



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1013783-1 B1



(22) Data do Depósito: 31/03/2010

(45) Data de Concessão: 10/04/2018

(54) Título: PROCESSO DE RECICLAGEM QUÍMICA DO PLA POR ALCOÓLISE

(51) Int.Cl.: C07C 51/09; C07C 59/08; C08F 8/50; C08F 8/12; C08F 6/28

(30) Prioridade Unionista: 14/04/2009 BE 2009/0231

(73) Titular(es): GALACTIC S.A.

(72) Inventor(es): PHILIPPE COSZACH; JEAN-CHRISTOPHE BOGAERT; JONATHAN WILLOCQ

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE RECICLAGEM QUÍMICA DO PLA POR ALCOÓLISE".

DOMÍNIO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um processo de reciclagem química ou ainda denominado despolimerização do polilactídeo (PLA), contido ou não em uma mistura de outros polímeros, para refinar seu monômero ou um derivado deste.

[002] Atualmente, a fim de promover o progresso dos biopolímeros, cuja utilização se inscreve em uma perspectiva de respeito do meio ambiente, é essencial poder demonstrar a confiabilidade da gestão do fim de vida desses produtos. O objetivo da presente invenção é de responder a essa problemática para o caso do polilactídeo (PLA), propondo uma solução original, desmarcando-se daquelas já existentes.

ESTADO DA TÉCNICA

[003] A gestão do fim de vida das matérias plásticas é um elemento muito importante na confiabilidade de um plástico no mercado (por exemplo, o PVC foi retirado do mercado das garrafas em plástico, na falta de um sistema de reciclagem eficaz). Como os plásticos de origem não renovável (oriundos da petroquímica) e embora suas fileiras de fim de vida sejam mais numerosas, os biopolímeros se deparam com desafios técnicos, quando se trata dessa gestão de fim de vida. Notadamente, quando se fala de volumes muito importantes, gerados nos mercados de comodidade, é por isso que é importante tratar esse problema.

[004] Atualmente, diferentes vias que permitem gerar o fim de vida dos dejetos são já conhecidas, tais como a colocação em descarga, a incineração, a impressão, a marcação e a numeração, a reciclagem mecânica ou ainda a reciclagem química.

[005] No nível da colocação em descarga, foi constatado que po-

luentes, principalmente o metano e o dióxido de carbono, mas também pesticidas, metais pesados e adjuvantes, são emitidos quando da degradação em descarga. Se colocar os desejos em descarga foi durante muito tempo uma solução prática e barata, foi observado que, além das emissões de poluentes pré-citadas, os dejetos continuam a se degradarem, produzindo lixiviados e gases devem continuar a ser evacuados e tratados durante períodos que se estendem até várias dezenas de anos. No caso dos biopolímeros, todavia, a poluição é menos importante, considerando-se que os produtos de degradação são menos tóxicos. É preciso, apesar de tudo, considerar a duração de degradação às vezes bem longa, o que pode ser problemático, quando os volumes a tratar são consideráveis.

[006] O objetivo da incineração é de reduzir o volume de dejetos, convertendo-o em gases (CO₂, H₂O, SO_x, HCl, NO_x,...) sendo, portanto, inevitável que a composição do ar nas proximidades dos incineradores seja alterada e contenha níveis de substâncias tóxicas mais elevados. No caso dos bioplásticos, as rejeições de CO₂ são menos problemáticas, pois o carbono não é de origem fóssil, o balanço global permanece, portanto, neutro, até mesmo ligeiramente positivo, considerando-se emissões devido ao processo (biomassa para bioplástica). Ao contrário, os outros dejetos são mais problemáticos e acarretam, portanto, inevitavelmente a alteração da composição do ar. Bem conhecidos e bem explorados, os incineradores poderiam reduzir suas emissões, mas trata-se de uma tecnologia extremamente onerosa, tanto em termos de investimentos quanto de despesas. A incineração oferece, todavia, uma alternativa à colocação em descarga e permite uma produção de energia, com efeito, uma caldeira pode recuperar o calor e valorizá-lo, eventualmente sob a forma de energia elétrica e térmica (cogeração). Os incineradores tendo no passado sido fontes de poluições importantes foram nomeados "centros de valorização

térmica", depois "usinas de valorização energética" ao invés de "usinas de incineração". Todavia, os dossiês de implantação de novas unidades são cada vez mais complexos para gerar, pois os ribeirinhos não aceitam mais ter um incinerador nas proximidades de seu domicílio.

[007] A biodegradabilidade, propriedade importante dos biopolímeros, pode ser valorizada, vantajosamente pela impressão, marcação e numeração que não leva a atingir o meio ambiente, quando as precauções necessárias são tomadas, todavia, a progressão do material de partida para o estágio final depende de um grande número de fatores externos (dimensões dos materiais, taxa de umidade, aeração, pH, flora bacteriana, razão carbono-nitrogênio, ...), limitando, às vezes, sua utilização. Além disso, a dificuldade para identificar e fazer triagem dos produtos contendo polímeros biodegradáveis (embalagens alimentícias, bolsas,...) pode deteriorar a qualidade do composto no caso em que um erro fora da triagem seria cometido. Por outro lado, a melhoria da qualidade do PLA (melhor resistência térmica, melhores propriedades mecânicas,...) acarreta uma degradação mais lenta.

[008] A reciclagem mecânica é também conhecida e utilizada, no caso do polietileno tereftalato (PET), por exemplo. Ela consiste em refundir a matéria, só ou em mistura com a matéria virgem, para fabricar produtos comercializáveis. Os dejetos são lavados, secados, cristalizados e moídos, depois diretamente transformados em produtos acabados ou em granulados que podem então ser comercializados. Essa via é também aplicável ao PLA. Todavia, as temperaturas utilizadas sendo elevadas, uma degradação do polímero é frequentemente observada, implicando uma perda de suas propriedades mecânicas e isto para o PLA como para qualquer outro polímero. O produto pode desde então ser dirigido para aplicações menos nobres ou ser misturado à matéria virgem. Esse tipo de reciclagem não é, portanto, infinito. Além disso, a reciclagem apresenta problemas, quando os plásticos são de

composições diferentes, já que não são geralmente compatíveis entre si. As temperaturas de transformação são, com efeito, diferentes e a mistura de vários plásticos acarreta uma diminuição da qualidade das características mecânicas do produto final.

[009] Essas diferentes técnicas de fim de vida não são ideais, pois as matérias plásticas não são recicladas em elementos de base (monômeros) e, portanto, direta e perpetuamente utilizáveis. Apesar de tudo, esses processos são confiáveis para o PLA, mas isto unicamente se o fluxo de matéria for composto exclusivamente de PLA. Com efeito, se outros polímeros contaminarem o PLA, as diferentes técnicas pré-citadas serão tornadas difíceis. Por exemplo, no caso de uma contaminação no PET, este não é degradado em um composto. No caso de uma contaminação no PVC, uma incineração é possível, mas implica a utilização de fibras onerosas, em razão das liberações nocivas. Quanto à reciclagem mecânica, o produto obtido é completamente desnaturado, caso seja composto de uma mistura de polímeros.

[0010] Uma outra via de reciclagem é também conhecida, a reciclagem química. Frequentemente citada como via ideal de reciclagem, ela consiste em transformar o polímero por um processo químico, tal como, por exemplo: o craqueamento térmico ou catalítico em hidrocarboneto, a pirólise que dá de novo os monômeros, ...Um sistema de reciclagem química para o PET é conhecido, trata-se de sua despolimerização por um diol, denominado também glicólise. A cadeia molecular é rompida e os produtos obtidos são o ácido tereftálico e o etilenoglicol, todavia, determinados mecanismos de degradação, quando dessa despolimerização, geram modificações estruturais irreversíveis da matéria, modificações estas que podem ser responsáveis pelas dificuldades, quando de transformações sucessivas. Um sistema de reciclagem química do PLA pode também ser considerado, a fim de recuperar o monômero, o ácido láctico ou um de seus derivados. Deter-

minadas patentes reivindicam, por exemplo, uma hidrólise rápida (Brake, L.D; Subramaniam, N.S. U.S. Patente 5 229 528, 1993) ou uma solvólise (Brake, L.D. U.S. Patente 5 264 614, 1993; Brake, L.D. U.S. Patente 5 264 617, 1993) de poli(hidróxi-ácido) incluindo o PLA com produção de hidróxi-ácidos ou de seus ésteres. Esses processos conhecidos permitem mesmo chegar a um rendimento próximo de 95%, mas isto implica em passar por numerosas etapas (uma esterificação seguida de uma destilação, essas etapas sendo repetidas em três retomadas). Constata-se, todavia, que essa manipulação apresenta um risco sério de uma tomada em massa, notadamente quando das etapas de destilação, o que torna aleatório uma transposição do processo na escala industrial. Constata-se também que a colocação em solução no álcool não é das mais fáceis. Com efeito, no caso do etanol, por exemplo, não é possível acrescentar de maneira contínua (e, portanto, à pressão atmosférica) o PLA a uma temperatura superior a 78 °C (ponto de ebulição do etanol). Pela baixa densidade de certos moídos não densificados, isto tem, por conseguinte, uma concentração limitada em PLA. Por outro lado, o PLA que alimenta o fluxo da reciclagem química contém geralmente água em baixa quantidade. Essa água podendo provocar uma hidrólise do éster formado, liberando dessa forma o ácido láctico. Essa produção de ácido láctico é muito incômoda no caso em que a qualidade buscada implica em uma purificação por destilação com retificação após a solvólise. Com efeito, a destilação não poderá ser levada de forma ótima, a presença do ácido láctico favorecendo uma oligomerização do meio (BE Patente BE 20080424 "Processo contínuo de obtenção de um éster láctico"). Degrações térmicas (pirólise, por exemplo) do PLA são também conhecidas, levando à formação de lactídeo (F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Polymer Degradation and stability, 53, 329-342, 1996) por um mecanismo de ciclização por adição –

eliminação. Mas esses métodos apresentam um baixo rendimento em monômeros. Além disso, essas diferentes técnicas são frequentemente realizadas à alta temperatura e/ou alta pressão, o que provoca uma degradação química e óptica do ácido láctico obtido.

[0011] Existe, portanto, uma necessidade para um processo simples, eficaz e não desnaturante de despolimerização do PLA, a fim de poder reciclá-lo sob a forma de seu monômero de base ou de um de seus derivados.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO:

[0012] A presente invenção tem por objeto um processo de reciclagem química ou de despolimerização do PLA, contido ou não em uma mistura de outros polímeros, em ácido láctico ou um de seus derivados, como um éster de ácido láctico, por alcoólise, em condições suaves, produzindo monômeros de alta qualidade e de elevado rendimento, aumentando a produtividade, diminuindo as emissões de CO₂ e reduzindo o custo energético.

[0013] Um outro objeto da invenção é de dissolver o PLA em um solvente do PLA que não bloqueia sua despolimerização e que não impõe etapas suplementares de purificação.

[0014] A presente invenção tem também por objeto um processo de reciclagem química de uma mistura de polímeros contendo necessariamente o PLA, segundo o qual se coloca a mistura em solução em um solvente do PLA para separar inicialmente as impurezas sólidas, tais como os outros polímeros diferentes do PLA que não são dissolvidos, e, em seguida, se submete a solução de PLA a uma alcoólise para transformar o PLA em seu monômero ou um derivado deste.

[0015] O processo da presente invenção tem também por objeto utilizar como solvente, para a colocação em solução do PLA, um éster láctico de maneira a simplificar muito o processo, tendo um impacto mínimo sobre todas as etapas do processo de reciclagem química do

ácido poliláctico.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO:

[0016] A requerente descobriu que a condução desse processo de despolimerização podia ser nitidamente melhorada, caso se fizesse previamente uma colocação em solução do PLA ou da mistura de polímeros contendo PLA em um éster láctico.

[0017] O processo da invenção comprehende sucessivamente as seguintes etapas: efetua-se inicialmente uma moagem do PLA ou da mistura de polímeros contendo PLA, utiliza-se um éster láctico para colocar o PLA em solução e simultaneamente separar as impurezas sólidas, tais como os outros polímeros diferentes do PLA que não são dissolvidos, em seguida se submete a solução assim obtida a uma despolimerização por alcoólise e finalmente se purifica o ácido láctico ou um de seus derivados obtidos de modo a se obterem produtos que respondam às demandas específicas do mercado tradicional, tais como as aplicações industriais até mesmo a polimerização do PLA.

1. A moagem dos dejetos de PLA.

[0018] No âmbito da invenção apresentada, as matérias-primas utilizadas, quando dessa reciclagem química, podem ser provenientes de produtos fora de especificação nas unidades de produção, de quedas de produção nas unidades de transformação, assim como de produtos acabados em fim de vida. Efetua-se inicialmente a moagem do PLA ou da mistura de polímeros contendo PLA, segundo qualquer técnica conhecida do técnico, como, por exemplo, a moagem por cisa-lhamento, por impacto, a seco ou sob água. O objetivo dessa etapa sendo de aumentar a superfície específica dos materiais, de maneira a se obter uma relação peso / volume compreendida entre 0,05 e 1,4 t/m³, o que permite facilitar as etapas de manutenção e acelerar a etapa seguinte de dissolução, tornando o processo mais facilmente industrializável. No âmbito da invenção, uma ou várias etapas de mo-

agem podem ser consideradas, seu número sendo função do produto de partida, mas também do custo dessas operações e da granulação final visada. É também possível pré ou pós-tratar esses fluxos de PLA ou de mistura de polímeros contendo PLA notadamente, procedendo-se a uma lavagem com água ou quaisquer outras soluções tais como, por exemplo, solução de soda, potassa, detergente, ... Outros tratamentos, como uma triagem manual ou ainda uma separação automática (magnética, por exemplo) podem ser consideradas, tudo isto com a finalidade de eliminar eventuais dejetos que poderiam alterar a qualidade do produto final ou complicar a purificação. É também evidente que, se os dejetos de PLA ou de mistura de polímeros contendo o PLA, a serem tratados, tiverem uma superfície específica adequada para acionar a colocação em solução, será possível suprimir essa etapa de moagem, sem se separar do processo da presente invenção.

[0019] Após essa etapa de moagem, quando ela é realizada, uma etapa de densificação pode ser considerada, a fim de compactar a matéria, o que melhoraria as etapas de manutenção e de logística.

2. A colocação em solução do PLA ou da mistura de polímeros contendo o PLA moído.

[0020] Coloca-se, em seguida, a mistura de polímeros contendo o PLA, moído ou não e compactado ou não, em solução, antes da etapa de despolimerização. A colocação em solução pode também ser realizada sem uma moagem prévia, caso a forma do PLA ou da mistura de polímeros contendo o PLA (relação peso / volume) o permita. Com efeito, uma das problemáticas do tratamento desse tipo de fluxo é a diferença de massa específica dos diferentes materiais retratados e isto mesmo após a etapa de moagem. Embora se saiba que uma vantagem maior dessa colocação em solução seja de eliminar a problemática da baixa densidade de matéria a tratar (mesmo quando uma etapa de densificação é realizada), levando, portanto, à melhoria da produti-

vidade por unidade de volume. É preciso ainda que o solvente utilizado não seja incômodo para as etapas posteriores.

[0021] Inicialmente, isto permite separar facilmente os outros polímeros diferentes do PLA e recuperá-los para um tratamento específico, separado e posterior.

[0022] De maneira surpreendente descobriu-se então que, realizando essa colocação do PLA em solução, em um éster de ácido láctico, se podia evitar a etapa suplementar posterior de separação, sem diminuir o rendimento em matéria reciclada ou despolimerizada. Trata-se de ésteres, tais como o lactato de metila, lactato de etila, lactato de isopropila, lactato de butila, lactato de hexila,... e mais geralmente de um alquila éster de ácido láctico, cujo radical alquila tem de 1 a 12 átomos de carbono. Descobriu-se também que a colocação em solução no éster láctico tinha a vantagem de poder ser realizada a temperaturas mais importantes que aquelas atingidas quando da solubilização no álcool do qual esse éster é derivado. Com efeito, a temperatura de ebulição do éster é geralmente mais elevada que aquela do álcool, o que permite colocar mais PLA em solução. Além disso, essa colocação em solução é bastante rápida e pode ser feita em alguns minutos.

[0023] A requerente descobriu, então, que era possível por essa manipulação dobrar a capacidade volúmica em PLA e, portanto, a quantidade de matéria tratada. Essa dissolução pode ser prévia ou simultânea à etapa seguinte e é realizada em diferentes temperaturas indo até à temperatura de fusão do PLA. A sociedade requerente colocou também em evidência que era possível eliminar a água presente no PLA durante essa etapa de colocação em solução. Com efeito, considerando-se a temperatura de ebulição dos ésteres de ácido láctico preconizados no processo da presente invenção, a colocação em solução pode ser realizada a uma temperatura de mais de 100 °C e à pressão atmosférica, a água pode ser facilmente eliminada por con-

densação. No caso de uma contaminação do fluxo de PLA por um outro polímero (PET, PE, PVC, PP ou qualquer outro polímero comum), é possível eliminar este por filtragem se necessário a quente, ou qualquer outro meio conhecido do técnico.

[0024] Com efeito, os ésteres lácticos não permitem a colocação em solução dos polímeros pré-citados para os tempos de tratamento requeridos.

3. A reciclagem química do PLA.

[0025] Após essa colocação em solução, a etapa seguinte consiste na despolimerização do PLA, a fim de levá-lo a seu monômero de base (ácido láctico) ou um de seus derivados. É preferível realizar essa operação em condições suficientemente suaves, a fim de evitar uma degradação do ácido láctico ou de um de seus derivados. O fato de dispor do PLA colocado em solução permite evitar dever imperativamente ultrapassar sua temperatura de fusão e, portanto, pelas condições mais suaves, evitar ou reduzir as reações de degradação e permitir assim obter um rendimento próximo de 100%.

[0026] A sociedade requerente provou também que a despolimerização do PLA podia ser feita por alcoólise a uma temperatura compreendida entre 80 e 180 °C, preferencialmente entre 110 e 160 °C e mais preferencialmente entre 120 e 140 °C, sob depressão ou uma pressão compreendida entre a pressão atmosférica e 10 bar até mesmo mais. Essa etapa de alcoólise do PLA permite a produção de um éster de o ácido láctico por ruptura de uma ligação éster do polilactídeo seguida da protonação do grupo carbonila e de um ataque nucleófilo. A protonação do grupo carbonila é realizada graças à utilização de um catalisador de transesterificação, que pode ser sólida ou líquida e de tipo ácido de Lewis como, por exemplo, o octoato de estanho, o lactato de estanho, o octoato de antimônio, o octoato de zinco, o APTS (ácido para-tolueno sulfônico), etc, ou preferencialmente básico, da família

das Guanidinas, como, por exemplo, o TBD (triaza biciclodeceno) e seus derivados. O ataque nucleófilo é feito com o auxílio de um álcool. A quantidade de álcool influenciando a cinética de reação é, todavia, importante manter um compromisso, permitindo evitar a eliminação de uma quantidade muito importante de álcool, quando das etapas de purificação posteriores. No quadro dessa invenção, podem ser utilizados os alcoóis contendo 1 a 12 carbonos, correspondentes idealmente ao éster utilizado para a colocação em solução, tais como o metanol, o etanol, o n-butanol, o isobutanol, o sec-butanol, o terc-butanol, o n-propanol, o isopropanol, o 2-etyl – hexanol, o 2-etyl butanol, o hexanol, ... É também possível eliminar a água presente no PLA, quando dessa etapa de alcoólise, por tratamento do refluxo. A utilização de um sistema de tipo Dean-Stark pode mesmo ser preconizada para uma eliminação por formação de um azeótropo heterogêneo entre a água e o álcool. Pode também ser útil renovar o álcool, caso a água seja eliminada por formação de um azeótropo homogêneo. O álcool contaminado podendo ser tratado por quaisquer técnicas conhecidas do técnico, tal como, por exemplo, as peneiras moleculares, a pervaporação, ...

[0027] Um dos modos particulares dessa invenção é a colocação em solução no éster láctico durante a qual a umidade potencialmente presente no PLA é eliminada por evaporação, a fim de evitar a hidrólise dos ésteres lácticos que serão formados. A liberação de ácido láctico e a oligomerização catalisada por essa mesma molécula são assim evitadas.

[0028] Um modo preferido dessa invenção é a colocação em solução no éster láctico durante a qual a umidade potencialmente presente no PLA é eliminada por evaporação. A reação de alcoólise é, em seguida, realizada sobre a solução isenta de água em presença de um catalisador básico, a fim de eliminar qualquer problema ligado à acidez, quando das etapas posteriores do processo.

4. A purificação do éster do ácido láctico formado por alcoólise.

[0029] Essa parte da invenção consiste na purificação do éster do ácido láctico obtido quando da alcoólise do PLA, a pureza do produto podendo ser variável em função da utilização visada. É possível atingir graus de elevada qualidade respondendo aos critérios do mercado. Qualquer técnica de purificação pode ser considerada como, por exemplo, as separações sólido / líquido, a destilação (retificação...) a cristalização, a extração, a passagem sobre resinas ou quaisquer outros métodos conhecidos do técnico, permitindo o tratamento de moléculas termo-sensíveis.

5. A hidrólise do éster de ácido láctico.

[0030] Nessa invenção, pode também ser considerada a hidrolisação do éster do ácido láctico obtido quando da alcoólise, em ácido láctico. Após a etapa de purificação, o éster de ácido láctico é recuperado a fim de ser hidrolisado. Então, é misturado com água em presença ou não de um catalisador, fixado ou não sobre uma resina. Preferencialmente, este será fixado. A quantidade de água preconizada será mínima para um rendimento máximo, a fim de diminuir o gasto energético, quando da concentração do ácido láctico obtido. Essa hidrólise pode ser realizada à pressão atmosférica ou sob depressão, ela pode também ser levada em batch ou em contínuo por quaisquer métodos conhecidos do técnico, tal como a destilação, a utilização de um reator com escoamento pistão, ... A reação sendo:

[0031] Éster de ácido láctico = água \leftrightarrow ácido láctico + álcool

[0032] É necessário efetuar a extração do álcool, a fim de deslocar o equilíbrio da reação para a formação do ácido láctico.

[0033] O ácido láctico recuperado responde às especificações das aplicações industriais ou outros do mercado. Poderá, em certos casos, ser utilizado para refinar o PLA.

[0034] Outros detalhes e particularidades da invenção, dados a

seguir a título de exemplos não limitativos, sobressaem da descrição como algumas formas possíveis de realização.

EXEMPLO 1: RECICLAGEM DE COPINHOS EM PLA POR COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO EM UM ÉSTER LÁCTICO SEGUIDA DE UMA ALCOÓLISE.

[0035] 1.500 kg de copinhos usados em PLA foram moídos com o auxílio de um moedor com facas. Essa etapa permitiu aumentar a densidade do volume a tratar, com efeito, esta última passou de 0,14 a 0,25 kg/l. Esse moído é, em seguida, colocado em solução em 1.000 kg de LEt a uma temperatura de 130 °C sob agitação. O fim da colocação em solução é observado 5 minutos após o último acréscimo. A fim de eliminar a água potencialmente presente no fluxo de PLA, a agitação a 130 °C e à pressão atmosférica foi prolongada durante 30 minutos. No total, 11 ml de água foram recuperados por condensação.

[0036] A solução obtida foi, em seguida, transferida em um reator vitrificado, permitindo o trabalho sob pressão. 1.917 kg de etanol são em seguida acrescentados, assim como 15 g de TBD. A reação de despolimerização foi em seguida feita entre 2,6 e 2,8 bar. A temperatura máxima obtida sendo de 138 °C, essa temperatura inferior à temperatura de fusão do PLA permite evitar uma degradação do produto. Uma vez a reação concluída, o produto foi analisado. Os resultados são retomados na tabela 1.

TABELA 1: características do alcoolizado de PLA

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
0,08	78,2	21,6	0,09

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de etila

(c): determinado por titulação

[0037] Produto de reação foi, em seguida, purificado por destilação batch. Quando dessa destilação, duas etapas foram observadas:

- fase 1: recuperação do etanol em cabeça de coluna
- fase 2: recuperação do lactato de etila (descrição desta na tabela 2)

[0038] A quase totalidade da solução foi destilada. O resíduo de destilação representa apenas 2% do peso total engajado e é principalmente composto dos resíduos de pintura, sujeiras e outras impurezas.

TABELA 2: características da fase lactato de etila (fase 2)

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico(%)
0,11	98,8	N.D.	0,07

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de etila

(c): determinado por titulação

[0039] Essa maneira de proceder nos permite em uma única etapa reacional e uma purificação simples recuperar 98% do lactato de etila esperado (solvente de colocação em solução e produto de reação), representando um rendimento de recuperação do LEt proveniente da reação de despolimerização de aproximadamente 97%.

EXEMPLO 2: COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO EM UM ÉSTER LÁCTICO

[0040] No âmbito desse exemplo, o PLA moído foi colocado em solução em diferentes ésteres de ácido láctico, o lactato de metila, o lactato de etila e lactato de n-butila, na estufa a 130 °C, à pressão atmosférica e sem agitação. Os resultados dessas colocações em solução são retomados na tabela 3.

TABELA 3: colocação em solução de PLA em diferentes ésteres de ácido láctico.

Teste	Éster	Relação mássica PLA/éster	Tempo(h)	Colocação em solução completa
1	L de metila	1	1,5	Sim
2	L de etila	1	2	Sim
3	L de n-butila	1	3	Sim

[0041] A solubilização com pressão atmosférica do PLA nos ésteres lácticos ou seus alcoóis respectivos foi comparada no exemplo seguinte.

TABELA 4: comparação das colocações em solução do PLA em ésteres lácticos ou seus alcoóis respectivos.

Teste	Solvente	Relação mássica PLA/éster	Tempo (°C)	Tempo (h)	Colocação em solução completa
1	Etanol	1	78 °C	3	Não
2	L de etila	1	120 °C	3	Sim
3	n-butanol	1	120 °C	3	Não
4	L de n-butila	1	120 °C	3	Sim

[0042] No caso do lactato de etila, diferentes relações éster / PLA e diferentes temperaturas foram estudadas e comparadas após uma duração de 4 horas, sem agitação à pressão atmosférica. Os resultados são retomados na tabela 5.

TABELA 5: colocação em solução em lactato de etila de PLA moído em diferentes proporções

Teste	Relação mássica PLA/LEt	t (°C)	Colocação em solução a
1	0,75	130	100%
2	1	130	100%
3	1,5	130	100%
4	2	130	100%
5	1	120	100%
6	1,25	120	100%
7	1,5	120	100%
8	1,75	120	~ 85%
9	2	120	~75%

[0043] Os testes 8 e 9 foram prolongados de 2 horas. A totalidade do PLA do teste 8 é dissolvida. Ao contrário, 10% do PLA do teste 9 não foram dissolvidos.

[0044] Uma colocação em solução de fibras moídas (densidade = 0,22) foi realizada em condições que se aproximam das condições in-

dustriais (agitação, quantidades de matéria muito importantes, à pressão atmosférica,...), 1,5 kg de PLA foram colocados em solução em 1 kg de lactato de etila a 130 °C. O fim da colocação em solução é observado 5 minutos após o último acréscimo. A solução obtida tinha uma densidade de aproximadamente 1,25.

[0045] Foi também tentado colocar em solução diferentes polímeros capazes de poder contaminar o fluxo de PLA, no lactato de etila, a 130 °C, a pressão atmosférica, durante 4 horas e sem agitação. Os resultados são retomados na tabela 6.

TABELA 6: colocação em solução em lactato de etila de diferentes polímeros moídos

Polímero	Relação mássica polímero / LEt	Colocação em solução	Aspecto da mistura
PEHD	1	Não	Suspensão
PP	0,14	Não	Suspensão
PET	0,37	Não	Suspensão
PLA*	1	Sim	Solução

* dado a título de exemplo comparativo

[0046] Este último exemplo tende a provar a possibilidade de separar os polímeros que contaminam o PLA por uma colocação em solução em um éster de ácido láctico. Para confirmá-lo, colocações em solução em lactato de etila, de PLA contaminado por um desses polímeros (10%) foram realizadas a 130 °C, durante 4 horas e sem agitação (relação mássica polímero / LEt = 0,5). Os insolúveis são, em seguida, recuperados por filtragem, depois lavados abundantemente com água, secados e pesados. Os resultados são retomados na tabela 7. As ligeiras diferenças entre as massas antes e depois da tentativa de colocação em solução são devido à precisão do método utilizado.

TABELA 7: colocação em solução em lactato de etila de PLA contaminado por um outro polímero.

Teste	Polímero testado	Quantidade de contaminador antes da colocação em solução	Quantidade de contaminador recuperado
1	PEHD	2,03 g	2,04 g
2	PP	1,99 g	1,99 g
3	PET	2,04 g	2,03 g

EXEMPLO 3: COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO NO LACTATO DE N-BUTILA, SEGUIDA DE UMA RELAÇÃO DE ALCOÓLISE COM O N-BUTANOL.

[0047] 600 g de PLA moído e seco foram colocados em solução em 600 g de lactato de n-butila. A colocação em solução foi realizada em um balão de 3 litros à pressão ambiente e a 130 °C. A fim de representar um fluxo de PLA contendo um pouco de água, 30 g de água foram acrescentados. À solução obtida foram acrescentados 1233 g de n-butanol e 6 g de TBD, a fim de realizar a reação de alcoólise (razão molar butanol/PLA: 2). A reação foi levada durante 20 horas à pressão ambiente e a 120 °C (temperatura suficiente para solubilizar o PLA no éster e suave, o que permite evitar uma degradação do produto). Durante a reação, a água é eliminada por condensação do azeotropo heterogêneo formado pela água e pelo butanol. A fase butanol é reinjetada no balão com o auxílio de um sistema de tipo Dean-Stark. O resultado de alcoólise foi em seguida analisado e os resultados retomados na tabela 8.

TABELA 8: características do produto de reação

Água ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
0,05	74,6	25,3	0,07

(a) : determinado por medida Karl Fischer

(b) : determinado por GC lactato de butila

(c) : determinado por titulação

[0048] O produto de reação foi, em seguida, destilado, a fim de

recuperar o lactato de butila formado. A destilação se desenrolou muito bem, devido à concentração muito baixa em água e em ácido no produto de reação. A fase lactato de etila foi analisada e os resultados descritos na tabela 9.

TABELA 9: características da fase lactato de butila

Água ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
0,17	99,7	N.D.	0,09

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de butila

(c): determinado por titulação

[0049] Essa maneira de proceder nos permite em uma única etapa reacional e uma purificação simples recuperar 97% do lactato de butila (solvente de colocação em solução e produto de reação), representando um rendimento de recuperação do éster láctico proveniente da reação de despolimerização de aproximadamente 96%.

EXEMPLO 4: COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO DE PLA MOÍDO EM LACTATO DE ETILA, SEM ELIMINAÇÃO DE ÁGUA SEGUIDA DA REAÇÃO DE ALCOÓLISE EM PRESENÇA DE ETANOL.

[0050] Em um reator vitrificado são colocados 1.204 kg de copinhos usados em PLA moídos previamente colocados em solução sob refluxo em 1.4 kg de lactato de etila. Em seguida, 1.538 kg de etanol, assim como 12 g de TBD são acrescentados ao PLA colocado em solução. Esse conteúdo é, então, aquecido durante 24 horas, de maneira a se obter uma pressão compreendida entre 2.6 e 2.8 bar. A temperatura máxima obtida sendo de 138 °C, essa temperatura inferior à temperatura de fusão do PLA permite evitar uma degradação do produto. Uma vez a reação terminada, o produto foi analisado. Os resultados são retomados na tabela 10. Vê-se claramente que os teores em água e em ácido láctico daí resultante são significativamente superiores àqueles observados no exemplo 1.

TABELA 10: características do alcoolizado de fibras de PLA.

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico(%)
0,62	80,7	17,7	0,96

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de etila

(c): determinado por titulação

[0051] O produto de reação foi, em seguida, destilado. Quando dessa destilação três fases foram observadas, a primeira sendo a recuperação do etanol na cabeça de coluna. Em seguida, lactato de etila foi obtido. Essa fase foi, em uma terceira etapa, perturbada por uma oligomerização liberando voláteis, impedindo assim de recuperar o lactato de etila puro. A fase lactato de etila foi analisada, os resultados foram retomados na tabela 11.

TABELA 11: características da fase lactato de etila (fase 2)

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico (%)
0,10	99,8	N.D.	0,07

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de etila

(c): determinado por titulação

[0052] Essa maneira de proceder nos permitiu recuperar apenas 61% do lactato de etila teoricamente considerado. Esse exemplo mostra a importância de controlar a umidade capaz de estar presente no PLA.

EXEMPLO 5: HIDRÓLISE DE ÉSTER EM ÁCIDO LÁCTICO

[0053] O lactato de butila obtido no exemplo 4 foi hidrolisado a fim de recuperar o ácido láctico. Para isto, 500 g da fase lactato de butila obtida foram colocados em um balão de 1 litro com 123 g de água (razão molar água/Lbut: 2). A reação foi levada a 105 °C e à pressão atmosférica. A fim de impulsionar a reação para a liberação do ácido láctico, o álcool liberado é eliminado por condensação do azeótropo hete-

rogêneo formado pela água e pelo butanol. A água é separada do butanol com o auxílio de um Dean-Stark e reinjetada no balão de reação. A quase totalidade do lactato de butila é hidrolisada após 20 horas. O produto obtido responde aos critérios de qualidade do mercado. Os resultados são retomados na tabela 12.

TABELA 12: características do hidrolisado após a filtração.

H ₂ O ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
16,7	0,09	N.D.	83,2

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de butila

(c): determinado por titulação

EXEMPLO 6: COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO DE PLA MOÍDO CONTAMINADO COM POLIETILENO TEREFTALATO (2%) EM LACTATO DE ETILA SEGUIDA DA REAÇÃO DE ALCOÓLISE EM PRESENÇA DE ETANOL – ELIMINAÇÃO DO CONTAMINADOR APÓS A COLOCAÇÃO EM REAÇÃO.

[0054] 1,204 kg de copos usados com PLA moído foram contaminados por 2% de polietileno tereftalato, seja 24 g. A mistura foi em seguida, colocada em solução em 1,4 kg de lactato de etila a 130 °C, à pressão atmosférica e sob agitação. O fim da colocação em solução foi observado 5 minutos após o último acréscimo. A fim de eliminar a água potencialmente presente no fluxo de PLA, a agitação a 130 °C e à pressão atmosférica foi prolongada durante 30 minutos. No total, 9 ml de água foram recuperados por condensação. A solução foi em seguida filtrada a quente a fim de recuperar o PET não dissolvido. Essa operação permitiu recuperar a integralidade do polímero contaminador (seja 24 g).

[0055] O filtrado foi transferido em um reator vitrificado, permitindo o trabalho sob pressão. 1,538 kg de etanol são em seguida acrescendados, assim como 12 g de TBD.

[0056] A reação de despolimerização foi em seguida levada entre 2,6 e 2,8 bar. A temperatura máxima obtida sendo de 136 °C, essa temperatura inferior às temperaturas de fusão do PLA permite evitar uma degradação do produto. Uma vez a reação terminada, o produto foi analisado. Os resultados retomados na tabela 13.

TABELA 13: características do filtrado.

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
0,11	80,9	18,9	0,07

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de butila

(c): determinado por titulação

EXEMPLO 7: COLOCAÇÃO EM SOLUÇÃO DE PLA MOÍDO CONTAMINADO COM POLIPROPILENO (1%) EM LACTATO DE ETILA SEGUIDA DA REAÇÃO DE ALCOÓLISE EM PRESENÇA DE ETANOL – ELIMINAÇÃO DO CONTAMINADOR APÓS REAÇÃO.

[0057] 1,204 kg de copos usados com PLA moído foram contaminados por 1% de polipropileno, seja 12 g. A mistura foi em seguida, colocada em solução em 1,4 kg de lactato de etila a 130 °C, à pressão atmosférica e sob agitação. O fim da colocação em solução foi observado 5 minutos após o último acréscimo. A fim de eliminar a água potencialmente presente no fluxo de PLA, a agitação a 130 °C e à pressão atmosférica foi prolongada durante 30 minutos. No total, 10 ml de água foram recuperados por condensação.

[0058] A solução foi, em seguida, transferida em um reator vitrificado, permitindo o trabalho sob pressão. 1,538 kg de etanol são em seguida acrescentados, assim como 12 g de TBD.

[0059] A reação de despolimerização foi em seguida levada entre 2,6 e 2,8 bar. A temperatura máxima obtida sendo de 137 °C, essa temperatura inferior às temperaturas de fusão do PLA e do PP permite evitar uma degradação do produto. Uma vez a reação terminada, o resultado da alcoólise foi filtrado, a fim de recuperar o polímero conta-

minador. Os 12 g de PP inicialmente introduzido no reator foram assim recuperados. O filtrado foi analisado, os resultados retomados na tabela 14.

TABELA 14: características do filtrado

H_2O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Ácido láctico ^(c) (%)
0,12	81,2	18,6	0,09

(a): determinado por medida Karl Fischer

(b): determinado por GC lactato de etila

(c): determinado por titulação

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de reciclagem de uma mistura de polímeros contendo necessariamente PLA, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas que consistem em:

a) moer e/ou compactar a mistura de polímeros até à obtenção de uma relação peso / volume compreendida entre 0,05 e 1,4 t/m³;

b) colocar em solução a mistura de polímeros moídos e/ou compactados em um solvente do PLA, a fim de separar o PLA dos outros polímeros;

c) recuperar os polímeros não dissolvidos para tratamento separado e posterior;

d) recuperar a solução de PLA com uma relação ponderal PLA / solvente compreendida entre 0,5 e 3,0 e submetê-la a uma reação catalítica de alcoólise, a uma temperatura compreendida entre 80 e 180 °C, e a uma pressão compreendida entre 0,05 e 10 bar, a fim de transformar o PLA em éster láctico;

e) purificar o éster láctico assim recuperado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se efetua a colocação em solução da mistura de polímeros em um éster láctico a uma temperatura compreendida entre a temperatura de ebulição da água e a temperatura de ebulição do éster à pressão de serviço, para obter uma relação ponderal PLA / éster láctico compreendida entre 0,5 e 3,0 e, de preferência, compreendida entre 0,75 e 2,0, em que a pressão de serviço está compreendida entre 5 e 1.000kPa (0,05 e 10 bar).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o éster láctico ser escolhido entre os lactatos de alquila, cujo radical alquila contém de 1 a 12 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracteriza-

do pelo fato de que o lactato de alquila ser escolhido dentre o lactato de metila, de etila, de isopropila, de butila ou de hexila.

5. Processo, de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que se conduz a reação de alcoólise catalítica em presença de um catalisador básico.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico ser escolhido dentre as guanidinas, como o triaza biciclodeceno.

7. Processo de reciclagem do PLA por despolimerização deste em seu monômero ou um de seus derivados, caracterizado pelo fato de que compreende a moagem e/ou a compactação do PLA, sua colocação em solução em um solvente, a alcoólise catalítica do PLA dissolvido em éster láctico, e a purificação do éster láctico assim recuperado, em que se efetua a colocação em solução de PLA em um éster láctico a uma temperatura compreendida entre a temperatura de ebulição da água e a temperatura de ebulição do éster láctico à pressão de serviço e isto durante um período de tempo suficiente para se obter uma relação ponderal PLA / éster láctico compreendido entre 0,5 e 3,0 e, de preferência, compreendido entre 0,75 e 2,0, em que a pressão de serviço está compreendida entre 5 e 1.000kPa (0,05 e 10 bar).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o éster láctico ser escolhido dentre os lactatos de alquila, cujo radical alquila contém de 1 a 12 átomos de carbono.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o lactato de alquila ser escolhido dentre o lactato de metila, de etila e de isopropila, de butila ou de hexila.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que se conduz a reação de alcoólise catalítica em presença de um catalisador básico.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico é escolhido dentre as guanidinas como o triaza biciclodéceno.