

MEMORANDO DE OFERTA TECNOLÓGICA

Nº PEDIDO INPI: BR 10 2016 007821-0
DEPÓSITO EM: 08/04/2016

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO A BASE DE GLICEROL RESIDUAL E PET RECICLADO

Inventores

Jarem Raul Garcia, Luis Antonio Pinheiro, Alex Vieira Pedroso, Fábio Santana dos Santos, Rodolfo Thiago Ferreira, Gustavo Marciniuk, Marco A. Voinarovicz, Rodolfo B. Estevam, Felipe T. Y. Kasuga.

Requerente

Universidade Estadual de Ponta Grossa
Departamento
Engenharia de Materiais (DEMA)

RESUMO

O processo de produção de resinas de poliéster insaturado desenvolvido consiste na utilização de glicerol residual, bem como de PET reciclado, como substituintes de matérias-primas derivadas do petróleo. Este processo baseia-se na modificação química do glicerol residual através de reação com um ácido orgânico e posterior utilização do produto na síntese de poliésteres insaturados, podendo estes serem ou não produzidos juntamente com PET reciclado como matéria-prima. Os produtos resultantes apresentam propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ou superiores aos respectivos produtos com matérias-primas de origem fóssil.

DESCRIÇÃO E CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

Os poliésteres insaturados são uma classe de polímeros termorrígidos geralmente utilizados com materiais de reforço como fibras de vidro, fibras de carbono, fibras naturais ou cargas minerais para

formação de compósitos com ótimas propriedades de resistência mecânica, térmica e química, que podem substituir em muitos casos materiais como ferro, aço e concreto. Este tipo de material está entre os mais utilizados industrialmente, pois além do custo relativamente baixo, apresenta de um modo geral, características como facilidade de manuseio, boas propriedades dielétricas, térmicas e mecânicas, facilidade de coloração; uma grande variedade de aplicações em diversos setores como: construção civil, aeronáutico, automotivo, artesanato, sanitário, energia eólica, entre outros; sendo geralmente utilizada na forma de compósito.

Nas formulações atuais de resinas de poliésteres insaturados são utilizados em sua grande maioria matérias-primas derivadas do petróleo como: ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, anidrido ftálico, anidrido maleico, ácidos fumárico, propilenoglicol, dietilenoglicol, etilenoglicol, neopentilglicol, entre outros. Tal fato torna os custos de produção deste tipo de material diretamente dependente das oscilações no custo do petróleo, bem como dependentes da incerteza de disponibilidade desta fonte no futuro.

Logo, a tecnologia aqui apresentada refere-se ao uso de matérias-primas de fonte renovável e principalmente residuais de outros setores produtivos, na síntese de resinas de poliéster insaturado. As matérias-primas em questão referem-se ao glicerol residual e PET reciclado. Esta tecnologia de processo é potencialmente atrativa do ponto de vista ambiental e econômico, pois reduz o impacto ambiental gerado pela destinação desses resíduos, principalmente a

aterros sanitários, bem como auxilia na redução de custos para as geradoras desse resíduo. Além disso, para as produtoras de resinas de poliéster insaturado verifica-se uma alternativa viável para substituição de matérias-primas derivadas do petróleo, reduzindo custos de produção e desenvolvendo positivamente a imagem da empresa no que se refere à sustentabilidade e a responsabilidade ambiental. Entre os principais geradores de glicerol residual destacam-se as indústrias produtoras de biodiesel, sendo o glicerol um subproduto do processo. Já no caso do PET, a indústria de embalagens plásticas e empresas de reciclagem são grandes geradoras.

Logo, constata-se que a aplicação de ambos os tipos de resíduos (glicerol e PET) na produção de resinas de poliéster insaturado é viável quanto à disponibilidade de matéria-prima e de grande interesse econômico e ambiental.

Assim, o modelo de utilidade desenvolvido baseia-se na aplicação de glicerol residual na formulação de resinas de poliéster insaturado, seja com PET reciclado ou não. Entretanto, para isto faz-se necessária uma modificação química deste resíduo através de reação com um ácido orgânico e posteriormente é realizada a aplicação do material resultante de forma direta ao processo comumente aplicado na obtenção de resinas de poliéster insaturado, podendo inclusive, o processo ser realizado de forma contínua (entre a modificação química do resíduo e produção da resina de poliéster insaturado).

Desta forma, esta tecnologia alia resultados positivos do ponto de vista econômico e ambiental tanto para indústrias produtoras de poliéster

insaturado quanto para as empresas geradoras dos resíduos descritos.

ASPECTOS INOVADORES

Obtenção de resinas de poliéster insaturado utilizando glicerol residual e PET reciclado em substituição a matérias-primas derivadas do petróleo através de processo com tecnologia simplificada, insumos residuais de baixo custo e alta disponibilidade e propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ou superiores aos produtos com matérias-primas derivadas do petróleo.

Como principais aspectos inovadores do processo desenvolvido destacam-se:

- Utilização de glicerol residual como substituinte de matérias-primas derivadas do petróleo;
- Simultaneamente ao glicerol residual pode-se utilizar PET reciclado com substituinte de matérias-primas derivadas do petróleo;
- Simplicidade operacional, podendo-se utilizar os equipamentos empregados atualmente na obtenção de resinas de poliéster insaturado;
- Baixo custo de implantação para indústrias do mesmo ramo de atuação.

VANTAGENS COMPETITIVAS

- Fácil obtenção de matérias-primas (glicerol residual e PET reciclado);
- Custo reduzido das matérias primas empregadas (glicerol residual e PET reciclado);
- Resinas de poliéster insaturado obtidas com características mecânicas e térmicas semelhantes ou superiores às respectivas resinas com matéria-prima de origem fóssil;

- Produto com cadeia industrial bem estabelecida.

GRAU DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA

Resultados laboratoriais: com vistas ao desenvolvimento dos referidos produtos, o trabalho experimental consistiu na síntese de resinas de poliéster insaturado isoftálicas e tereftálicas nos laboratórios do departamento de química. As amostras obtidas foram caracterizadas no laboratório multiusuários da uepg (c-labmu) pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (ftir), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (rmn), ensaios mecânicos de resistência a tração e a flexão, microscopia eletrônica de varredura (mev) e termogravimetria (tg). Os resultados comprovam a obtenção de resinas de poliéster insaturado das diferentes classes citadas, sendo estas obtidas com estruturas químicas semelhantes as resinas comerciais. As propriedades mecânicas e térmicas obtidas são semelhantes ou superiores (de acordo com a formulação) aos respectivos produtos disponibilizados no mercado.

INFRAESTRUTURA DISPONÍVEL – UEPG

A Universidade Estadual de Ponta Grossa dispõe de um Complexo de Laboratórios Multiusuário (CLABMU) composto por vários laboratórios que abrigam equipamentos científicos de médio e grande porte, dos quais se destacam:

- Microscópio de força atômica SHIMADZU;
- Espectrofotômetro de espalhamento Raman;
- Espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN (modos de chama e forno de grafite);

- Espectrofotômetro UV/VIS;
- Espectrofotômetro de infravermelho;
- Difratorômetro de raios X;
- Sistema de liquefação de nitrogênio;
- Ultrafreezer;
- Ultracentrífuga refrigerada;
- Liofilizador.

Para além do CLABMU, as atividades são suportadas pelo seguinte aparato experimental:

Caracterização Físico-Química

- Analisador de área superficial QUANTACHROME;
- Granulômetro a laser CILAS 920;
- Equipamento de análise térmica diferencial e gravimétrica NETZSCH STA 409;
- Dilatômetro NETZSCH 402;
- Fotômetro de chama MICRONAL;
- Porosímetro de mercúrio MICROMERITCS;
- Picnômetro de hélio ULTRACHROME, para medida de densidade real de sólidos;
- Difratorômetro de raios X SHIMADZU XRD 6000;
- Espectrofotômetro de fluorescência de raios X SHIMADZU EDX-700X;
- Espectrofotômetro de infravermelho NICOLET NEXUS 470;
- Analisador termomecânico TA 2940;
- Equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) SHIMADZU TA 60;
- Câmara de envelhecimento de polímeros;
- Espectrofotômetro UV-VIS.

Caracterização Elétrica e Térmica

- Impedancímetro SOLARTRON;
- Fonte de tensão estabilizada;
- Fonte de alta tensão KEITHLEY;
- Equipamento para determinação de condutividade térmica por Laser Flash.

Caracterização microestrutural

- Microscópio óptico metalográfico OLYMPUS;
- Microscópio óptico de reflexão e transmissão OLYMPUS com câmara CCD;
- Microscópio estereoscópio LEICA (150X);
- Microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS 550, com sistema EDS acoplado.

Caracterização Mecânica

- Máquina universal SHIMADZU AUTOGRAPH AGS (10 kN);
- Máquina universal SHIMADZU AUTOGRAPH AGS (250 kN);
- Máquina de ensaio mecânico NANNETI;
- Abrasímetro SERVITECH;
- Microdurômetro SHIMADZU HVM2;
- Microdurômetro LEICA;

- Durômetro Vickers e Brinell;
- Durômetro Shore;
- Máquina de ensaio Charpy;
- Máquina de fluência.

Processamento de Materiais

- Equipamento para processamento de materiais compósitos por "squeeze casting";
- Fornos para sinterização JUNG e EDG (1200°C);
- Fornos para sinterização JUNG (1400 °C);
- Forno tubular LINDBERG (1100 e 1700 °C);
- Fornos tipo box LINDBERG (1700 °C);
- Forno para queima rápida;
- Forno para sinterização de metais;
- Equipamento para fabricação de filmes poliméricos por "dip coating";
- Prensa hidráulica NANNETI (30 t);
- Prensa isostática SCHULZ;
- Prensas (10 e 15 t);
- Moinho tipo martelo;
- Moinho excêntrico;
- Moinhos de bolas;
- Mini *Spray Drier*;
- Maromba de laboratório;
- Viscosímetro (cinemática com banho térmico);
- Injetora de termoplásticos BOY-55T;
- Extrusora de rosca simples;
- Viscosímetro BROOKFIELD;
- Laminador de metais;
- Moinho de alta energia SPEX 8000;
- Moinho com acessórios ATTRITOR;
- Moinho planetário FRISTCH;
- Câmara para micro espumação.

Corrosão em Materiais

- Potenciostato/galvanostato e impedancímetro AUTOLAB.

APARATO EXPERIMENTAL

Em nível de bancada, o aparato experimental para produção das resinas de poliéster insaturado em questão baseia-se:

- Manta aquecedora com controle de temperatura;
- Balão de reação de três vias;
- Reagentes;
- Termopar;
- Agitador mecânico;
- Coluna de destilação;
- Bomba á vácuo;
- Cilindro de nitrogênio.

Em escala semi-industrial e industrial o aparato é substituído por reator em inox (podendo este ser de diferentes capacidades) acoplado a um sistema com colunas de destilação, bomba a vácuo e sistema para inserção de nitrogênio.

Referências:

Vilela, C; Sousa, A. F; Fonseca, A. C; Serra,A,C; Coelho,J.F.J; Freire, c.S.R;Silvestre, A.J.D. **The quest for sustainable polyesters – insights into the future.** Polymer chemistry, 2013.

Bakare, F.O; Skrifvars, M; Åkesson, D; Wang, Y; Afshar, S.J; Esmaili, N. **Synthesis and Characterization of Bio-Based Thermosetting Resins from Lactic Acid and Glycerol.** Journal of Applied Polymer Science. 2014,40488, 1-9.

DADOS DOS INVENTORES

Dr. Jarem Raul Garcia

Bacharel em Química formado pela Universidade de São Paulo (1994), Mestre em Ciências (com ênfase em Físico-Química) pela Universidade de São Paulo (1997) e Doutor em Ciências (com ênfase em Físico-Química), também pela Universidade de São Paulo (2002). Atualmente é professor adjunto no Departamento de Química da UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Eletroquímica, e Química de Interface, atuando principalmente em temas relacionados com a preparação eletroquímica de polímeros condutores e sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos e em temas relacionados com o tratamento e proteção de superfícies metálicas. É autor e/ou co-autor de mais de 70 artigos

científicos e 5 patentes sendo estas: Preparação de Folhas de Grafeno a partir de Grafite de Baixa Cristalinidade Proveniente de Diferentes Tipos de Resíduos.2013 (BR 10 2013 019478 6). Processo de preparação de filmes finos ou ultrafinos e nanocompósitos de nanopartículas de óxidos metálicos e/ou metais impregnados e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros. 2008 (PI0004642). Filmes LBLs contendo PPV ancorado ao híbrido silano-Pt utilizados na determinação simultânea de dopamina e interferentes. 2012, Brasil. (PI06538). Processo de Incorporação Consecutiva de Nanopartículas de Prata e Nanopartículas de Óxido de Zinco Sobre Diferentes Tipos de Tecidos. 2013, Brasil. (PI0170356). Processo de separação das camadas de PEBD.AL.PEBD para reciclagem de embalagens cartonadas longa vida através do uso de uma solução composta por uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos. 2011, Brasil. (PI0001689), sendo esta já licenciada para a empresa Zero Resíduos (Ponta Grossa/PR).

Dr. Luis Antonio Pinheiro

Engenheiro de materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (1998), Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2002) e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais também pela Universidade Federal de São Carlos (2006). Atualmente é professor adjunto no Departamento de Engenharia de Materiais da UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Tem experiência na área de degradação e processamento de materiais poliméricos. Possui

seis patentes, sendo estas: Compósito de polímero termoplástico e pó de borracha de pneu (BR 10 2012 01339), Compósitos híbridos com carga mineral e orgânica para a construção civil, indústria moveleira e automobilística (BR 10 2012 01586), Compósitos de resíduos oriundos do beneficiamento de soja com matriz polimérica termoplástica para aplicação na construção civil, indústria moveleira e automobilística (BR10201303304), Processo de obtenção de celulose nanoestruturada a partir de resíduo de soja (BR10201303322), Coiniciador para resinas compostas com efeito antimicrobiano (BR1020150150156) e Compósitos poliméricos com reforço de celulose bacteriana para aplicação na construção civil, indústria moveleira e automobilística (BR1020150184).

Msc. Alex Vieira Pedroso

Bacharel em Química Tecnológica com Ênfase em Química Ambiental pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012. Especialista em Gestão Empresarial pela Faculdade Sant'ana, 2014. Mestre em Química Aplicada com ênfase em química de materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015. Possui experiência em química, com atuação nas áreas de: polímeros condutores, dispositivos fotovoltaicos, compósitos de matriz polimérica e síntese de polímeros termofixos. Trabalhou no setor de pesquisa e desenvolvimento na empresa Águia Química (Ponta Grossa/PR) na área de resinas termofixas. Atualmente é bolsista de apoio técnico do Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Dr. Fábio Santana dos Santos

Bacharel em Química Tecnológica (com Ênfase em Química Ambiental) formado pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007. Mestre em Química Aplicada também pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009. Doutor em Físico-Química no Curso de Doutorado em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO. Atua principalmente nos seguintes temas: polímeros condutores, dispositivos emissores de luz (OLEDs), PPV. Participa atualmente de 4 projetos de pesquisa financiados pelas agências CAPES, CNPq e Função Araucária, nas áreas de química de superfície e produção materiais aplicados a dispositivos fotovoltaicos. Coautor de 2 patentes: Preparação de Folhas de Grafeno a partir de Grafite de Baixa Cristalinidade Proveniente de Diferentes Tipos de Resíduos. 2013 (BR 10 2013 019478 6). Processo de separação das camadas de PEBD.AL.PEBD para reciclagem de embalagens cartonadas longa vida através do uso de uma solução composta por uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos. 2011, Brasil. (PI0001689).

Rodolfo Thiago Ferreira

Bacharel em Química Tecnológica (com Ênfase em Química Ambiental) formado pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013. Mestrando no programa de pós-graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Possui experiência em Química e Astronomia. É coautor de duas patentes, Preparação de Folhas de Grafeno a partir de Grafite de Baixa Cristalinidade Proveniente de Diferentes Tipos de Resíduos. 2013 (BR 10 2013 019478 6). Processo de separação das

camadas de PEBD.AL.PEBD para reciclagem de embalagens cartonadas longa vida através do uso de uma solução composta por uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos. 2011, Brasil. (PI0001689).

Gustavo Marciniuk

Bacharel em Química Tecnológica com ênfase em Química Ambiental pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009. Mestre em Química Aplicada, pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014. Tem experiência na área de eletroquímica e dispositivos híbridos orgânicos e supercapacitores. Atualmente é doutorando em Físico-Química no programa associado de pós-graduação em química - UEL/UEPG/UNICENTRO, trabalhando com compósitos ternários aplicados à dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.

Marco A. Voinarovicz

Graduando do curso de Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Química Ambiental da Universidade Estadual de Ponta Grossa e aluno de iniciação científica na mesma instituição.

Rodolfo B. Estevam

Graduando do curso de Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Química Ambiental da Universidade Estadual de Ponta Grossa e aluno de iniciação científica na mesma instituição.

Felipe T. Y. Kasuga

Graduando do curso de Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Química Ambiental da

Universidade Estadual de Ponta Grossa e aluno de iniciação científica na mesma instituição.

TIPO DE COLABORAÇÃO SOLICITADA

Licenciamento de modelo de utilidade. Produção experimental em escala semi-industrial. Industrialização.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
AGÊNCIA DE INOVAÇÃO E PROPRIEDADE
INTELLECTUAL – AGIPI**

Avenida General Carlos Cavalcanti, N° 4748
84.030-900 Uvaranas, Ponta Grossa – Paraná, BR
Telefone: (42) 3220-3263; E-mail: agipi@uepg.br

LOCAL E DATA:

PONTA GROSSA, 15 DE OUTUBRO DE 2015.

O conteúdo deste documento não pode ser duplicado, usado ou publicado, no total ou em sua parte, para qualquer outro propósito que não de avaliação do potencial comercial da patente.

Este documento não tem valor legal, sendo meramente informativo. Em caso de conflito entre este documento e os contratos assinados pelo cliente com a uepg, o contrato anula o que está contido neste documento.