálculos da viscosidade reduzida, em função da concentração da solução.

Tabela 5.1. Resultados e valores calculados a partir dos ensaios de viscosimetria.

C_{PET} (g/mL)	t (s)	η_{sp}/C	$\ln \eta_{rel}/C$
0	273,6	0	0
0,010	320,6	17,18	15,85
0,012	322,2	14,80	13,63
0,013	325,6	14,62	13,38
0,015	329,6	13,65	12,41
0,017	335,0	13,20	11,91
0,019	364,4	17,47	15,08
0,023	373,6	15,89	13,54
0,028	383,2	14,31	12,03

A massa molar viscosimétrica média de um polímero pode ser determinada a partir de medidas do tempo de escoamento de soluções diluídas em tubos capilares. Utilizando-se um viscosímetro de Ubbelohde foram determinados os tempos de escoamento para o solvente e para as soluções de PET na faixa de concentração de 0,01 – 0,03 mg mL⁻¹ (Tabela 5.1).

O gráfico de viscosidade reduzida (η_{esp}/C) e viscosidade inerente ($(\ln \eta_{rel})/C$) versus C_{PET} é apresentado na Figura 5.3.

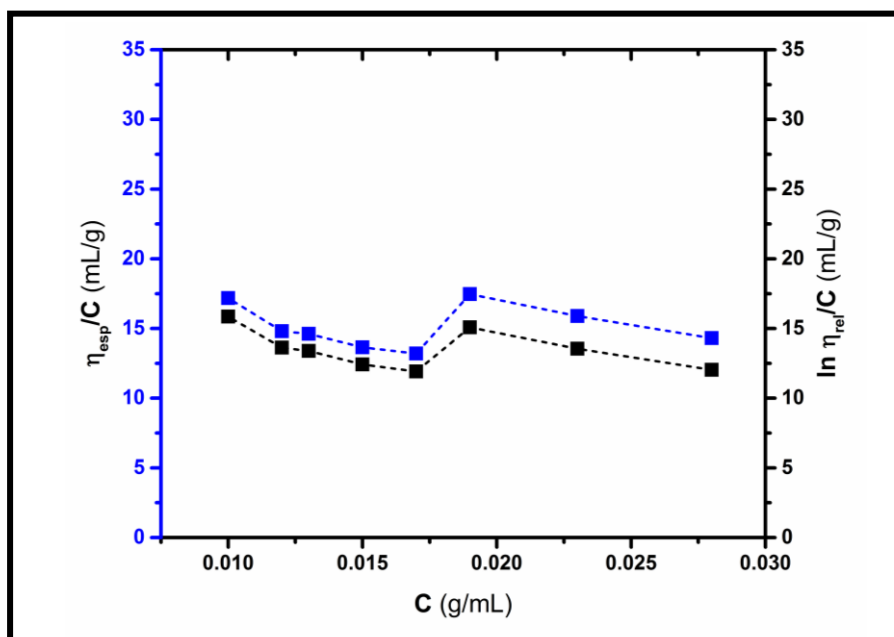


Figura 5.3. Gráfico da viscosidade reduzida e viscosidade inerente *versus* a concentração da solução de PET.

A partir dos dados obtidos pelo gráfico não foi possível determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ para posterior cálculo da massa molar viscosimétrica. Isto pode ter ocorrido devido a pequena diferença entre os valores de tempo de escoamento das soluções e do solvente puro. Portanto, pode-se inferir que o PET reciclado obtido teve uma massa molar viscosimétrica muito baixa, ou seja, os tempos de escoamento das soluções não diferiram suficientemente do tempo de escoamento para o solvente puro. Contudo, mesmo não sendo possível determinar com precisão a massa molar por viscosimetria do PET reciclado, as demais técnicas de caracterização (^{13}C -RMN, TGA e DSC) confirmam a polimerização do monômero DET (caracterizado no Capítulo 2 desta Tese) no material PET.

5.3.1.2. Caracterização pela técnica FTIR

O PET polimerizado utilizando DET recuperado foi caracterizado por meio da espectroscopia infravermelho, usando a técnica FTIR. O PET obtido no experimento de polimerização na forma de um pó branco foi purificado e seco na estufa a 100 °C. Os espectros FTIR de PET padrão (matéria prima) e do PET polimerizado são apresentados

na Figura 5.4. Pode ser visto que o espectro FTIR do PET obtido experimentalmente a partir da polimerização do DET recuperado é bastante semelhante ao espectro de PET padrão (matéria prima). O pico em 729 e 875 cm^{-1} é referente à vibração fora do plano de C-H de aromático. Os picos em 772 e 1043 cm^{-1} são atribuídos ao grupo $\text{CH}_2\text{-O-C}$. Os picos 1471 e 1453 cm^{-1} são atribuídos a vibração no plano de CH_2 . Os picos 1021, 1386, 1410 e 1505 são atribuídos a vibração no plano de Ar-H. O pico 1580 é atribuído ao anel benzênico e em 1717 é atribuído ao estiramento vibracional de Ar-COOR. Todas essas bandas são características de absorção do PET matéria prima, no qual foi também encontrada na curva de PET obtido a partir da polimerização de DET recuperado. O pico 3108 cm^{-1} CH de anel imidazólio (Guo, Hu, Wang, Wang & Xiong, 2013), devido ao resíduo de líquido iônico [Bmim][BF₄] ainda presente na amostra do monômero DET recuperado a partir da despolimerização de PET em EtOHsc catalisado por [Bmim][BF₄], cujo este foi novamente utilizado para polimerização do material PET.

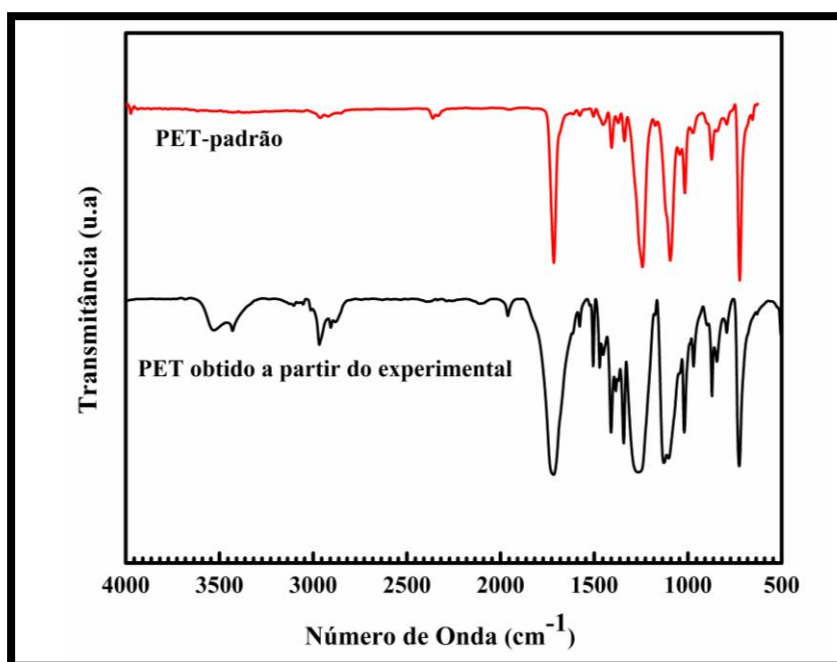


Figura 5.4. Espectros FTIR de PET- padrão, do PET obtido a partir do experimental.

5.3.1.3. Caracterização pela técnica 1H NMR

O espectro de ^{13}C NMR do PET reciclado obtido a partir da polimerização DET recuperado é apresentado na Figura 5.5. O sinal em 63 ppm corresponde ao grupo metileno, o sinal em 134 ppm é atribuído ao grupo fenila e o sinal em 164 ppm corresponde ao carbono carbonílico do éster, estes sinais são referentes a unidade monomérica do PET respectivamente (Gabrielse, Gaur, Feyen & Veeman, 1994).

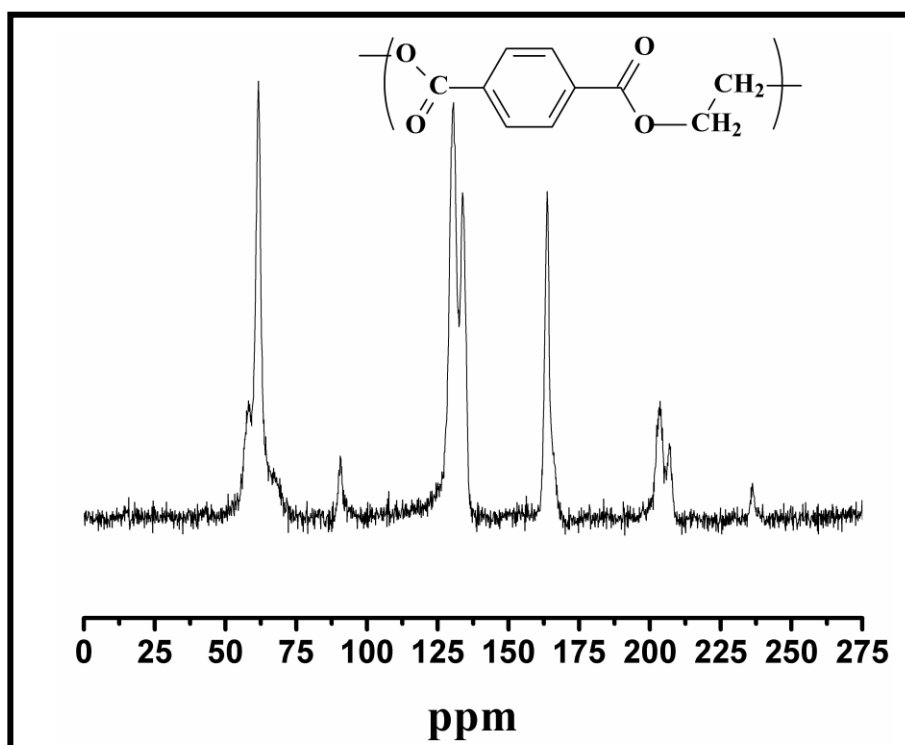


Figura 5.5. Espectro de ^{13}C NMR do PET reciclado.

5.3.1.4. Análises térmicas por TGA/DSC

As análises por termogravimetria (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do PET (matéria prima) e do PET reciclado a partir de monômero DET recuperado na despolimerização de PET (matéria prima) EtOHsc, são mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. A curva de TGA do PET (matéria prima) mostrou uma significativa perda de massa em 397 °C que foi atribuída à decomposição térmica

deste material (Khupse & Kumar, 2010). A curva de TGA do PET reciclado obtido da polimerização, exibiu um temperatura de decomposição em 631,15 K, mostrou ser semelhante á curva de TGA do PET (matéria prima). A curva de DSC do PET (matéria prima) apresentou um pico endotérmico em aproximadamente 250 °C, relacionado à fusão do PET (Ghaemy & Mossaddegh, 2005). A curva de DSC do PET reciclado obtido da polimerização exibe dois eventos endotérmico 222 °C que foi atribuído ao processo de fusão do PET e em 205 °C atribuído a impurezas ainda presente no PET reciclado.

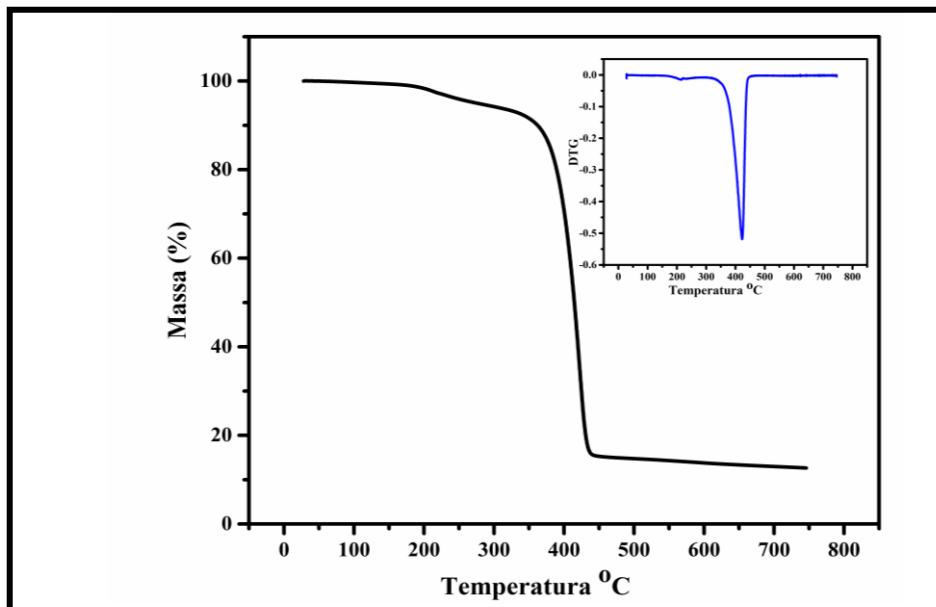


Figura 5.6. Curvas de TGA e insert DTG (primeira derivada) do PET-reciclado a partir da repolimerização de DET recuperado.

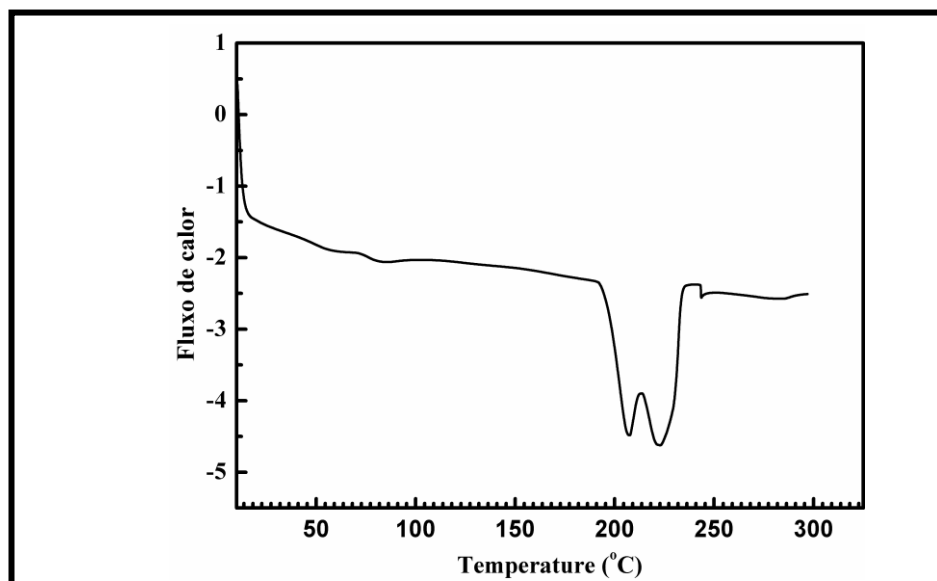


Figura 5.7. Curva de DSC do PET-reciclado a partir da repolimerizado de DET recuperado.

5.4. CONCLUSÕES

PET reciclado foi preparado com êxito pela polimerização do monômero DET obtido da despolimerização de PET (resíduo) via condensação usando cloreto estânico como catalisador. As estruturas e propriedades do PET reciclado foram caracterizadas em detalhes, no quais apresentaram semelhantes às estruturas e propriedades do PET (matéria prima). Assim, pode ser inferido que é um método eficaz e viável para reciclagem química a partir de PET residual. No Brasil

As reações de despolimerização de PET descritas nos capítulos 2, 3 e 4 desta Tese foram realizadas e corroboram com as exigências econômicas e ambientais requeridas ao processo, como um procedimento adequado para minimizar custos de aquisição e aliviar o meio ambiente por meio da reciclagem de garrafas de PET usadas.

CAPÍTULO 6: Considerações Finais

Foi realizada a reação de despolimerização de poli(tereftalato de etileno) (PET) conduzindo aos seus respectivos monômeros DET e BHET, utilizando da tecnologia de fluido supercrítico e líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] como uma nova proposta de reciclagem de PET. Esta visa atender as exigências econômicas e ambientais requeridas para o processo de “química verde” e como uma perspectiva de futura aplicação industrial. A combinação EtOHsc e LI apresentou-se promissora e vantajosa ao processo de despolimerização de PET no qual foi possível obter um rendimento de 98 e 96 % do monômero (DET) em um tempo de reação de 45 minutos nas condições de etanol supercrítico. Verificou que os líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄], apresentaram atividades catalíticas na reação de despolimerização de PET, quando comparado com reações realizadas na ausência de líquidos iônicos. Os LIs foram recuperados do processo reacional, os quais apresentaram estabilidades ou seja não se degradaram ou se transformaram, podendo ser reutilizados como catalisadores. Contudo, a presença de água e corantes (provenientes da formulação de garrafas PET), afeta de forma negativa o rendimento em relação a formação de DET. Assim, a água e corantes atuam como venenos catalíticos. Pode ser inferido que LI [Bmim][BF₄] apresentou uma seletividade quanto ao tipo de PET utilizado na despolimerização de PET.

O sal [TMA][BF₄] mostrou ser útil para despolimerização de PET em EtOHsc, mas na presença de pequena quantidade de água a reação é afetada e o rendimento de DET diminui drasticamente. No entanto, a presença de corante (verde e azul) não influencia no ambiente reacional, ou seja, o rendimento de DET a partir de PET proveniente de garrafas incolores, verdes e azuis, é bem próximo do rendimento para PET de garrafas incolores, ou seja, a atividade catalítica do [TMA][BF₄] não é afetado pela presença de corantes (verde e azul) no PET a ser despolimerizado.

O DET reciclado, ou seja, obtido a partir da despolimerização de PET foi utilizado novamente como matéria-prima para polimerizar o poliéster poli(tereftalato de etileno) (PET), no qual foi obtido um PET reciclado com características estruturais semelhantes às do PET pós-consumo original. Portanto, o método proposto neste trabalho é vantajoso em comparação com outros métodos que usa EtOHsc, relatados na literatura, devido ao menor tempo de reação necessário para a despolimerização do PET e o um superior rendimento DET que pode ser novamente repolimerizado em PET.

CAPÍTULO 7: Perspectivas Futuras

7.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1.1. Quantificar o rendimento do monômero BHET formado no final de cada corrida partir do planejamento fatorial 2^3 realizado;

7.1.2. Reutilizar novamente os LIs recuperados nas reações de despolimerização PET EtOHsc para verificar sua eficiência de reusabilidade;

7.1.3. Proceder a otimização para atingir a melhor condição experimental a partir do fatorial 2^3 realizado para reação de despolimerização de PET EtOHsc, utilizando um módulo experimental em um reator com capacidade de 14 litros (experimento que poderá ser feito na UFES, Vitória-ES);

7.1.4. Utilizar líquido iônico como catalisador na polimerização do material PET a partir de DET recuperado pela despolimerização de PET resíduo em EtOHsc.

Capítulo 8: Referências Bibliográficas

- ABEPET (2001). Reciclagem de PET no Brasil. Ambientebrasil.
- Aggarwal, A., Lancaster, N. L., Sethi, A. R., & Welton, T. (2002). The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 4(5), 517-520.
- Akanda, M. J. H., Sarker, M. Z. I., Ferdosh, S., Manap, M. Y. A., Ab Rahman, N. N. N., & Ab Kadir, M. O. (2012). Applications of Supercritical Fluid Extraction (SFE) of Palm Oil and Oil from Natural Sources. *Molecules*, 17(2), 1764-1794.
- Akdemir, N., Gumrukcuoglu, I. E., & Agar, E. (2005). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines containing N-(n-octyl)mercapto acetamide substituents. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35(10), 819-824.
- Baliga, S., & Wong, W. T. (1989). Depolymerization of poly(ethylene-terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 27(6), 2071-2082.
- Barreto, R. C. (2007). Fluidos Supercríticos Introdução e Questionamento Geral *IQUSP* (p. 41): USP.
- Buchner, E. G. (1906). Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten das System Diphenyamin und Kohlensäure. *Z. Phys. Chem.*, 56, 257.
- Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192-5200.
- Chen, C. H. (2003). Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(12), 2004-2010.

- Chen, J. Y., Ou, C. F., Hu, Y. C., & Lin, C. C. (1991). Depolymerization of poly(ethylene-terephthalate) resin under pressure) *Journal of Applied Polymer Science*, 42(6), 1501-1507.
- Clare, B. R., Bayley, P. M., Best, A. S., Forsyth, M., & MacFarlane, D. R. (2008). Purification or contamination? The effect of sorbents on ionic liquids. *Chemical Communications*(23), 2689-2691.
- de Castro, R. E. N., Vidotti, G. J., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2006). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 2009-2016.
- de los Rios, A. P., Hernandez-Fernandez, F. J., Alguacil, F. J., Lozano, L. J., Ginesta, A., Garcia-Diaz, I., Sanchez-Segado, S., Lopez, F. A., & Godinez, C. (2012). On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 97, 150-157.
- Domanska, U. (2009). *Ionic Liquids in chemical Analysis*. Taylor & Francis Group.
- Donald L. Pavia, G. M. L., George S. Kriz, James R. Vyvyan (2010). *Introdução á Espectroscopia*. Brazil.
- Dong, W., Zhao, J., Li, C. X., Gu, M. L., Zhao, D. L., & Fan, Q. R. (2002). Study of the amorphous phase in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer Bulletin*, 49(2-3), 197-203.
- Du, X. G., Du, J. P., Zhang, J., Guo, X. M., Lu, W. W., & Yang, Z. Y. (2012). Synthesis of Ionic Liquids [Bmim][BF₄] and [Bmim][PF₆] under Microwave Irradiation by One-pot. In B. Xu, & H. Y. Li. *Functional Materials and Nanotechnology* pp. 84-87).

- Duan, Z. Y., Gu, Y. L., & Deng, Y. Q. (2006). Neutral ionic liquid [Bmim] [BF₄] promoted highly selective esterification of tertiary alcohols by acetic anhydride. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 246(1-2), 70-75.
- Dupont, J. (2004). On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15(3), 341-350.
- Ellison, M. S., Fisher, L. D., Alger, K. W., & Zeronian, S. H. (1982). Physical-Properties of polyester fibers degraded by aminolysis and by alkaline-hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(1), 247-257.
- Farmer, V., & Welton, T. (2002). The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts. *Green Chemistry*, 4(2), 97-102.
- Favaro, S. L., Freitas, A. R., Ganzerli, T. A., Pereira, A. G. B., Cardozo, A. L., Baron, O., Muniz, E. C., Giroto, E. M., & Radovanovic, E. (2013). PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 75, 138-143.
- Freire, M. G., Neves, C., Marrucho, I. M., Coutinho, J. A. P., & Fernandes, A. M. (2010). Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(11), 3744-3749.
- Gabrielse, W., Gaur, H. A., Feyen, F. C., & Veeman, W. S. (1994). C-13 Solid-state NMR-study of differently processed poly(ethylene-terephthalate) yarns. *Macromolecules*, 27(20), 5811-5820.
- Galinski, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5567-5580.

- Garcia-Miaja, G., Troncoso, J., & Romani, L. (2008). Excess properties for binary systems ionic liquid plus ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, 274(1-2), 59-67.
- Ghaemy, M., & Mossaddegh, K. (2005). Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*, 90(3), 570-576.
- Goto, M. (2009). Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 500-507.
- Guo, N., Hu, D. W., Wang, H., Wang, R. M., & Xiong, Y. B. (2013). Functional poly(ethylene terephthalate) materials prepared by condensation copolymerization with ionic liquids. *Polymer Bulletin*, 70(11), 3031-3040.
- Gutierrez, C., Garcia, M. T., Gracia, I., de Lucas, A., & Rodriguez, J. F. (2012). Recycling of extruded polystyrene wastes by dissolution and supercritical CO₂ technology. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 14(4), 308-316.
- Hagiwara, H., Sugawara, Y., Isobe, K., Hoshi, T., & Suzuki, T. (2004). Immobilization of Pd(OAc)₂ in ionic liquid on silica: Application to sustainable Mizoroki-Heck reaction. *Organic Letters*, 6(14), 2325-2328.
- Hajipour, A. R., Khazdooz, L., & Ruoho, A. E. (2008). Bronsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free conditions. *Catalysis Communications*, 9(1), 89-96.
- Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111(5), 3508-3576.
- Hannay, J. B. H., J. (1879). On the Solubility of Solids in Gases. *Proc. Roy. Soc., London.*, 29, 324.

Herrero, M., Mendiola, J. A., Cifuentes, A., & Ibáñez, E. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2495-2511.

Huang, W., Ikeda, Y., & Oku, A. (2002). Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers - combined effects of solvent, base and fillers. *Polymer*, 43(26), 7295-7300.

Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 98(5), 207-212.

Husson-Borg, P., Majer, V., & Gomes, M. F. C. (2003). Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(3), 480-485.

Hutchenson (2002). New York: In *Supercritical Fluid Technology in Material Science and Engineering*.

Ikeda, Y., Huang, W., & Oku, A. (2003). Recycling of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubber using tetramethylammonium hydroxide. *Green Chemistry*, 5(5), 508-511.

Imran, M., Kim, B.-K., Han, M., Cho, B. G., & Kim, D. H. (2010a). Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1686-1693.

Imran, M., Kim, B. K., Han, M., Cho, B. G., & Kim, D. H. (2010b). Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-

- hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1686-1693.
- J. Dupont, C. S. C., P. A. Z. Suarez, R. F. de souza (2002, 2004). Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-based Room Temperature Ionic Liquids. *Org. Synt. Coll.*, 10, 79, 184, 236.
- Kalkan, A., & Bayir, Z. A. (2006). Phthalocyanines with rigid carboxylic acid containing pendant arms. *Polyhedron*, 25(1), 39-42.
- Kamimura, A., Kaiso, K., Suzuki, S., Oishi, Y., Ohara, Y., Sugimoto, T., Kashiwagi, K., & Yoshimoto, M. (2011). Direct conversion of polyamides to [small omega]-hydroxyalkanoic acid derivatives by using supercritical MeOH. *Green Chemistry*, 13(8), 2055-2061.
- Kao, C. Y., Cheng, W. H., & Wan, B. Z. (1998). Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(10), 1939-1945.
- Karayannidis, G. P., Achilias, D. S., Sideridou, I. D., & Bikiaris, D. N. (2005). Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 41(2), 201-210.
- Karayannidis, G. P., Nikolaidis, A. K., Sideridou, I. D., Bikiaris, D. N., & Achilias, D. S. (2006). Chemical recycling of PET by glycolysis: Polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(11), 1338-1347.
- Katritzky, A. R., Allin, S. M., & Siskin, M. (1996). Aquathermolysis: Reactions of organic compounds with superheated water. *Accounts of Chemical Research*, 29(8), 399-406.

- Katritzky, A. R., Jain, R., Lomaka, A., Petrukin, R., Karelson, M., Visser, A. E., & Rogers, R. D. (2005). Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA Program (vol 42, pg 225, 2002). *Journal of Chemical Information and Modeling*, 45(2), 533-534.
- Kazarian, S. G., Briscoe, B. J., & Welton, T. (2000). Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures. *Chemical Communications*(20), 2047-2048.
- Kerton, F. M. (2009). *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Iowa, USA: RSC Green Chemistry Book Series.
- Khupse, N. D., & Kumar, A. (2010). Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 49(5-6), 635-648.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D., & Pfaendner, R. (2007). Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 104(3), 1671-1678.
- Kishimoto, Y., Kajihara, T., & Kato, S. (1999). Study on the alcoholysis of aromatic polyesters and related esters using a high-pressure calorimeter. *Polymer Bulletin*, 42(3), 295-300.
- Kosmulski, M., Gustafsson, J., & Rosenholm, J. B. (2004). Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta*, 412(1-2), 47-53.
- Krzan, A. (1998). Microwave irradiation as an energy source in poly(ethylene terephthalate) solvolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(6), 1115-1118.
- Kulac, D., Bulut, M., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B., & Bekaroglu, O. (2007). Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted

symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(18), 5432-5440.

Le Bideau, J., Viau, L., & Vioux, A. (2011). Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 907-925.

Li Zaijun, S. X., Liu Junkang (2011). Ionic Liquids: Applications and Perspectives. In A. Kokorin. *Ionic Liquid as Novel Solvent for Extraction and Separation in Analytical Chemistry* pp. 154-156). Tech New York.

Liu, F., Li, L., Yu, S., Lv, Z., & Ge, X. (2011). Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid Bmim Ac. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 249-254.

Liu, F., Li, Z., Yu, S., Cui, X., & Ge, X. (2010). Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 872-875.

Liu, W. W., Zhao, T. Y., Zhang, Y. M., Wang, H. P., & Yu, M. F. (2006). The physical properties of aqueous solutions of the ionic liquid [Bmim][BF₄]. *Journal of Solution Chemistry*, 35(10), 1337-1346.

Lorenzetti, C., Manaresi, P., Berti, C., & Barbiroli, G. (2006). Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Waste for Resource Conservation: A Survey of State of the Art. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(1), 89-101.

Lotz R, W. G., Neuhaus DA. (1967). US.

Martins, M. A. P., Frizzo, C. P., Moreira, D. N., Zanatta, N., & Bonacorso, H. G. (2008). Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chemical Reviews*, 108(6), 2015-2050.

McGonigle, E. A., Daly, J. H., Gallagher, S., Jenkins, S. D., Liggat, J. J., Olsson, I., & Pethrick, R. A. (1999). Physical ageing in poly(ethylene terephthalate) - its influence on cold crystallisation. *Polymer*, 40(17), 4977-4982.

Mikalajczyk B, L. A., Djewska M, Smoczynski P, Posniak A, Boebel H. (1985). PL.

- Morland, R. (2001). *American Chemical Society Division of Industrial and Engineering Chemistry*. San Diego.
- Neale, C. W., Hilyard, N. C., & Barber, P. (1983). Observations on the economics of recycling industrial scrap plastic in new products. *Conservation & Recycling*, 6(3), 91-105.
- Noyori, R. (1999). Supercritical Fluids: Introduction. *Chemical Reviews*, 99(2), 353-354.
- Nunes, C. S., Vieira da Silva, M. J., Cristina da Silva, D., Freitas, A. d. R., Rosa, F. A., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2014). PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF₄]. *RSC Advances*, 4(39), 20308-20316.
- Odabas, Z., Altindal, A., & Bulut, M. (2011). Synthesis, characterization and electrical properties of novel metal-free, Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Sn(II) phthalocyanines peripherally tetra-substituted with 2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy moiety. *Synthetic Metals*, 161(15-16), 1742-1752.
- Oxspring, D. A., McMullan, G., Smyth, W. F., & Marchant, R. (1996). Decolourisation and metabolism of the reactive textile dye, Remazol Black B, by an immobilized microbial consortium. *Biotechnology Letters*, 18(5), 527-530.
- Palacios, E., Melero, J. J., Burriel, R., & Ferloni, P. (1996). Structural, calorimetric, and Monte Carlo investigation of the order-disorder transition of BF₄ in (CH₃)₄NBF₄. *Physical Review B*, 54(13), 9099-9108.
- Paszun, D., & Szychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(Ethylene-Terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1373-1383.
- Phillips, M. K. E. (2003). Cientista espera obter água das rochas de Marte a partir do CO₂.

- Pinto, M. R. (2007). Viscosidades de soluções diluídas de polímeros. pp. 1-15). Campinas - SP: UNICAMP.
- Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.
- Pollet, P., Davey, E. A., Urena-Benavides, E. E., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2014a). Solvents for sustainable chemical processes. *Green Chemistry*, 16(3), 1034-1055.
- Pollet, P., Davey, E. A., Urena-Benavides, E. E., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2014b). Solvents for sustainable chemical processes. *Green Chemistry*.
- Pourjavadi, A., Harzandi, A. M., & Hosseinzadeh, U. (2005). Modified carrageenan. 6. Crosslinked graft copolymer of methacrylic acid and kappa-carrageenan as a novel superabsorbent hydrogel with low salt- and high pH-sensitivity. *Macromolecular Research*, 13(6), 483-490.
- REUTERS™, T. Web of Science™.
- Romão, W., Spinacé, M. A. S., & De Paoli, M.-A. (2009). Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, 19, 121-132.
- Safavi, A., Abdollahi, H., Maleki, N., & Zeinali, S. (2008). Interaction of anionic dyes and cationic surfactants with ionic liquid character. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322(1), 274-280.
- Sako, T., Sugeta, T., Otake, K., Nakazawa, N., Sato, M., Namiki, K., & Tsugumi, M. (1997). Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30(2), 342-346.
- Schroder, K., Matyjaszewski, K., Noonan, K. J. T., & Mathers, R. T. (2014). Towards sustainable polymer chemistry with homogeneous metal-based catalysts. *Green Chemistry*.

- Shekaari, H., & Kazempour, A. (2011). Effect of ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium bromide on the thermophysical properties of aqueous d-glucose solutions at 298.15K. *Fluid Phase Equilibria*, 309(1), 1-7.
- Shen, Y. F., Zhang, Y. J., Han, D. X., Wang, Z. J., Kuehner, D., & Niu, L. (2009). Preparation of colorless ionic liquids "on water" for spectroscopy. *Talanta*, 78(3), 805-808.
- Shibata, M., Masuda, T., Yosomiya, R., & Ling-Hui, M. (2000). Depolymerization of poly(butylene terephthalate) using high-temperature and high-pressure methanol. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(14), 3228-3233.
- Sinha, V., Patel, M. R., & Patel, J. V. (2010). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 8-25.
- Siskin, M., & Katritzky, A. R. (1991). Reactivity of organic-compounds in hot water-geochemical and technological implications. *Science*, 254(5029), 231-237.
- Siskin, M., & Katritzky, A. R. (2000). A review of the reactivity of organic compounds with oxygen-containing functionality in superheated water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1-2), 193-214.
- Socrate C, V. R. (1995). Eur.
- Takahashi, C., Shirai, T., & Fuji, M. (2012). Observation of interactions between hydrophilic ionic liquid and water on wet agar gels by FE-SEM and its mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 565-572.
- Tatara, W., Wojcik, M. J., Lindgren, J., & Probst, M. (2003). Theoretical study of structures, energies, and vibrational spectra of the imidazole-imidazolium system. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(39), 7827-7831.
- Taylor, L. T. (1996). *Introduction to Supercritical Fluid Extraction* Virginia.

- Tucker, S. C. (1999). Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids. *Chemical Reviews*, 99(2), 391-418.
- Viana, M. E., Riul, A., Carvalho, G. M., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2011). Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 210-219.
- Walden, P. (1950). Aus den Erinnerungen eines alten chemischen Zeitgenossen. *Naturwissenschaften*, 37(4), 73-81.
- Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., & Zhang, S. (2009a). Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. *Green Chemistry*, 11(10), 1568-1575.
- Wang, H., Li, Z. X., Liu, Y. Q., Zhang, X. P., & Zhang, S. J. (2009b). Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. *Green Chemistry*, 11(10), 1568-1575.
- Wang, H., Liu, Y. Q., Li, Z. X., Zhang, X. P., Zhang, S. J., & Zhang, Y. Q. (2009). Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. *European Polymer Journal*, 45(5), 1535-1544.
- Wang, Q., Yao, X. Q., Tang, S. F., Lu, X. M., Zhang, X. P., & Zhang, S. J. (2012). Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process. *Green Chemistry*, 14(9), 2559-2566.
- Ward, S. J., K. M.; Marbrow, R. A.; (1997.). *Recycling of Polyester: An Industry Prospective.*: Chemical Aspects of Plastics Recycling.
- Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3772-3789.
- Xiong, Y. B., Wang, H., Wang, Y. J., & Wang, R. M. (2012). Novel imidazolium-based poly(ionic liquid)s: preparation, characterization, and absorption of CO₂. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(5), 835-840.

Yang, Y., Lu, Y. J., Xiang, H. W., Xu, Y. Y., & Li, Y. W. (2002). Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. *Polymer Degradation and Stability*, 75(1), 185-191.

Yoshioka, T., Sato, T., & Okuwaki, A. (1994). Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150-degrees-C for a chemical recycling. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(9), 1353-1355.

Zhang, C. M., Xu, L., Zhang, H. H., Yang, J. L., Du, J. M., & Liu, Z. Y. (2004). Determination of solid products from the de-polymerization of poly (trimethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Journal of Chromatography A*, 1055(1-2), 115-121.

Zhou, X., Lu, X., Wang, Q., Zhu, M., & Li, Z. (2012). Effective catalysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation by metallic acetate ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 84(3), 789-801.

Anexos

1. Sínteses dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] utilizados na despolimerização de PET

1(a): Síntese de 1-n-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [Bmim][BF₄]

O cloreto de 1-butil-3 metilimidazólio foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por (J. Dupont, 2002, 2004). Para isso, foram utilizados: um balão de 100 mL de três bocas de fundo redondo, equipado com um banho de óleo para aquecimento, um adaptador de entrada de gás N₂, um termômetro interno, um agitador mecânico e um condensador de refluxo. O frasco foi purgado com gás N₂ e carregado com 5g (0,06 mol) de N-metilimidazol destilado, 5 mL de acetonitrilo (CH₃CN) e 7,22 g (0,078 mol) de 1-clorobutano, a uma temperatura interna de 348,15-353,15 K, aquecido sob refluxo durante 48 h e arrefecida até temperatura ambiente. O material volátil foi removido da solução amarela resultante sob pressão reduzida. O óleo amarelo claro remanescente foi re-dissolvido em acetonitrilo seco (8,1 mL) e adicionado gota a gota (por meio de uma cânula de 30 mL) em uma solução bem agitada de acetato de etila seco e cristal de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio colocada em um frasco de 100 mL, de três bocas de fundo redondo, equipado com um adaptador para entrada de N₂ e um agitador mecânico suspenso. O sal de imidazólio começou a cristalizar, exotermicamente, quase imediatamente. Após ter sido completada a adição da solução de acetonitrilo, o balão foi arrefecido a -30 °C durante 2 h. A solução sobrenadante foi removida por meio de filtração por meio de uma cânula de filtro e o sólido branco resultante foi seco sob pressão reduzida (0,1 bar) a 30 °C durante 6 horas para obter 9,33 g (89 %) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim][Cl] com um ponto de fusão (T_m) de 66-67 °C.

O [Bmim][BF₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont et al. (J. Dupont, 2002, 2004), utilizando o [Bmim][Cl] anteriormente preparado. Para isso, um frasco de 100 mL, de fundo redondo foi carregado com 5 g (0,028 mol) de pó

fino de [Bmim][Cl] e 3,6 g (0,028 mol) de tetrafluoroborato de potássio e 10 ml de água destilada. O sistema foi agitado à temperatura ambiente durante 2 h obtendo-se uma mistura heterogênea sendo que a água foi removida sob pressão reduzida (0,1 bar) a 353,15 K até peso constante. Na sequência, 6 mL de diclorometano e 1,88g de sulfato de magnésio anidro foram adicionados à suspensão remanescente. Após 1 h, a suspensão foi filtrada e o material volátil foi removido sob pressão reduzida (0,1 bar) a 30 °C durante 2 h para produzir 5,65 g (0,025 mol, 91%) de 1-butil-3- metilimidazólio tetrafluoroborato, na forma de um óleo incolor, de alta viscosidade e com T_m de -74 °C.

1 (b): Síntese de hidrogenossulfato de metilimidazólio [Hmim][HSO₄]

O [HMim][HSO₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont et al. (Hajipour, Khazdooz & Ruoho, 2008), Para isso, foi preparada uma solução de 1-metilimidazol (1,59 mL, 20 mmol) em acetonitrilo (5 mL) e mantida a temperatura de 273,15 K, sob agitação. Sobre esta foi adicionado, gota a gota, ácido sulfúrico concentrado (1,03 mL, 20 mmol). A reação foi mantida sob agitação, por 1 h a temperatura de 273,15 K, e por mais 2 h a temperatura ambiente. Ao término do tempo reacional, o líquido iônico obtido foi lavado repetidamente com éter etílico (3 x 5 mL), para remover os resíduos não iônicos e, em seguida, mantido sob vácuo (4 bar) a temperatura ambiente por 24 h. O hidrogenossulfato de metilimidazólio foi obtido na forma de um óleo incolor, de alta viscosidade com alto grau de pureza, não sendo necessárias purificações posteriores.

2: Espectros de massas do líquido iônico [HMim][HSO₄]

Os espectros mostram a interação do LI [HMim][HSO₄] com etanol em condições supercríticas. No modo positivo do espectro de massas foram observados picos nas razões massa carga (m/z) 83 e 111. O pico na razão m/z 83 representa o íon positivo do LI, ou seja, o anel imidazólio. m/z 111 representa o cátion do líquido iônico

(parte positiva) acoplado com o grupo etil proveniente da molécula de etanol quando submetido às condições supercríticas (temperatura e pressão). No de modo negativo espectro de massas, foram observados picos nas razões m/z 125, 97, 89 e 62. m/z 125 representa o anion do líquido iônico acoplado com o grupo etil proveniente da molécula de etanol. m/z 97 representa apenas o anion (parte negativa) do LI, ou seja, o grupo HSO_4^- . m/z 89 representa outras substâncias presentes no meio reacional, pode ser inferir que seja uma curta cadeia de éster, e m/z 62 provavelmente é resultado da perda de uma molécula de SO_3 proveniente do LI.

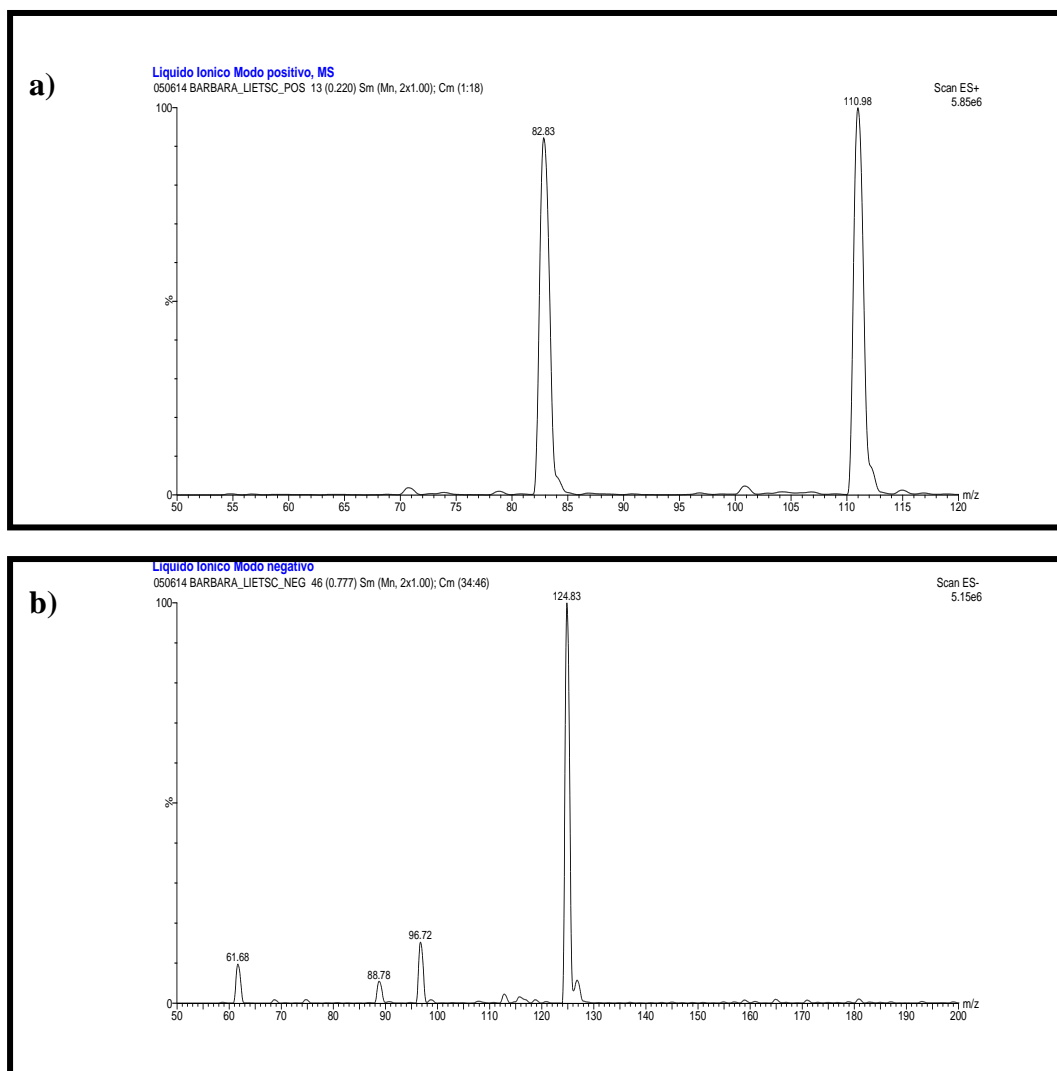


Figure .1: Espectros de massa de $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ após 45 min em EtOHsc a) modo positivo e b) modo negativo.