

Um pouco de História

A origem dos poliésteres remonta às primeiras décadas do século passado. Na Universidade de Harvard, o Dr. Wallace H. Carothers foi um dos principais investigadores que, dando continuidade aos trabalhos do Prof. Staudinger, desenvolveu os princípios da poli-condensação de polímeros de cadeia longa. Em 1928, entrou para a equipa de investigação da Du Pont. Entre múltiplas experiências e descobertas, os investigadores da Du Pont chegaram aos poliésteres, procurando explorar o seu potencial para a produção de fibras.

Em 1941, J.R. Whinfield e J.T. Dickson, investigadores da "Calico Printers Association", de Accrington (Lancashire, Reino Unido) produziram e patentearam uma fibra de poliéster, à qual foi dado o nome *Terylene*. Des-

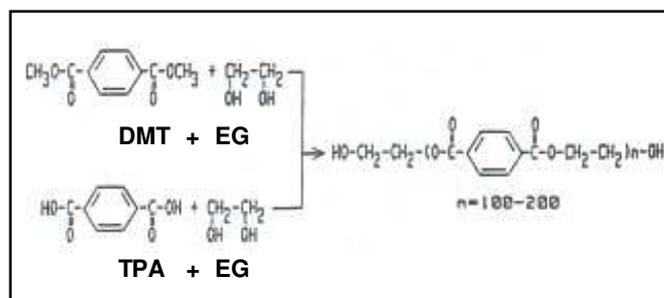
de então, a investigação sobre os poliésteres intensificou-se dos dois lados do Atlântico, dando origem a uma das principais matérias-primas termoplásticas para fabrico de fibras, filmes e embalagens.

As primeiras garrafas de refrigerantes em PET foram fabricadas em 1977, nos E.U.A. Os últimos 20 anos do século passado assistiram à generalização das garrafas PET, que se tornaram um dos principais materiais de embalagens. Os refrigerantes carbonatados foram o primeiro segmento a beneficiar do novo material. No final do século, a embalagem PET tinha chegado a muitos outros mercados. A procura da matéria-prima PET registou aumentos de dois dígitos, situação que ainda hoje se mantém.

Um pouco mais de química

O processo químico que está na base da resina de poliéster apresenta diferenças significativas em relação à polimerização de olefinas. Os passos da polimerização dos poliésteres são independentes e não necessitam de radicais ou iões transmissores de cadeias. Assim, em vez de uma reacção em cadeia (polimerização iónica, Ziegler-Natta ou adição simples), os poliésteres resultam de uma reacção gradual, com intervenção de dois monómeros, contendo, cada um deles, mais de um grupo funcional idêntico. Ao reagirem, possibilitam longas cadeias macromoleculares, de elevado peso molecular. Em cada ligação que é estabelecida, liberta-se uma molécula simples, do tipo H_2O ou CH_4 , o que levou a designar o processo como "condensação", diferenciando-o da polimerização por adição (ou simplesmente poli-adição). Quando os monómeros são ácidos carboxílicos e álcoois (ambos com mais de um grupo funcional), a molécula resultante da reacção apresenta, para além da ligação éster, um grupo terminal carboxilo e um grupo terminal hidroxilo, o que permite a repetição das ligações, gerando uma macromolécula com muitas ligações éster. Daí a designação de **poliéster**.

Na produção do PET utilizam-se, como matérias-primas, o **Ácido Tereftálico (PTA)** e o **Etilenoglicol (MEG)**, que reúnem as características ideais para uma reacção gradual (poli-condensação). O ácido tereftálico (benzenodicarboxílico-1,4) é um sólido pouco solúvel em água, sublima a 300° , e é quimicamente um aromático (mais correctamente um areno). É produzido industrialmente a partir de um xileno, neste caso o paraxileno (p-xileno), cuja principal origem é o petróleo. O paraxileno líquido é oxidado em solução ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ ou HNO_3 diluído), seguindo-se a purificação por extracção do solvente. Desta reacção resulta o ácido tereftálico. Um processo alternativo consiste em oxidar e esterificar uma parte do paraxileno com metanol, de modo a obter um semi-éster que é reciclado para converter a outra parte e



obter o **Dimetiltereftalato (DMT)**. Este apresenta as mesmas características ideais para a reacção de poli-condensação, com a vantagem de ser mais fácil de purificar.

O Etilenoglicol deriva do etileno, um dos monómeros fundamentais das indústrias de petroquímica e plásticos. O etileno pode ser obtido quer através do petróleo (*cracking*), quer através do gás natural. É possível ligar dois grupos hidroxilo à ligação dupla do etileno e obter directamente o álcool desejado. Esta reacção (hidroxilação) exige agentes oxidantes como a solução de $KMnO_4$, ou ainda o ácido perfórmico com água oxigenada, seguido de hidrólise a quente. Um processo alternativo consiste em oxidar o etileno a $250^\circ C$, recorrendo a ar na presença da prata como catalisador, e obtendo um óxido de etileno muito reactivo que hidrolisa facilmente com catálise ácida, dando origem ao etilenoglicol.

Temos então, dois processos alternativos para produzir PET. A reacção entre o Ácido Tereftálico (PTA) e o Etileno Glicol (MEG), ou a reacção entre o Dimetiltereftalato (DMT) e o Etilenoglicol (MEG). No primeiro caso, a reacção típica entre os dois, através dos grupos funcionais (carboxilo e hidroxilo) produz um éster, com rejeição de água. No segundo caso, a reacção rejeita metanol. Em ambos os casos, o resultado é o **PET**, sigla mundialmente usada para designar o **Politereftalato de etileno**.

Da química à matéria-prima para transformação

A fase final de produção de PET inclui a extrusão da massa em filamentos, o arrefecimento em água e o corte em *chips* com a dimensão adequada. A policondensação produz PET amorfo, que é utilizado na produção de fibras ou filmes plásticos. O PET amorfo necessita ainda de processamento adicional para poder ser utilizado na produção de materiais de embalagem. Nesta fase apresenta elevado teor de acetaldeído (que afecta o sabor de vários produtos alimentares), contém impurezas (susceptíveis de provocar degradação no processo de moldação), e tem tendência para aglomerar (afectando a eficiência dos alimentadores de secagem).

Para eliminar estes problemas, o polímero é submetido ao processo de poli-condensação em estado sólido. Os *chips* são cristalizados de forma a evitar que venham a

colar-se. Posteriormente, são sujeitos a secagem para reduzir a hidrólise a altas temperaturas de processamento. A policondensação no estado sólido tem lugar num reactor, no interior do qual os *chips* são sujeitos a altas temperaturas transportadas por gás inerte ou por corrente de ar seco.

A estrutura linear, em conjugação com um processamento apropriado, determina as boas características físicas e químicas do PET: excelente transparência e brilho, alta resistência ao impacto, resistência química, baixa permeabilidade aos gases, boa processabilidade e estabilidade dimensional (baixa deformação sob carga). São estas características que fizeram com que o PET se tivesse tornado num dos melhores e principais materiais para fabrico de embalagens.

