



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

\*PI 04041801\*  
\*PI 04041801\*

## CARTA PATENTE N.º PI 0404180-1

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0404180-1

(22) Data do Depósito : 22/09/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 02/05/2006

(51) Classificação Internacional : B01J 39/16; B01J 41/12

(54) Título : PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS

(73) Titular : Universidade Federal de Minas Gerais, CGC/CPF: 17217985000104. Endereço: Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil (BR/MG).

(72) Inventor : Rochel Montero Lago, Professor(a). Endereço: Rua Castelo de Obidos, 152/301, Castelo, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31330-320.; Maria Helena Araujo, Professor(a). Endereço: Rua Adma Saba Paiva, 34 - Apt. 101, Ouro Preto, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31310-350.; Flavia Cristina Camilo Moura. Endereço: Rua Castelo de Obidos, 152/301, Castelo, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 31330-320.; Marcelo Gonçalves Rosmaninho. Endereço: Rua Divinézia, 246, Providencia, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 22/09/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 8 de Outubro de 2013.

Assinado digitalmente por\_  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

15 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

## **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS**

A presente invenção diz respeito a um processo inovador de transformação de polímeros do tipo poliésteres e poliamidas, especialmente dejetos, em materiais com propriedades de troca iônica através de processos químicos simples e de baixo custo. Nestes processos, dejetos de polímeros tais como poliésteres, por exemplo PET (polietilenotereftalato), e poliamidas, por exemplo o nylon, são submetidos a um tratamento de hidrólise em condições controladas, dando origem a sítios de troca iônica que mostram a capacidade de remover metais de efluentes domésticos, industriais e naturais.

Poliésteres e poliamidas são polímeros extensivamente utilizados atualmente. Os exemplos mais importantes são o poliéster PET (polietilenotereftalato) e a poliamida nylon.

O PET é o melhor e mais resistente plástico para a fabricação de garrafas e embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, etc. Como proporciona alta resistência mecânica e química, impermeabilidade a gases e é bem mais leve que as embalagens tradicionais, o PET mostrou ser o recipiente ideal para indústrias de bebida em todo o mundo, reduzindo custos de transporte e produção.

A demanda mundial de PET no ano 2000 foi de 5 milhões de toneladas. Deste total, a demanda no Brasil foi de 325 mil toneladas. Do total de PET consumido no Brasil, cerca de 81% são utilizados na fabricação de embalagens de refrigerantes, 10% na fabricação de garrafas para água mineral, 5% no envasamento de óleos comestíveis e 4% em outras aplicações. No mundo, a situação é diferente, pois apenas 45% do PET consumido é utilizado na fabricação de embalagens para refrigerantes, 22% para garrafas de água, 6% para embalagens de óleo e 27% em outras aplicações ([www.cempre.com.br](http://www.cempre.com.br), [www.bahiapet.com.br](http://www.bahiapet.com.br)).

Os índices de reciclagem de PET no Brasil são comparáveis aos observados nos EUA. Das 255 mil toneladas de embalagens PET produzidas no Brasil em 2000, apenas 67 mil toneladas, cerca de 26%, foram recicladas.

Atualmente, o maior mercado para o PET reciclado é a produção de fibras para a fabricação de cordas (multifilamento), fios de costura (monofilamento) e cerdas de vassouras e escovas. Outra parte é destinada à moldagem de autopeças, manequins plásticos, garrafas de detergentes, mantas não tecidas, 5 carpetes e enchimentos de travesseiros. Na Europa e nos EUA os consumidores podem comprar refrigerantes envasados em PET contendo 40% de material reciclado. Assim, existem disponíveis no Brasil 188 mil toneladas/ano de PET na forma de garrafas que podem ser transformados quimicamente em produtos de maior valor agregado.

10        Desta forma, mais de 70% das embalagens PET não são reaproveitadas, sendo dispostas no meio ambiente das mais variadas formas. Nestas condições o PET leva mais de 100 anos para se decompor naturalmente.

15        A reciclagem do PET pode ocorrer de três formas diferentes, sempre após a seleção, separação e pré-processamento do material.

Na reciclagem primária, a sucata limpa é triturada em pedaços uniformes, retornando à produção de resina na própria unidade. Na chamada reciclagem secundária, o PET é reprocessado mecanicamente em equipamentos que recuperam o poliéster para a fabricação de fibras, lâminas 20 ou embalagens. Já a reciclagem terciária consiste na reversão química do processo que formou o polímero de PET, possibilitando o retorno às matérias-primas originais, usadas novamente para a fabricação do mesmo produto. Outra forma de aproveitamento é a incineração em unidades termoelectricas que recuperam parcialmente a energia contida no material.

25        No estado da arte, a reciclagem química tem sido alvo de diferentes estudos (D. Carta, G. Cao, C. D'Angeli, *Environmental Science and Pollution Research*, 10, **2003**, 390-394, F. Laoutid, L. Ferry, J.M. Lopez-Cuesta, A. Crespy, *Polym. Degrad. Stab.*, 82, **2003**, 357-363, T. Yoshioka, M. Ota, A. Okuwaki, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, **2003**, 675-679, 30 M.S. Farahat, D.E. Nikles, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, **2002**, 353-362, Y. Yang Y.J. Lu, Y.Y. Xu, H.W. Xiang, *Progress in Chemistry*, 13, **2001**, 65-72, K. László, A. Szücs, *Carbon*, 39, **2001**, 1945-1953, A. M. Kenwright, S. K. Peace, R. W. Richards, A. Bunn, W. A. MacDonald, *Polymer*,

40, **1999**, 2035-2040). Entre as técnicas de reciclagem química podem ser destacadas a degradação térmica e a hidrólise (G. Botelho, A. Queirós, S. Liberal, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, 74, **2001**, 39-48, T. Masuda, Y. Miwa, A. Tamagawa, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Y. Ikeda, *Polym. Degrad. Stab.*, 58, **1997**, 315-320), degradação térmica oxidativa (G. Botelho, A. Queirós, S. Liberal, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, 74, **2001**, 39-48) e a hidrólise (C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, *Polym. Degrad. Stab.*, 67, **2000**, 149-158 e S. D. Mancini, M. Zanin, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, **2002**, 34-40).

10 A invenção aqui apresentada descreve um processo químico para a transformação de polímeros do tipo poliésteres e poliamidas em materiais com propriedades de troca iônica chamadas resinas de troca iônica. No Brasil, estes materiais com propriedades de troca iônica são todos importados com preços elevados.

15 Estas resinas de troca iônica mostram várias aplicações tais como:

- tratamento da água (diminuição da dureza, desmineralização, desalcalinização, remoção de nitratos);
- no processamento de resíduos (radioativos, recuperação de cromatos, etc)
- 20 - processos de separação (purificação de reagentes, extração de metais; separação e concentração de solutos)
- processos catalíticos (reações de hidrólise, epoxidação, esterificação);
- análises química, sínteses química, pesquisa médica e farmacêutica, processamento de alimentos, mineração, agricultura e outra variedade
- 25 de áreas.

O uso de poliésteres e poliamidas para a fabricação de resinas de troca iônica oferece uma rota de reaproveitamento destes dejetos para a produção de um material com aplicação tecnológica e de maior valor agregado.

30 No entanto, nenhuma patente com conteúdo similar ou na mesma área de aplicação dos materiais descritos neste projeto foi encontrada.

No estado da técnica foi realizada uma extensa busca em bancos de patentes e foram encontradas 564 patentes sobre reciclagem de PET. Deste total, além de vários processos de reciclagem mecânica (**Method for recycling of pet,**

**heterogen pet flakes and plastic strid.** ENRIQUEZ MANUEL C; ADAMS KARL G; NELSON JAMES P; VADNAIS GARY L; VAN ERDEN DONALD, HU223008, 2004. **Method for recycling coated plastic molded bodies.** FUSS, Robert; MAI, Peter, WO 03/070376, 2003. **Floor structure using reclaimed pet material.** YOSHIDA, Minoru; YOSHIDA, Hiroshi; HIROSE, Takahiko; MIYADERA, Ryoji. WO 03/054324, 2002. **Method for direct recycling of plastic wastes.** JOSHI, Yash, WO 02/38276, 2001. **Method and apparatus for reprocessing solid polyester material.** UNGER REINHARD; SIECKMANN HARTMUT; WILTZER KARL-HEINZ, US5597852, 1997.), foram encontradas 210 patentes envolvendo o processo de hidrólise (**Method for recycling pet bottle.** NAGANO HIROKI; NAKAO TAKUO; SUZUKI MINORU; CHIKATSUNE TETSUYA; NAKASHIMA MINORU. WO03033581, 2003. **Process for depolymerizing waste polyester.** JIANG YAO; AO YICHANG; WU LIMEI., CN1390826, 2003. **Method of chemical recycling of polyethylene terephthalate waste.** Sirek, Milan; Jirousek, Jaroslav, 221502 - 2002, US6649792 - 2003. **A method for catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate.** GAU JR-YU; JENG WU-SHUEN; WAN BEN-RU. TW448204, 2001. **Production of terephthalic acid and ethylene glycol from polyethylene terephthalate by ammoniolysis.** Murdoch; William Speight, 651161, 2000).

No entanto, todos os processos de hidrólise encontrados visam a despolimerização total do PET, para a recuperação do ácido tereftálico e etilenoglicol. Por outro lado, não foi encontrada qualquer patente sobre a hidrólise parcial de PET com o objetivo de produzir resinas de troca iônica.

Esta hidrólise parcial consiste na reação dos dejetos poliméricos com água na presença de um catalisador, que pode ser ácido ou básico, com um cuidadoso controle das condições de reação tais como temperatura, tempo reação e concentração dos reagentes, produzindo materiais que apresentam excelentes propriedades de troca iônica, capazes de remover metais de efluentes domésticos, industriais e naturais.

A presente invenção pode ser melhor entendida através dos seguintes exemplos:

**EXEMPLO 1.** PET (polietilenotereftalato) em qualquer forma, seja na forma bruta, triturada, de flakes ou extrudada é submetido a um tratamento com uma solução de ácido sulfúrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  a  $80^\circ\text{C}$  por 2 h. O produto obtido é lavado, resultando em um material com excelentes propriedades de troca catiônica.

**EXEMPLO 2.** Dejetos de PET (polietilenotereftalato) em qualquer forma, seja na forma bruta, triturada, de flakes ou extrudada são submetidos a um tratamento com uma solução de NaOH  $5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$  por 2h. O produto obtido é lavado resultando em um material com excelentes propriedades de troca catiônica.

**EXEMPLO 3.** Dejetos de poliamidas (como por exemplo, nylon) em qualquer forma seja bruta, triturada, de flakes, extrudada ou fibras são submetidos a um tratamento com uma solução de ácido nítrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  a  $80^\circ\text{C}$  por 2 h. O produto obtido é lavado, resultando em um material com excelentes propriedades de troca catiônica.

**EXEMPLO 4.** Dejetos de poliamidas (como por exemplo, nylon) em qualquer forma seja bruta, triturada, de flakes, extrudada ou fibras são submetidos a um tratamento com uma solução de NaOH  $5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$  por 2h. O produto obtido é lavado resultando em um material com excelentes propriedades de troca catiônica.

**EXEMPLO 5.** Dejetos de PET (polietilenotereftalato) em qualquer forma seja bruta, triturada, de flakes ou extrudada são submetidos a um tratamento com um fluxo do gás  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{NH}_3$ , em um reator tubular e aquecido a temperaturas de até  $200^\circ\text{C}$  por diferentes tempos. Os materiais obtidos são lavados com uma solução diluída de base para a remoção de traços de ácido tereftálico formado. O material obtido apresenta excelentes propriedades de troca iônica.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS, caracterizado pelo processo de transformação de poliésteres e poliamidas ser através de hidrólise parcial, na presença de ácidos ou bases, para produção de materiais que apresentam propriedades de troca iônica.
2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos poliésteres PET (polietilenotereftalato) e outros poliésteres serem tratados com soluções ácidas compreendendo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ , em concentrações na faixa entre 0,1 a 98% e temperaturas variando de 20 a 300°C.
3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas poliamidas nylon e outras poliamidas serem tratadas com soluções ácidas compreendendo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ , em concentrações na faixa entre 0,1 a 98% e temperaturas variando de 20 a 300°C.
4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos poliésteres PET (polietilenotereftalato) e outros poliésteres, serem tratados com soluções básicas compreendendo  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  ou  $\text{LiOH}$ , em concentrações na faixa entre 0,1 a 20  $\text{mol L}^{-1}$  e temperaturas variando de 20 a 300°C.
5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas poliamidas nylon e outras poliamidas, serem tratadas com soluções básicas

compreendendo NaOH, KOH ou LiOH, em concentrações na faixa entre 0,1 a 20 molL<sup>-1</sup> e temperaturas variando de 20 a 300°C.



## RESUMO

### **“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA A PARTIR DE POLÍMEROS, ESPECIALMENTE DEJETOS DE POLIÉSTERES E POLIAMIDAS”**

- 5 A presente invenção caracteriza-se pelo processo inovador de transformação de dejetos poliméricos em resinas de troca iônica através de processos químicos simples e de baixo custo. Nestes processos dejetos de polímeros tais como poliésteres, especialmente PET (polietilenotereftalato), e poliamidas especialmente o nylon são submetidos a um tratamento de hidrólise em
- 10 condições controladas, dando origem a sítios de troca iônica. O uso em especial de dejetos do PET na fabricação de resina de troca iônica oferece uma rota de reaproveitamento destes dejetos para a produção de materiais de maior interesse econômico e tecnológico.