



**UNICAMP**

TALITA KATIUSKA TAKIZAWA DIAS STEFANELLI

**REMOÇÃO DE CORANTE DE POLI(TEREFTALATO DE  
ETILENO) (PET) ATRAVÉS DE RECRISTALIZAÇÃO E  
SUA POSTERIOR DESPOLIMERIZAÇÃO EM MEIO  
ÁCIDO**

**CAMPINAS**

**2013**





**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**TALITA KATIUSKA TAKIZAWA DIAS STEFANELLI**

**REMOÇÃO DE CORANTE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) ATRAVÉS  
DE RECRISTALIZAÇÃO E SUA POSTERIOR DESPOLIMERIZAÇÃO EM MEIO  
ÁCIDO**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Co-Orientadora: Profa. Dra. Glaucia Maria Ferreira Pinto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Este exemplar corresponde a versão final da dissertação de  
Mestrado em Engenharia Química defendida por Talita Katiuska  
Takizawa Dias Stefanelli em 18 de outubro de 2013.**

  
Maria Regina Wolf Maciel

**CAMPINAS  
2013**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

St32r Stefanelli, Talita Kátiuska Takizawa Dias, 1983-  
Remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (PET) através de  
recristalização e sua posterior despolimerização em meio ácido / Talita Kátiuska  
Takizawa Dias Stefanelli. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.  
Coorientador: Glaucia Maria Ferreira Pinto.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Química.

1. PET (Polietileno tereftalato). 2. Garrafas PET. 3. Polímeros. 4.  
Termogravimetria. 5. Reciclagens - Indústria. 6. Destilação molecular. I. Maciel,  
Maria Regina Wolf. II. Pinto, Glaucia Maria Ferreira. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Removing dye from poly(ethylene terephthalate) (PET) by  
recrystallization and its subsequent depolymerization in acid medium

**Palavras-chave em inglês:**

PET (Polyethylene terephthalate)

PET bottles

Polymers

Thermogravimetry

Recycling - Industries

Molecular Distillation

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Jefferson Ferreira Pinto

Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

**Data de defesa:** 18-10-2013

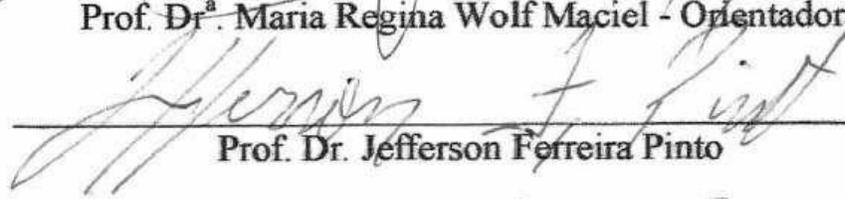
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Talita Katuska Takizawa Dias Stefanelli e aprovada em 18 de outubro de 2013, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



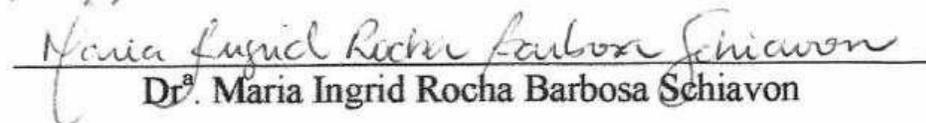
---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora



---

Prof. Dr. Jefferson Ferreira Pinto



---

Dr.<sup>a</sup> Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon



À minha mãe Kazuie (**in memorian**), uma mulher batalhadora, um exemplo de vida para mim,  
ao meu pai Paulo Roberto (**in memorian**), que partiu há muito tempo e sinto saudades.

Ao meu marido Denílson, pelo companheirismo em todos os momentos.

À minha sogra Maria José e ao meu sogro David, pelo grande apoio sempre.

À minha filha Paola, razão do meu viver.

Dedico



## **Agradecimentos**

Agradeço especialmente a Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pelo apoio, incentivo e confiança em minha capacidade de trabalho e em todos os momentos. Muito obrigada pela compreensão demonstrada frente às dificuldades que surgiram ao longo dessa trajetória.

À FAPESP (Fundação de amparo a pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro ao projeto (processo nº 2007/02641-2), com a concessão da bolsa e reserva técnica. Agradeço também pela compreensão e prorrogação de prazos para entrega da dissertação.

À Dra. Gláucia Maria Ferreira Pinto, pela disposição que sempre demonstrou em viabilizar o desenvolvimento do trabalho, com suas valiosas sugestões e ações. Agradeço ainda a confiança, incentivo e apoio em cada etapa, que com certeza foram ingredientes muito importantes para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. José Luiz Trockmam, pelas sugestões que colaboraram para realização deste trabalho.

À minha família, pelo amor e compreensão.

Ao meu marido Denílson, a pessoa que mais proximamente conviveu comigo durante estes anos de pesquisa, pela compreensão quando foi necessário, pelas palavras de conforto e incentivo e pelo companheirismo sempre.

Aos amigos, Adriano, Anderson, Gisele e Juliane, pelo apoio, contribuição e, principalmente, pela amizade.

À Faculdade de Química da PUC–Campinas.

Aos colegas do laboratório LDPS.



## Resumo

O consumo de polímeros sintéticos no Brasil e no mundo vem aumentando há décadas, numa clara demonstração do enorme sucesso conseguido por esses materiais nas mais variadas aplicações.

As características típicas dos polímeros sintéticos, como seu custo praticamente irrisório, baixo peso, boa resistência mecânica, impermeabilidade, transparência e capacidade de coloração mais impressionante lhe conferiram trunfos irresistíveis para seu uso massivo na forma de embalagens, uma aplicação extremamente importante numa sociedade voltada para o consumo. O grande problema dos polímeros sintéticos reside na sua curta vida útil, o que conduz a um rápido aumento da corrente de resíduos, como é o caso das embalagens. Dentro desse âmbito, a reciclagem passa ser uma alternativa promissora. Por definição, a reciclagem é um processo de transformação dos materiais previamente separados para posterior utilização; é a recuperação de resíduos mediante uma série de operações que permitem que materiais processados sejam aproveitados como matéria-prima no processo gerador ou em outros.

A primeira etapa deste trabalho foi a tentativa de fazer a despolimerização de PET utilizando o processo de destilação molecular. Os resultados mostraram que não é possível utilizar o destilador molecular na despolimerização do PET. Na segunda etapa deste trabalho o PET pós-consumo foi submetido à recristalização para remoção do corante, utilizando ácido trifluoroacético como solvente, na tentativa de uma nova alternativa de reciclagem para este material. O material modificado e o PET pós-consumo foram caracterizados por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

**Palavras chave:** PET (Polietileno tereftalato), Garrafas PET, Polímeros, Termogravimetria, Reciclagens – Indústria, Destilação Molecular.



## Abstract

The use of synthetic polymers in the world and particularly in Brazil has been increasing for decades representing the huge success achieved by these materials in various applications.

The main characteristics of synthetic polymers are their low cost and weight, good mechanical strength, impermeability, transparency and the possibility of coloring, which results in their massive use in the form of packaging an application extremely important in a society focused on consumption. Despite all its advantages, the polymers are generally used in the manufacture of objects whose useful life it is extremely short, like bottled water and soft drinks , produced with polyethylene terephthalate (PET), or as previously mentioned, in packs of all species, resulting in a rapid increase in the waste stream. In this scenario, recycling becomes a promising alternative. By definition, recycling is a process of transformation materials previously separated for later use or is the recovery of waste by means of a series of operations that allow processed materials to be utilized as raw material in generating process or in other process.

The first stage of this work was to attempt to make the depolymerization of PET using molecular distillation process, but results showed that it is not possible to use the molecular distiller for the depolymerization of this type of polymer. In the second stage of the work, post-consumer PET was subjected to recrystallization to remove the dye, using trifluoroacetic acid as solvent in in a new attempt to recycle this material. The modified material and post-consumer PET were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

**Keywords:** PET (Polyethylene terephthalate, PET bottles, Polymers, Thermogravimetry, Recycling - Industries, Molecular Distillation.



## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	4
2.1 Polímeros.....	4
2.1.1 Poli (Tereftalato de etileno) (PET).....	4
2.1.1.1 Polimerização.....	6
2.2 Aspectos econômicos, sociais e ambientais relacionados a reciclagem de polímeros.....	7
2.2.1 Reciclagem de Polímeros.....	8
2.2.2 Metodologia de reciclagem de polímeros.....	10
2.2.2.1 Reciclagem Mecânica.....	10
2.2.2.2 Reciclagem Energética.....	17
2.2.2.3 Reciclagem Química.....	17
2.2.2.3.1 Hidrólise.....	18
2.2.2.3.2 Alcólise.....	20
2.2.2.3.3 Glicólise.....	21
2.2.2.3.4 Pirólise.....	21
2.2.2.3.5 Gaseificação.....	23
2.2.2.3.6 Hidrogenação.....	23
2.3 Importantes metodologias de despolimerização já realizadas.....	24

2.4 Reciclagem de PET no Brasil.....	26
2.4.1 Evolução da reciclagem de PET.....	26
2.4.2 Aplicações do PET Reciclado com melhores perspectivas de crescimento.....	28
2.4.3 Destino do PET reciclado no Brasil.....	30
2.5 Destilação Molecular.....	30
2.5.1 Desenvolvimento histórico da destilação molecular.....	31
2.5.2 Características operacionais de destilação molecular.....	35
2.5.3 Destilador molecular de filme descendente.....	36
2.5.4 Destilador molecular centrífugo.....	38
2.6 Remoção de corante de PET.....	39
<b>CAPÍTULO 3 – UTILIAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR NA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET.....</b>	<b>41</b>
3.1 Materiais.....	41
3.2 Metodologia.....	43
3.2.1 Preparo das amostras.....	43
3.2.2 Procedimento para teste de dissolução do PET.....	43
3.2.2.1 Desenvolvimento do método de dissolução.....	43
3.2.2.2 Destilação Molecular.....	44
3.3 Resultados.....	46
3.3.1 Dissolução do PET.....	46
3.3.1.1 Testes de dissolução utilizando amostras de PET na forma de flakes e resinas.....	46
3.3.1.2 Testes de dissolução utilizando glicerina como solvente.....	47
3.3.1.3 Testes de dissolução utilizando monômeros e glicerina.....	48

3.3.1.4 Testes de dissolução utilizando catalisador.....	50
3.3.2 Processo de Destilação Molecular.....	51
<b>CAPÍTULO 4 – REMOÇÃO DE CORANTE DE PET ATRAVÉS DE RECRISTALIZAÇÃO..</b>	
4.1 Escolha do solvente.....	52
4.2 Recristalização.....	53
4.2.1 Metodologia.....	53
4.3 Análises das amostras de PET grau garrafa pós-consumo antes e depois da recristalização...	55
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.3.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	55
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho.....	55
4.3.4 Densidade e cristalinidade.....	56
4.3.5 Viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	57
4.4 Despolimerização do PET em meio ácido após remoção do corante.....	58
4.5 Resultados.....	59
4.5.1 Recristalização.....	59
4.5.2 Análises das amostras de PET grau garrafa pós-consumo antes e depois da recristalização.....	60
4.5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	60
4.5.2.2 Calorimetria diferencial Exploratória (DSC).....	62
4.5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	63
4.5.2.4 Densidade e cristalinidade.....	66
4.5.2.5 Análise de viscosidade e Massa Molar numérica média $\overline{Mn}$ intrínseca $[\eta]$ .....	68
4.6 Despolimerização do PET em meio ácido após remoção do corante.....	69

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Desde tempos antigos, substâncias poliméricas naturais como o âmbar e a goma vêm sendo utilizadas pelos gregos e pelos romanos. Os polímeros sintéticos surgiram mais tarde, como por exemplo, no processo de vulcanização da borracha (a partir do látex), descoberto pela Goodyear em 1839, e no processo de acetilação da celulose descoberto em 1865. Contudo, o primeiro polímero sintético de uso comercial foi produzido apenas em 1907 por Baekeland, o bakelite (CANEVAROLO, 2006). Hoje, os polímeros estão presentes em nosso cotidiano com ampla utilização.

O consumo de polímeros sintéticos no Brasil e no mundo vem aumentando há décadas, numa clara demonstração do enorme sucesso conseguido por esses materiais nas mais variadas aplicações. Existem cerca de 20 grupos de polímeros sintéticos distintos, cada um com vários graus (grades) disponíveis de modo a facilitar a melhor escolha para cada aplicação específica. Existem cinco famílias de plásticos de grande volume, nomeadamente (SOARES, 2010):

- Polietileno, nas variedades de baixa densidade (LDPE), baixa densidade linear (LLDPE) e alta densidade (HDPE);
- Polipropileno (PP);
- Policloreto de Vinila (PVC);
- Poliestireno (sólido (PS) e expandido (EPS));
- Poli (Tereftalato de Etileno) (PET).

As características típicas dos polímeros sintéticos, como seu custo praticamente irrisório, baixo peso, boa resistência mecânica, impermeabilidade, transparência e capacidade de coloração, lhe conferiram trunfos irresistíveis para seu uso massivo na forma de embalagens, uma aplicação extremamente importante numa sociedade voltada para o consumo (EBAH, 2009).

O grande problema dos polímeros sintéticos reside na sua curta vida útil, o que conduz a um rápido aumento da corrente de resíduos, como é o caso das embalagens.

Atualmente, o PET é um dos polímeros sintéticos mais utilizados devido ao grande crescimento de aplicações, devido às suas excelentes propriedades. Entre os vários usos industriais do PET, podem-se destacar o seu uso na área automotiva, eletroeletrônica e de

embalagens para gêneros alimentícios. No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%), destacando-se a indústria de bebidas carbonatadas (refrigerantes). Propriedades como leveza, resistência e transparência fornecem ao PET características desejadas para satisfazer este setor industrial. Sua aplicação como embalagem tem gerado uma grande quantidade de rejeitos urbanos, despertando grande interesse no reaproveitamento desse material a partir de processos de reciclagem (VANINI, 2013). A reciclagem de polímeros é uma questão significativa devido a vários aspectos: necessidade de diminuir a quantidade de rejeito urbano, conservar reservas de energias não renováveis e agregar valor social e ecológico a produtos, valorizando a qualidade de vida e estendendo uma nova oportunidade de recuperação e equilíbrio ao meio-ambiente (ALONSO et al., 2005).

O PET grau garrafa pós-consumo, é o termoplástico mais reciclado no Brasil, colocando o País em uma posição de destaque no cenário mundial de reciclagem mecânica (RM) do PET, ocupando a segunda posição no cenário mundial (53%), perdendo apenas para o Japão (62%) (VANINI, 2013).

Dentro desse âmbito, a reciclagem passa a ser uma alternativa promissora. Por definição, a reciclagem é um processo de transformação dos materiais previamente separados para posterior utilização; é a recuperação de resíduos mediante uma série de operações que permitem que materiais processados sejam aproveitados como matéria-prima no processo gerador ou em outros (ZECK, 2004).

Existem vários estudos relacionados à reciclagem de PET grau garrafa pós-consumo incolor, porém, a quantidade de estudos realizados utilizando o PET grau garrafa pós-consumo colorido ainda é pequena.

## **OBJETIVOS**

### **Geral:**

Estudar o uso da Destilação Molecular para despolimerização do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) e estudar a remoção do corante do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) através da técnica de recristalização.

### **Específicos:**

- Desenvolver método de dissolução de PET para que testes de melhores condições de dissolução sejam realizados;
- Modificar o sistema operacional do Destilador Molecular e o adaptar para processo de tentativa de despolimerização do PET;
- Estudar a remoção do corante de PET, utilizando a técnica de recristalização;
- Estudar a cristalinidade e a densidade do PET antes e depois da recristalização;
- Estudar a viscosidade intrínseca e calcular a massa molar do PET antes e depois da recristalização;
- Analisar as amostras de PET antes e depois da recristalização, utilizando infravermelho e análise térmica.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica deste trabalho. A ideia foi abordar os principais estudos relacionados ao tema proposto, como Poli(Tereftalato de Etileno) (PET), Destilação Molecular e remoção de corante.

#### **2.1 Polímeros**

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia, formando-se a cadeia polimérica. A cadeia polimérica tem alta massa molar e é esta propriedade que confere aos polímeros características únicas e valiosas (CEMPRE, 2003). Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o PP, o PE, o PET, o PVC, etc. (MANO & MENDES, 1999). Os polímeros são classificados como termoplásticos (plásticos), termofixos, borrachas e fibras (AGNELLI, 1996). O termoplástico vem do grego, plastikus, que significa material adequado à moldagem. Os polímeros são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento” tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (MANO & MENDES, 1999), (SPINACE & DE PAOLI, 2005)

Os polímeros termoplásticos são moldáveis a quente e possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmicos e elétricos, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma larga faixa de aplicações. Devido a estas propriedades, o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo (SPINACE & DE PAOLI, 2005).

##### **2.1.1 Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)**

Existem vários tipos de poliésteres, um dos mais importantes é o Poli (tereftalato de etileno) (PET), obtido, por exemplo, pela esterificação direta do etileno glicol e o ácido tereftálico, catalisada por um ácido (SILVA, 2012).

O PET é uma resina de grande utilização, sendo o mais importante poliéster comercial. Foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson em 1941 e no mesmo ano foi patenteada uma fibra à qual foi dado o nome de Terylene (BELLIS, 1998). Desde então, a investigação sobre poliésteres intensificou-se dando origem a uma das principais matérias-primas termoplásticas. É um material semicristalino usado na preparação de uma variedade de produtos de diferentes características físicas e utilizações. Ele pode ser reprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando aquecido à temperatura adequada, esse plástico amolece, funde e pode ser novamente moldado. Possui algumas características importantes, como: absoluta transparência, grande resistência a impactos, maior leveza em relação às embalagens tradicionais e brilho intenso (ROZENDO, 2011). É de difícil solubilidade, sendo solúvel em hexaflúor-isopropanol, ácido triflúor-acético, fenol/tetraclorofenol 50:50, fenol/triclorobenzeno 60:40; e insolúvel em água, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e outros. Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é 70 - 80 °C e a de fusão cristalina ( $T_m$ ) é 250 - 270 °C (SILVA, 2012).

Nos anos 70, foi desenvolvido o processo de injeção e sopro, introduzindo o PET na aplicação para fabricação de garrafas, o que revolucionou o mercado de embalagem, principalmente o de bebidas carbonatadas, ou seja, bebidas contendo  $CO_2$ .

No Brasil, o PET garrafa se tornou disponível apenas em 1988 e foi a partir de 1993 que as garrafas de refrigerantes passaram a ser produzidas em larga escala (DOMINGUES, 2009)

Como o PET é mais forte do que o algodão e a celulose e se mistura muito bem com fibras de algodão, ele também é usado em fibras têxteis. Tecidos feitos com essas fibras são mais resistentes ao enrugamento (amassam menos). Essas fibras são popularmente conhecidas como Dacron® e Fortrel® e são amplamente utilizadas em bens de consumo, como tecidos e linho sintético. O PET também forma um polímero claro, sendo também utilizado em filmes como Mylar®, bem como filmes fotográficos e transparências. As fibras de poliéster também são utilizadas industrialmente na fabricação de fios, corda filtros e também são misturadas com fios de aço na fabricação de pneus.

A principal diferença entre os tipos de PET reside na massa molar ou grau de polimerização que dá origem a diferentes propriedades dos materiais resultantes. Quanto maior a massa molar, maior a resistência mecânica, química e térmica do PET (SOARES, 2010).

### 2.1.1.1 Polimerização

Industrialmente, o Poli(Tereftalato de Etileno) (PET), é obtido por duas rotas químicas:

- Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (Figura 1):

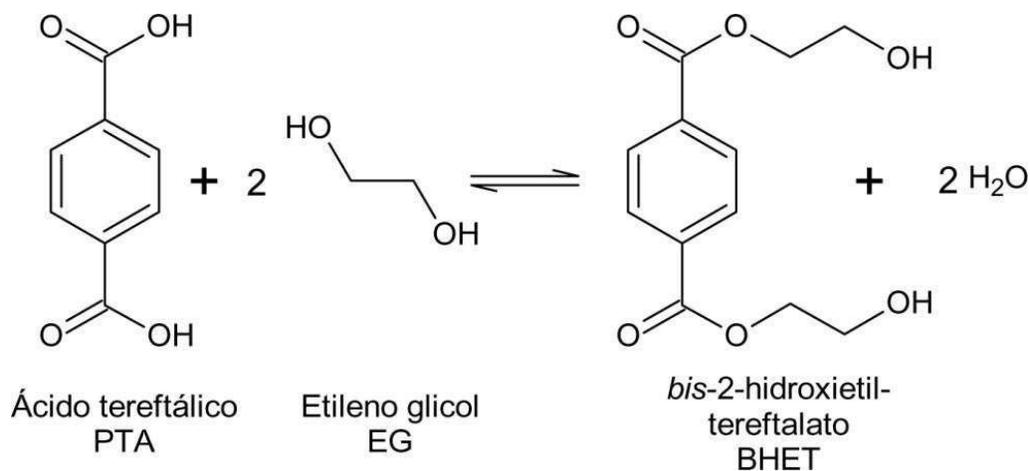


Figura 1: Esterificação direta do ácido tereftálico (PTA) purificado com etileno glicol (EG).

Esterificação: É uma reação de condensação na qual ácidos carboxílicos reagem com alcoóis formando ésteres. Essas reações são catalisadas por ácidos e desenvolvem-se lentamente na ausência de ácidos fortes, entretanto, quando um ácido ou um álcool são refluxados com pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico, o equilíbrio é alcançado em poucas horas. Um excesso de ácido carboxílico ou de álcool, baseados no reagente limitante, e até mesmo, a remoção da água formada no meio reacional contribuem para o aumento do rendimento da reação de esterificação (SOLOMONS & FRYHLE, 2000).

Os cloretos de acila e os anidridos também podem ser utilizados na reação com alcoóis para formação de ésteres, sendo muito mais reativos que os ácidos carboxílicos na reação de adição-eliminação, com a reação ocorrendo rapidamente e não necessitando de um catalisador ácido (SILVA, 2012).

- Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG) (Figura 2):

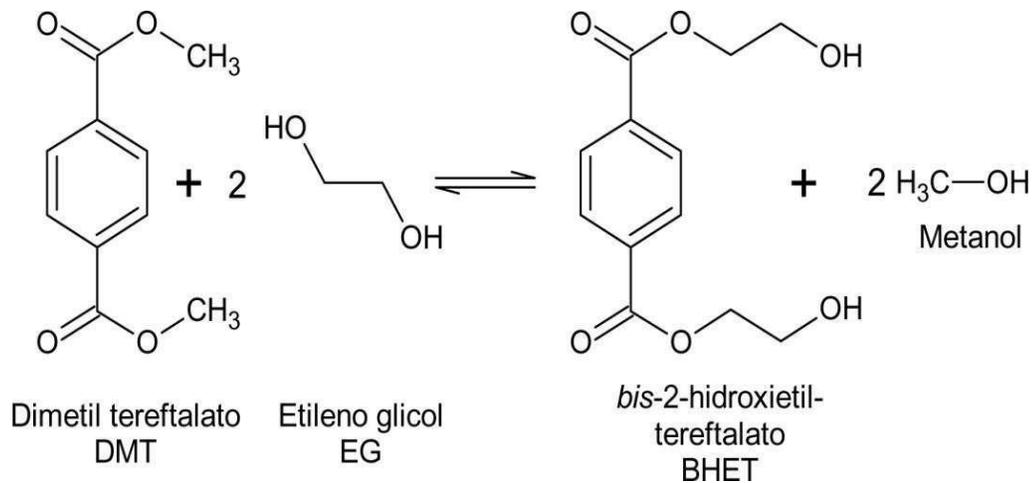


Figura 2: Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com o etileno glicol (EG).

Transesterificação: É uma reação de um éster com um álcool formando outro éster e outro álcool. Esta reação pode ser catalisada por ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl anidro) ou por bases. Para obter bons rendimentos nesta reação, pode-se utilizar álcool em excesso, ou então remover um dos produtos da reação à medida que ele se forma, para que desta maneira o equilíbrio seja deslocado para o sentido da formação do produto e ocorra completo esgotamento dos reagentes (MORRISON e BOYD, 1993).

Os ésteres carboxílicos podem sofrer hidrólise, com formação de um ácido carboxílico e um álcool ou um fenol, caso sejam aquecidos em meio aquoso ácido ou básico. Na hidrólise básica, o ácido carboxílico é obtido sob a forma do seu respectivo sal. No caso de se usar NaOH, o sal formado é um sal de sódio do ácido (MORRISON & BOYD, 1993).

Outro tipo de hidrólise sofrida pelos ésteres é a ácida, esta reversível. Neste caso o ácido age protonando o oxigênio carbonílico tornando o carbono da carbonila suscetível ao ataque nucleofílico da água. Como ocorrido na hidrólise básica, a clivagem se dá no carbono da carbonila e há formação de intermediários tetraédricos (MORRISON & BOYD, 1993).

## 2.2 Aspectos econômicos, sociais e ambientais relacionados à reciclagem de polímeros

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradarem e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, os

resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente. Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos como, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza, a saúde pública e a geração de emprego e renda (SPINACE & DE PAOLI, 2005).

### **2.2.1 Reciclagem de polímeros**

Dentre os polímeros reciclados, o PET destaca-se pelo alto índice de reciclagem atingido em um curto período de existência (CEMPRE, 2011). No início dos anos 80, os Estados Unidos (EUA) e o Canadá reciclavam o PET para fazer enchimento de almofadas, posteriormente, com a melhora na qualidade do PET reciclado, surgiram aplicações importantes, como tecidos e recipientes para produtos não alimentícios. Na década de 1990, o governo americano autorizou o uso do material reciclado em embalagens multicamadas para alimentos onde o material reciclado não tem contato com o alimento, pois fica na camada intermediária (FORLIN & FARIA, 2002).

Nos EUA, Europa e Austrália, os consumidores podem comprar refrigerantes envasados em garrafas de PET produzidas com percentuais variados de material reciclado. Essa aplicação poderá crescer com o avanço da reciclagem química deste material, processo no qual o PET pós-consumo é despolimerizado, recuperando as matérias-primas básicas que lhe deram origem. Com essa matéria-prima recuperada é possível produzir a resina PET novamente (CEMPRE, 2011). Atualmente, nos EUA e em alguns países da Europa, é permitida a utilização de PET reciclado para a confecção de embalagens monocamadas que têm contato direto com alimentos. Para este fim, foram desenvolvidas tecnologias conhecidas como “bottle-to-bottle” e “Super Clean”, que envolvem etapas de lavagem, descontaminação, cristalização, pós-condensação no estado sólido e extrusão do PET. No Brasil, as técnicas “bottle-to-bottle” e “Super Clean”, foram aceitas em 2008. A resolução nº 20 de 26 de março de 2008 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite que as embalagens de PET recicladas sejam utilizadas para o

acondicionamento de alimentos desde que sejam obedecidas as exigências citadas abaixo (ANVISA, 2008):

- Habilitação e o registro do estabelecimento na Anvisa.
- Registro do plástico de Polietileno Tereftalato pós-consumo reciclado (PET - PCR) na Agência.
- Autorizações especiais de uso da tecnologia utilizada de PET-PCR (FDA ou outra referência reconhecida).
- Análise validada de contaminantes e análise sensorial
- Comprovação pelo estabelecimento produtor que dispões de: sistemas de controle de processo/produto e garantia da qualidade, laboratório de análise e pessoal capacitado e programa de monitoramento analítico que assegure a continuidade da qualidade do PET-PCR.
- Na embalagem do produto deverá ser identificado o produtor, o número de lote ou codificação que permita a rastreabilidade.
- Inclusão da expressão “PET-PCR” na embalagem.

Apesar das duas técnicas terem sido aprovadas, outras técnicas existentes mostram que os artefatos fabricados de polímeros reciclados têm limitações de aplicação, ou seja, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, pois, dependendo do uso anterior, ele pode estar contaminado (BRANDRUP, 1992). O PET reciclado é utilizado como fibra têxtil, mantas de não tecido, cordas, resinas insaturadas, embalagens, cerdas de vassouras e escovas e de outros produtos (SAMMARCO & DELFINI, 1999).

Visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados, é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, etc.

A reciclagem do PET tem os seguintes benefícios (ROZENDO, 2011): redução do volume de lixo coletado que é removido para aterros sanitários, proporcionando melhorias sensíveis no processo de decomposição da matéria orgânica (o plástico impermeabiliza as camadas em decomposição, prejudicando a circulação de gases e líquidos); economia de energia elétrica e do petróleo, pois a maioria dos plásticos é derivado do petróleo, e um quilo de plástico

equivale a um litro de petróleo em energia; geração de empregos (catadores, sucateiros, operários, etc.) e menor preço para o consumidor dos artefatos produzidos com plástico reciclado do que os mesmos produtos fabricados com matéria-prima virgem.

## **2.2.2 Metodologias de reciclagem de polímeros**

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (EHRIG & CURRY, 1992).

Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (SPINACE & DE PAOLI, 2005).

### **2.2.2.1 Reciclagem mecânica**

A reciclagem mecânica, como citado por Spinace e De Paoli (2005), pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem e moldagem por compressão. Para este fim, são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) reprocessamento e,

finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Existem variações nestas etapas devido à procedência e ao tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento (KAMINSKY, 1992). Não existem muitos detalhes sobre os processos industriais devido ao interesse econômico das indústrias que atuam neste setor, que normalmente protegem seus procedimentos por patentes (FERRO,1999). Os esforços atuais estão direcionados no sentido de se obter um produto acabado a partir de polímero reciclado que possua propriedades as mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres.

A etapa de separação é importante, pois através dela é necessário limitar as impurezas em níveis inferiores a 1% m/m. A presença de macro contaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas, pode alterar as propriedades do polímero (SANDANI, 1995). Dependendo da forma de coleta, das necessidades do mercado ou do custo de mão de obra, a separação dos polímeros pode ser manual ou automatizada. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada por todos os ramos da indústria de reciclagem de polímeros (SAMMARCO & DELFINI,1999).

No Brasil, a maioria das empresas de reciclagem é de pequeno porte e a mão de obra é barata, sendo a separação feita, principalmente, de forma manual. A separação dos polímeros pode ser feita através da identificação da simbologia contida no produto acabado (Norma NBR 13.230 da ABNT) (Figura 3) e/ou a utilização de testes simples, como o de odor dos vapores de queima, aparência da chama, temperatura de fusão e solubilidade, os quais são baseados em suas características físicas e de degradação térmica, que são distintas (BRAUN,1982; VILHENA, 1999). Além disto, os polímeros são utilizados para fabricação de diversos produtos acabados; no entanto, alguns deles só podem ser produzidos a partir de um tipo específico de polímero, como as embalagens de bebidas carbonatadas que são fabricadas de PET, facilitando, assim, sua identificação e separação do resíduo polimérico (BRAUN, 1982).

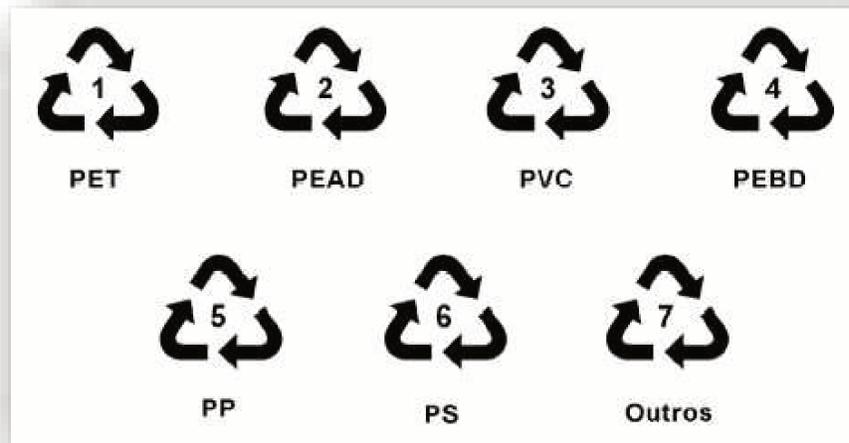


Figura 3: Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas.

Fonte: Norma NBR 13.230 da ABNT (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

De modo geral, as empresas de reciclagem de polímeros fazem a separação por diferença de densidade (VILHENA, 1999).

A separação automatizada baseada na diferença de densidade é muito utilizada para o PE, o PP, o PS, o PVC e o PET e é realizada em tanques de flotação (PASCOE & O' CONNELL, 2003) ou hidrociclones (BESENDORFER, 1996). Quando dois polímeros apresentam densidades próximas, este procedimento torna-se mais difícil (PASCOE & O' CONNELL, 2003). O material metálico é retirado por separação eletrostática (INCULET et al., 1998).

O PET pode sofrer hidrólise, devido à presença de impurezas como o PVC, NaOH, detergentes alcalinos e adesivos (ZANIN & MANCINI, 2004).

A hidrólise do PET é um processo autocatalítico onde os grupos hidroxílicos terminais reagem formando grupos carboxílicos que aceleram a hidrólise, resultando em pontos pretos no produto transparente. A contaminação acima de 50 ppm de PVC torna o PET fora de especificação para a fabricação de filmes 50. Algumas tecnologias alternativas foram desenvolvidas para detectar o cloro do PVC por fluorescência de raios-X, a fim de separá-lo previamente (FRISH & RAZEM, 1995). Além destes métodos de separação de polímeros, também são utilizados a espectroscopia Raman associada à análise multivariada (ALLEN et al.,

1999) ou espectroscopia na região do infravermelho próximo, que identificam polímeros transparentes ou coloridos (GARCIA et al., 2001).

Apesar de se ressaltar a importância da etapa de separação, também é possível reciclar uma mistura de polímeros. Na década de 1970, foram desenvolvidos processos para a reciclagem de resíduos poliméricos misturados que admitem de 30 a 40% m/m de contaminação por polímero não fundido (polímero com alta temperatura de fusão) e outros tipos de materiais, como papel, madeira, vidro ou metal; os outros 60% m/m são constituídos de poliolefinas que possuem baixa temperatura de fusão e acabam encapsulando os contaminantes durante o processamento (KLASON et al., 1993). Duas tecnologias, uma japonesa e outra Belga (Syntal), desenvolveram a chamada “madeira plástica”. Neste tipo de processo, pode-se utilizar uma mistura de PEBD, PEAD, poli (acrilonitrila-cobutadieno- co-esireno) (ABS), PP e até 20% m/m de PVC, sem problemas de liberação de gases tóxicos. O PS e as poliamidas são aceitáveis até 10% m/m e o PET deve ser usado numa proporção máxima de 5% m/m para não prejudicar a resistência e o acabamento dos perfis. A madeira plástica pode ser utilizada e trabalhada como a madeira comum (SOUZA, 1993). A madeira plástica pode ser utilizada em mourões de cerca, cruzetas para sustentação de fios elétricos, pontalotes de construção civil, madeiras para bancos de praças, postes de sinalização de ruas e estradas, instalações para marinas e locais onde a corrosão seja elevada, pois estes objetos podem ficar expostos a intempéries sem sofrerem uma degradação muito rápida (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

No Brasil, também, foram desenvolvidos produtos provenientes dos resíduos sólidos urbanos; o IMAWOOD® (constituído de mistura de poliolefinas provenientes de sacos e sacolas plásticas, principalmente PEBD e PEAD) e o IMACAR® (constituído de uma mistura de poliolefinas com predominância de PP e baixo teor de EPDM provenientes de paraquedas descartados), cujas marcas foram registradas pelo Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (MARTINZ et al., 1999).

Depois da separação, os resíduos poliméricos devem ser moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma aproximada de “pellets” antes do reprocessamento. Isto permite acomodar melhor o material no equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente. A presença de pó proveniente da moagem é inconveniente, pois este funde antes

e atrapalha o escoamento do material nos equipamentos de processo (SPINACE E DE PAOLI, 2005).

O polímero depois de moído é lavado normalmente em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido (EHRIG & CURRY, 1992). Nesta etapa, é necessária a remoção de resíduos de detergente. A água de lavagem é tratada e reutilizada no processo (REMÉDIO et al., 1999). A secagem do material é importante, pois alguns polímeros como os poliésteres ou as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento. O resíduo de detergente pode agir como catalisador na hidrólise. O máximo de umidade residual tolerável para as poliolefinas é de 1% m/m e para os poliésteres ou as poliamidas deve ser inferior a 0,02% m/m (AL-ABDULRAZZAK & JABARIN, 2002). A secagem pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico. Após a secagem, os polímeros são formulados, ou seja, são colocados aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento, etc., dependendo da aplicação final (SAHNOUNE & LOPEZ, 2003). A quantidade e o tipo de antioxidantes e plastificantes adicionados nos polímeros pós-consumo normalmente são os mesmos utilizados para os polímeros virgens. Como cargas de reforço podem ser utilizadas as cargas minerais, como carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. As cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, tais como fibras vegetais. A adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros reciclados e torná-los competitivos em relação aos polímeros virgens. Para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e a carga de reforço, utiliza-se um agente de acoplamento, o qual é uma molécula bifuncional que se liga quimicamente à superfície das duas fases. Uma forte ligação interfacial favorece a mistura destas fases, promovendo uma melhora nas propriedades de compósitos e blendas. Os agentes de acoplamento mais utilizados são organosilanos, organotitanatos e polímeros funcionalizados (especialmente funcionalizações ácidas) (MITTAL, 1983). Os agentes de acoplamento são adequados para a reciclagem de laminados multicamadas como PE/PA e PE/PET (PFAENDNER, 2001). Os aditivos à base de alcóxidos de titanatos ou zirconatos têm sido usados em concentrações da ordem de 0,2% m/m, visando promover a copolimerização ou a compatibilização in-situ de polímeros, como PELBD (polietileno de baixa densidade linear), policarbonato (PC), PET e PP e ainda atuaram como pigmento. A utilização destes aditivos promoveu uma melhora nas propriedades mecânicas dos produtos, diminuição da temperatura e dos ciclos de processamento (MONTE, 2002). Também é

possível formular os polímeros pós-consumo adicionando pequenas quantidades de material virgem, visando melhorar as propriedades dos polímeros reciclados. As poliolefinas possuem uma estrutura química mais estável comparada aos poliésteres e poliamidas, portanto, são menos reativas e sofrem pouca degradação durante o processamento. Consequentemente, para estes materiais a adição de pequenas quantidades de polímeros virgens pode levar a um efeito sinérgico. Já no caso dos poliésteres e poliamidas nem sempre isto ocorre, pois como eles são mais reativos normalmente degradam com maior facilidade durante o processamento. Neste caso, a mistura do material virgem e pós-consumo pode levar a uma separação de fases e, consequentemente, a um decréscimo das propriedades mecânicas (MARTINS & DE PAOLI, 2002). Após a formulação, o polímero pode ser reprocessado e, finalmente, obtido um novo artefato.

O processo de extrusão pode ser utilizado para se obter um produto acabado, como por exemplo, um perfil, ou em conjunto com outros processos como a injeção e a termoformagem. Não é conveniente utilizar apenas o processo de injeção ou a termoformagem, pois os produtos obtidos não apresentam uma homogeneidade adequada, influenciando no seu desempenho final. Quando os polímeros pós-consumo apresentam uma variedade de cores também é importante fazer a homogeneização prévia (normalmente por extrusão), para depois processar por injeção ou termoformagem. Devido a isto, o processo de extrusão é muito utilizado para a reciclagem de polímeros (SPINACE E DE PAOLI, 2005)

O polímero reciclado normalmente é heterogêneo, acarretando em variação das propriedades mecânicas do produto acabado. Esta heterogeneidade está relacionada à degradação que os polímeros sofrem durante as etapas do processo (moagem, lavagem, secagem, extrusão, etc.) acarretando em degradação por cisalhamento, termo-oxidativa e por hidrólise. As poliolefinas sofrem principalmente degradação termo-oxidativa e por cisalhamento, podendo resultar em cisão de cadeia e/ou reticulação, levando à diminuição ou aumento da massa molar, respectivamente. Os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas são mais susceptíveis à hidrólise, resultando na redução da massa molar (SPINACE E DE PAOLI, 2005)

Em todos os casos, ocorre um aumento da polidispersidade do tamanho das cadeias, afetando algumas propriedades como aparência, resistência química e características mecânicas. Alguns trabalhos sobre reciclagem mecânica por extrusão convencional mostraram que existe um limite no qual as propriedades dos polímeros são mantidas. Por exemplo, no caso do PET após

três ciclos de processamento ocorre uma variação drástica nas propriedades mecânicas tornando-o duro e quebradiço e, portanto, não é possível utilizá-lo para as mesmas aplicações do polímero virgem (SPINACE & DE PAOLI, 2001). Outros trabalhos mostraram que é possível reprocessar o PP mais de dez vezes, sem que ocorra alteração significativa nas propriedades mecânicas, o que é desejável do ponto de vista industrial (MIHUT et al., 2001). Para minimizar este problema, é importante eliminar a maior quantidade possível de resíduos e de umidade (SANTOS et al., 1999); além disso, no caso do processamento por extrusão é importante a utilização de um desenho específico de rosca, por exemplo com barreiras, a qual promove uma plastificação do polímero reciclado de forma mais eficiente que as roscas convencionais, reduzindo assim a degradação dos polímeros durante o processamento (GOERZ, 2001).

A caracterização “on-line” é outro recurso de baixo custo que pode ser usado para garantir a qualidade dos produtos obtidos com polímeros reciclados. Conhecer as propriedades dos polímeros durante o processo de transformação é um conceito promissor, que torna confiável o uso de polímeros reciclados. Já foi testado um sistema “on-line” onde foram avaliadas a cor e a tenacidade do polímero, permitindo a rejeição de lotes fora de especificação. A determinação de outros parâmetros “on-line” como a composição química e o módulo de Young também foram estudados (SCHUBERT & EHRENSTEIN, 2000).

Existe uma grande preocupação com a reciclagem do PVC, devido à possibilidade da liberação de HCl durante o reprocessamento; no entanto, ele pode ser reciclado mecanicamente e deve ser cuidadosamente separado dos outros polímeros (PIVA et al., 1999). Recentemente, foi desenvolvido pela Solvay/SolVin um processo em larga escala chamado Vinylloop® para separar o PVC de outros polímeros através de dissolução seletiva sob pressão em metil-etil-cetona. Neste processo obtém-se o PVC limpo, que pode ser usado em novas formulações (YERNAUX & SAFFERT, 2003).

O polímero reciclado é utilizado para fabricação de novos artefatos, normalmente diferentes dos que deram origem ao resíduo.

É crescente o número de trabalhos na literatura sobre a reciclagem mecânica dos termoplásticos encontrados nos resíduos sólidos urbanos reportando estudos sobre os processos e as propriedades dos polímeros reciclados (MASPOCH et al., 2003). Apesar de apenas os termoplásticos serem considerados recicláveis por métodos mecânicos, também é possível a reciclagem de termofixos e elastômeros. Os termofixos podem ser usados como carga de reforço,

ou incorporados para confecção de outros termofixos (PEDROSO et al., 2002). Os elastômeros reticulados podem ser incorporados na matriz de elastômero virgem ou pós-consumo (SPINACE & DE PAOLI, 2005), desvulcanizados e misturados com termoplásticos (SCURACCHIO et al., 2001), ou no caso específico de luvas de látex, podem ser descontaminadas, processadas por “mastigação” e misturadas em cilindros, sendo produzida uma manta que posteriormente pode ser utilizada como matéria-prima para as mesmas aplicações da borracha natural (ÉSPÉR et al., 2001).

#### **2.2.2.2 Reciclagem energética**

Se o reuso do resíduo polimérico não é prático ou econômico, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração.

No Japão, os resíduos sólidos urbanos são pré-separados em materiais combustíveis e não combustíveis para serem incinerados. Neste país, em 1993, cerca de 50% dos resíduos sólidos urbanos contendo 67% de resíduos poliméricos foram incinerados em dois mil incineradores municipais (NIR et al., 1993). O conteúdo de energia dos polímeros é alto e muito maior que de outros materiais. O valor calórico de 1 kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1 L de óleo combustível e maior que o do carvão. Os resíduos poliméricos contidos no resíduo sólido urbano contribuem com 30% deste valor calórico, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor (KAMINSKY, 1992).

Os polímeros contendo halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias, podem causar problemas durante a combustão devido à liberação de HCl ou HF, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas (MADER, 1992). Atualmente é utilizado lavador de gases reduzindo a emissão de HCl aos limites legais. Os polímeros contendo nitrogênio em sua estrutura liberam NOx. Além disso, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes nos polímeros (KAMINSKY, 1992).

#### **2.2.2.3 Reciclagem química**

A reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise. A despolimerização consiste na reversão de um polímero para o seu monômero, ou para um

polímero de menor massa molar. Esta reversão pode ocorrer quando o polímero se encontra exposto a temperaturas muito elevadas, a determinados produtos químicos ou à umidade.

A solvólise tem sido utilizada, principalmente, para reciclar polímeros que apresentam heteroátomos em sua cadeia principal. Os polímeros que satisfazem esta condição são mais suscetíveis ao ataque de substâncias químicas como água, álcoois, aminas, amônia e ácidos carboxílicos. Esses processos são denominados, respectivamente, hidrólise, alcoólise, aminólise, amonólise e acidólise. Quando esses processos são conduzidos em condições adequadas de temperatura e pressão, os polímeros despolimerizam em compostos de massa molar mais baixa, de forma relativamente controlada. É comum o solvente de uma solvólise ser escolhido de maneira a regenerar o monômero ou a produzir oligômeros, embora seja possível obter uma grande variedade de produtos por esta rota, dependendo da natureza do polímero base e do solvente utilizado (ROZENDO, 2011). A reciclagem química pode ser dada também por métodos térmicos (pirólise a baixas e altas temperaturas, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos).

A despolimerização consiste na reversão de um polímero para o seu monômero, ou para um polímero de menor massa molar. Esta reversão pode ocorrer quando o polímero se encontra exposto a temperaturas muito elevadas, a determinados produtos químicos ou à umidade. Neste trabalho, será estudado o processo de despolimerização como alternativa para a reciclagem do PET pós-consumo.

#### **2.2.2.3.1 Hidrólise**

A hidrólise do PET vem sendo estudada desde o final dos anos 50 em virtude de sua importância enquanto processo degradativo. A hidrólise conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Por exemplo, através da reação de hidrólise do PET é possível obter os produtos de partida que são o etileno glicol e o ácido tereftálico. Estes podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente. O processo de hidrólise é utilizado pela United Resource Recovery Corporation que construiu uma planta para recuperar rejeito de PET com 40% m/m de impurezas. (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

Os processos de despolimerização por hidrólise e glicólise de polímeros foram patenteados nos anos 60 e 70 (BRANDRUP et al., 1996). De modo geral, a solvólise é utilizada para polímeros como os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas (PASZUN & SPYCHAJ, 1997). Já os métodos térmicos e/ou catalíticos são mais utilizados para poliolefinas. A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento. A hidrólise conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. A utilização da hidrólise como uma maneira de despolimerizar o poliéster está normalmente associada a sistemas pressurizados que permitam temperaturas superiores às da ebulição da água. Já sistemas desenvolvidos a temperaturas e pressões baixas, normalmente empregam concentrações relativamente elevadas de reagentes que alterem o pH do meio, fornecendo íons à reação (PASZUN & SPYCHAJ, 1997). No caso da hidrólise em meio ácido, assim como em meio neutro, o início da reação ocorre pela desestabilização da carbonila do grupo éster por meio do íon hidrogênio (H<sup>+</sup>). Ocorre a formação de quantidades iguais de finais carboxílicos e hidroxílicos, podendo gerar, no limite da degradação, um sal do ácido tereftálico (REICH & STIVALA, 1971). No entanto, as metodologias de hidrólise encontradas na literatura são dispendiosas. Para alcançar altos rendimentos da reação esses métodos necessitam do uso de soluções concentradas (YOSHIOKA & OKUWAKI, 1994), altas temperaturas (CAMPANELLI et al., 1993), catalisadores (CAMPANELLI et al., 1994) ou altas pressões (WAN et al., 2001). Abaixo da faixa do ponto de fusão do PET, que é entre 255 e 265 °C, a hidrólise é claramente uma reação heterogênea, ocorrendo na interface sólido-líquido. Por isso os efeitos na mudança da área superficial efetiva das amostras durante a despolimerização devem ser considerados no estudo cinético. Vários autores realizaram o estudo cinético da reação de despolimerização do PET em temperaturas abaixo do ponto de fusão considerando o meio homogêneo (OKU et al., 1997) o que pode levar a erros na dedução correta da equação cinética e consequentemente na interpretação dos parâmetros cinéticos.

Yoshioka e colaboradores aplicaram o modelo de diminuição da partícula sem reação no núcleo para realizar o estudo cinético da despolimerização do PET pós-consumo em pó em meio ácido usando solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (YOSHIOKA et al., 1998), posteriormente solução de ácido sulfúrico. Observaram um aumento da área superficial das amostras de PET não reagidas em função do aumento da conversão em PTA devido à formação de poros e rachaduras

na superfície do PET. Adicionaram essa correção ao modelo original e verificaram que a equação cinética deduzida apresentou uma boa concordância com os dados experimentais. No entanto, obtiveram bons rendimentos somente após longos tempos de reação, em torno de 24 horas a 100 °C, usando solução de  $\text{HNO}_3$  13 mol.L<sup>-1</sup> e, em torno de 1 hora a 190 °C, usando solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 mol.L<sup>-1</sup>.

Kao e colaboradores (KAO et al., 1998) estudaram a despolimerização da resina de PET virgem a temperaturas acima do seu ponto de fusão usando água como agente hidrolítico. Estudaram o efeito da velocidade de agitação do meio reacional na eficiência da reação de despolimerização. Realizaram experimentos entre as velocidades de agitação de 50 e 600 rpm, verificando que acima de 200 rpm o processo de resistência à transferência de massa foi eliminado, de modo que a reação alcançou maiores conversões após 10 min de reação a 265 °C e 400 rpm, mantendo a relação em massa de PET: água em 1:10. Esses tempos são menores comparados aos resultados de Yoshioka e colaboradores (YOSHIOKA & OKUWAKI, 1998). Nessas condições, os autores atribuíram o aumento na eficiência da despolimerização ao aumento da concentração de grupos carboxílicos durante a reação e à eliminação do processo de resistência à transferência de massa do meio reacional em maiores velocidades de agitação. No entanto, ainda não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre a influência do processo de transferência de massa no rendimento e cinética de despolimerização do PET abaixo do seu ponto de fusão.

#### **2.2.2.3.2 Alcoólise**

Na alcoólise ou especificamente na metanólise, o material é tratado com excesso de metanol. Em um típico processo de metanólise, o PET fundido é misturado com metanol na presença de um catalisador ácido ou básico, aquecendo-se a mistura entre 160 e 240 °C por 1 hora, a pressão de 2,03 a 7,09 MPa. A tolerância de impurezas deste método é inferior a 10% m/m, o que é uma vantagem comparada a outros métodos como o reprocessamento, onde o limite é inferior a 1% m/m. Também é possível a despolimerização do PET até a obtenção dos monômeros, utilizando o metanol no seu estado supercrítico. O grau de despolimerização e a seletividade do tereftalato de dimetila aumentam com o aumento da razão metanol/ PET e com a

temperatura e tempo da reação. A metanólise é utilizada em várias plantas piloto de recuperação como a da Eastman Chemical, da Du Pont e da Hoescht Celanese (BRANDRUP et al., 1996).

#### **2.2.2.3.3 Glicólise**

A glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, através de uma reação de transesterificação. Por exemplo, a quebra da cadeia do PET com excesso de etileno glicol é realizada em atmosfera de nitrogênio a 4 MPa de pressão e na presença de acetato de zinco como catalisador. O principal produto formado é o oligômero de tereftalato de bis-hidroxi-tila (KAO et al., 1997). Outros exemplos são a despolimerização de poliuretanas (PU) e elastômeros (BORDA et al., 2000). O trabalho de WU et al. (2002) mostra que a PU de resíduo de refrigeradores foi despolimerizada em atmosfera inerte, usando etilenoglicol como solvente e acetato de potássio como catalisador. Após 2 horas de reação usando 2% m/m de catalisador foi obtido um rendimento de 87-95% de polióis.

Diversos autores (Baliga et al., 2004; Campanelli et al., 1993; Kao et al., 1997; apud ROZENDO, 2011), citam uma reação de glicólise muito conhecida, que é a reação de despolimerização de PET com etileno glicol (EG), originando o tereftalato de bis(hidroxi-etileno) (BHET) e oligômeros de PET. No entanto, os produtos resultantes desta glicólise são muito cristalinos, tornando o material muito quebradiço.

O dietileno glicol (DEG) é o segundo diol mais usado nas reações de glicólise de PET. Os oligômeros resultantes contêm dois segmentos de diol: um derivado do diol e o segundo derivado do EG (ROZENDO, 2011).

#### **2.2.2.3.4 Pirólise**

A pirólise à baixa temperatura é a degradação térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio. Neste caso, ocorre principalmente a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais de partida para produção de poliolefinas. Na pirólise à alta temperatura, ocorre a decomposição térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, obtendo-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos

petroquímicos padrões. Em poucos casos, é possível recuperar os monômeros como produto principal. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigênio-ar) ou indiretamente (troca de calor). Os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise. No entanto, obtém-se uma grande variedade de produtos de decomposição que são de difícil separação e, além disso, possuem um valor comercial menor que os produtos obtidos por hidrólise. A pirólise é um processo complicado, pois os polímeros possuem baixa condutividade térmica e a degradação das macromoléculas requer alta quantidade de energia. A pirólise de polímeros tem sido estudada em vasos de fundição, alto forno, autoclaves, tubos reatores, forno rotatório, reator de leito fluidizado, etc. (KAMINSKY & EGER, 2001).

No Japão, uma planta de pirólise de leito fluidizado opera com ar ou oxigênio como gás fluidizante no reator. A oxidação parcial gera parte da energia de fissão necessária e parte do produto é queimado. Os produtos oleosos são parcialmente oxidados e o conteúdo de sua energia é cerca de 10% menor que os hidrocarbonetos puros (BRANDRUP et al., 1996).

No caso do PVC, os produtos de pirólise consistem principalmente de HCl (56% m/m) e negro de fumo, enquanto que a composição de outros polímeros é similar à obtida para o PE. O HCl proveniente da decomposição do PVC pode ser neutralizado com óxido de cálcio, formando o cloreto de cálcio. Quando são formadas grandes quantidades de cloreto de cálcio, pode ocorrer o entupimento do fluidizador (SPINÁCE & DE PAOLI, 2005).

A partir de poliésteres, poliamidas, poliuretanas e materiais contendo celulose são formados o dióxido e o monóxido de carbono (BRANDRUP et al., 1996). Os óleos obtidos da pirólise de resíduos poliméricos contêm entre 50-200 ppm de compostos organoclorados. No entanto, não foi detectada a presença de dibenzodioxinas cloradas (altamente tóxicas) nestes compostos, o que foi confirmado por numerosas análises. A quantidade de cloro não deve exceder 10 ppm para que estes compostos sejam utilizados nas plantas petroquímicas (KAMINSKY, 1993). Portanto, é adicionado vapor de sódio no fluxo de gás de pirólise para minimizar a quantidade de halogênios no óleo obtido (WINTER et al., 1995).

A degradação térmica de polímeros pode também ser realizada na presença de catalisadores, como as zeólitas (THOMAS, 1997), visando aumentar o grau de conversão e a seletividade dos produtos obtidos (CHIU & CHENG, 1999).

A vantagem da pirólise em relação à combustão é a redução de 5 a 20 vezes no volume do produto gasoso, conduzindo a uma considerável economia na purificação do gás obtido. Adicionalmente é possível obter hidrocarbonetos e, em alguns casos, produtos químicos brutos com alto valor comercial.

#### **2.2.2.3.5 Gaseificação**

A gaseificação é um processo onde é inserido oxigênio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Neste processo que ocorre na presença de oxigênio e vapor d'água em temperaturas entre 1200 e 1500 °C, são recuperados CO e H<sub>2</sub>, pequenas quantidades de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e alguns gases inertes. Goulart e colaboradores (GOULART et al., 1999) estudaram o processo de gaseificação de rejeitos de pneus em leito fluidizado e observaram que os subprodutos do processo possuem elevado potencial de utilização na indústria, tanto com insumos de processos produtivos (negro de fumo) como energético (voláteis e óleo obtido a partir da condensação dos vapores da gaseificação).

#### **2.2.2.3.6 Hidrogenação**

Na hidrogenação a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, os quais são posteriormente saturados com hidrogênio, obtendo-se hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e mistura de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel (BRANDRUP et al., 1996). A hidrogenação ocorre em temperaturas entre 440 a 480 °C e pressão de 15 a 25 GPa. A hidrogenação também é utilizada para reciclar resina epoxireticulada com anidridoftálico, usando tetralina e 9,10-diidroantraceno na temperatura de 340 °C por 2 horas, recuperando cerca de 99% de produtos como fenol, p-isopropilfenol e anidrido ftálico. A hidrogenação também pode ser usada para reciclar resina fenólica, resinas melanínicas e poliéster insaturado (BRAUN et al., 2002).

Os métodos de despolimerização permitem obter os monômeros de partida, que podem ser purificados por métodos convencionais e re-polimerizados, formando polímeros virgens (SPINÁCE E DE PAOLI, 2005).

### 2.3 Importantes metodologias de despolimerização já realizadas

▪ KOSMIDIS et al. (2001) - A despolimerização foi realizada em um balão de fundo redondo (2 L), equipado com um condensador de refluxo e um agitador mecânico com aquecimento elétrico. Foi feita com hidróxido de sódio aquecido na faixa de 70 – 95 °C. A reação foi de 5 a 6 horas, com 98% de despolimerização.

▪ MANCINI & ZANIN (2002) - O estudo foi realizado em um balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo. O balão foi imerso num banho de óleo mantido a aproximadamente 110 °C, o que permitiu que o líquido no interior ficasse em temperatura constante de 100 °C.

Após determinado tempo, a reação, realizada sob agitação magnética, foi interrompida e por meio de filtração se separou a fração líquida da sólida. Posteriormente, a fração sólida foi submetida a lavagem (com 250 mL de água destilada) e secagem (12 horas a temperatura ambiente e 5 horas a 75 °C). No limite das despolimerizações de PET com ácido acético, ácido sulfúrico, água pura e acetato de sódio, forma-se o ácido tereftálico, que fica na fase sólida, e o etilenoglicol, que vai para a fase líquida. Dessa forma, a extensão da reação foi medida a partir da quantificação. Para tanto, uma amostragem de massa conhecida da fração sólida seca foi depositada num tubo de ensaio e neste foram colocados 15 mL de solução 5M de hidróxido de amônio. Após 10 minutos de reação com agitação magnética, a fração sólida (PET não completamente reagido) foi separada da líquida (contendo o sal de amônia, solúvel), submetida à secagem e posteriormente à pesagem. No caso da reação com solução de hidróxido de sódio, o limite da despolimerização forma, além do glicol, um sal de sódio do TPA (tereftalato dissódico), solúvel em água. Após a separação da fase sólida da solução reagente, a lavagem realizada foi suficiente para solubilizar o sal. Após a secagem da fração sólida, esta foi pesada e seu resultado comparado com a massa de polímero posta para reagir. Os resultados foram:

- Água pura, ácido acético e acetato de sódio não degradam o PET
- Ácido sulfúrico = 80%
- Hidróxido de sódio = 95% em 7 horas (granulometria maior);
- Hidróxido de sódio = 98% em 5 horas (granulometria menor)

▪ MISHRA et al. (2003) - A despolimerização foi realizada com ácido clorídrico, utilizando autoclave equipado com uma constante rotação agitador à velocidade de 500 rpm, o que garante a

boa mistura da mistura de reação. Foi agitado em alta pressão e em temperaturas de 100, 150, 200 e 250 °C e em 200, 300, 400, 500, 700 e 800 psi de pressão. A despolimerização máxima de PET para monômero foi de 91,38% obtida em 200 °C e 800 psi.

▪ MISHRA & GOJE (2003) - A despolimerização foi realizada com ácido nítrico, foi submetido a processos em batelada a temperatura de 88-120 °C e 1 atm de pressões. O tempo de reação utilizado de 30-200 min.

▪ MISHRA & GOJE (2003) - Despolimerização foi realizada por glicólise com etilenoglicol em reator em batelada a pressão de 1 atm e variações de temperaturas de 100-200 °C em intervalos de 10 °C. O tamanho da partícula de 5,0 - 51,2 mm, tempo de reação de 30 – 150 min, com despolimerização máxima de 99%.

▪ GOJE et al. (2004) - Despolimerização de poli (tereftalato de etileno) (PET), em solução aquosa de hidróxido de sódio foi realizado num processo em batelada 90-150 °C e 1 atm pressão por condições variáveis de PET e dimensão das partículas de 5,0 – 51, 2 mm. O tempo do processo também variou entre 10-110 min, com despolimerização máxima de 91%.

▪ CASTRO et al. (2005) - Despolimerização de poli (tereftalato de etileno) (PET), em solução de etanol foi realizado num processo em batelada 528 K e 7,600 – 11,600 kPa , tempo de reação de 5 horas, com despolimerização máxima de 98,5%.

▪ CURTI & RUVOLO (2006) – O PET pós-consumo, obtido a partir de garrafas, foi submetido à reciclagem química usando solução de hidróxido de sódio em etilenoglicol. Foi verificado que o rendimento da reação e a cinética de despolimerização foram influenciados pela velocidade de agitação do meio reacional. A 1360 rpm a resistência ao processo de transferência de massa do produto sólido a partir da superfície das amostras de PET não reagidas para a solução foi eliminada e a reação passou a ser controlada pela etapa química. A equação cinética deduzida a partir do modelo considerando o meio heterogêneo apresentou boa concordância com os resultados experimentais e os valores das constantes de velocidade aparentes foram altos, comparados com valores de outros trabalhos da literatura. Estes resultados sugerem que o meio alcalino usado é bastante eficiente, pois a 1360 rpm e a 170 °C apenas 6 min foram suficientes para obter 100% de tereftalato de dissódio.

▪ DI SOUZA et al. (2008) - A despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET pós-consumo, em solução aquosa 7,5 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio foi testado a 100 °C e a 1 atm, com objetivo de obter o ácido tereftálico. O efeito de tensoativos e da concentração da solução

sobre o rendimento da despolimerização foi estudado quantitativamente via gravimetria e análises térmica. Excesso de solução alcalina aumenta a velocidade de reação dobrando o rendimento em reações com partículas grosseiras. Os tensoativos DDS e Tween são eficientes na catálise das reações equimolares com partículas grosseiras, mas não afetam as reações com solução alcalina em excesso.

- GOTO (2009) - Foi revisado o desenvolvimento da reciclagem química de plásticos, incluindo o PET, por meio de reações de decomposição em fluídos supercríticos. Reações de decomposição avançam rapidamente e seletivamente usando fluidos supercríticos em relação aos processos convencionais. Plásticos, como o PET, são relativamente fáceis de se despolimerizar em água supercrítica ou alcoóis.

- KAMBER et al. (2010) - Neste trabalho foi descrito a despolimerização do poli (tereftalato de etileno) (PET). A transesterificação utilizada para despolimerizar o PET emprega um catalisador altamente eficiente, carbeno N-heterocíclicos.

- FUKUSHIMA et al. (2011) - A Despolimerização de poli (tereftalato de etileno) (PET) foi demonstrada usando 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-eno (TBD) na presença de etileno glicol em alta temperatura, sob pressão atmosférica para a produção de bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET) e alto rendimento. Este catalisador orgânico permitiu menor tempo de reação, bem como a temperatura do processo de baixa.

- VANINI et al. (2013) – Foi desenvolvida uma nova metodologia de reciclagem química do poli (tereftalato de etileno) grau garrafa pós-consumo, através da reação de despolimerização em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio, NaOH, de 7,5 mol L<sup>-1</sup> a 100 °C) e como catalisador o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB (1 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>). A presença de CTAB aumentou o rendimento da reação em cerca de 85% e reduziu o tempo reacional de 6 para 2 horas, quando utilizado em mistura NaOH/CTAB na proporção de 4:1 (% v/v) com 2 g de PETpc.

## **2.4 Reciclagem de PET no Brasil**

### **2.4.1 Evolução**

O volume de PET reciclado no Brasil segue crescendo como mostra o censo do ano de 2012 (Figura 4). Este volume mantém o Brasil entre os líderes mundiais do setor.

A evolução da reciclagem é impressionante: em 2004 foram recicladas 167 mil toneladas; e, em 2012, foram 331 mil toneladas. Com índice de reciclagem de 47% em 2004 para 58.9% em 2012 (Figura 5).

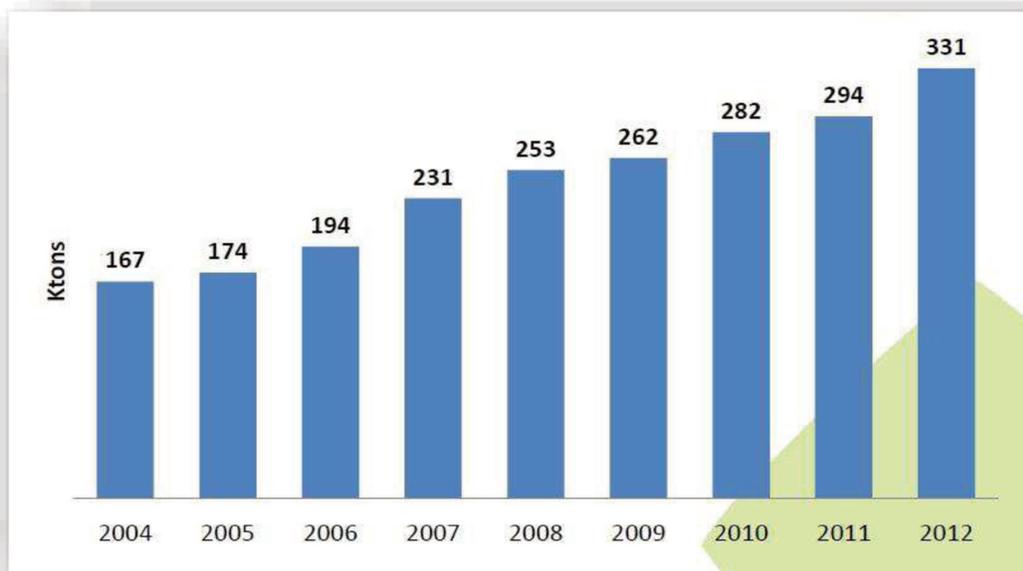


Figura 4: Evolução da Reciclagem de PET no Brasil.

Fonte: ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET (2013).

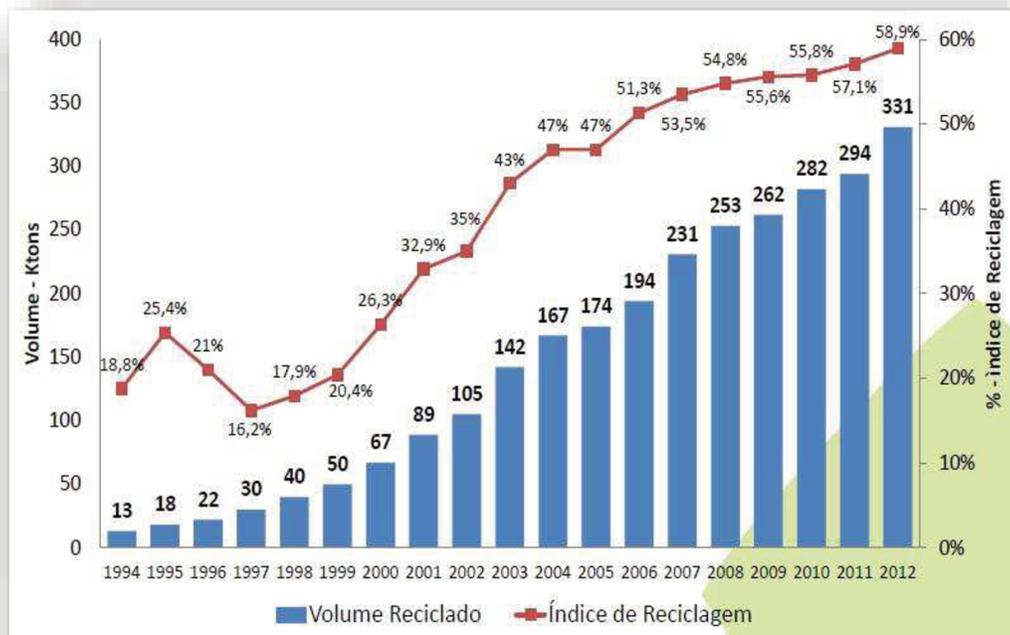


Figura 5: Evolução do índice de Reciclagem de PET no Brasil.

Fonte: ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET (2013).

#### 2.4.2 Aplicações do PET Reciclado com melhores perspectivas de crescimento

Como se pode observar na Figura 6, as perspectivas de utilização de PET reciclado seguem crescendo na utilização no mercado de embalagens para alimentos e não alimentos, com 46% em 2012, através da técnica Bottle-to-Bottle e na utilização no mercado têxtil, com 25% em 2012.

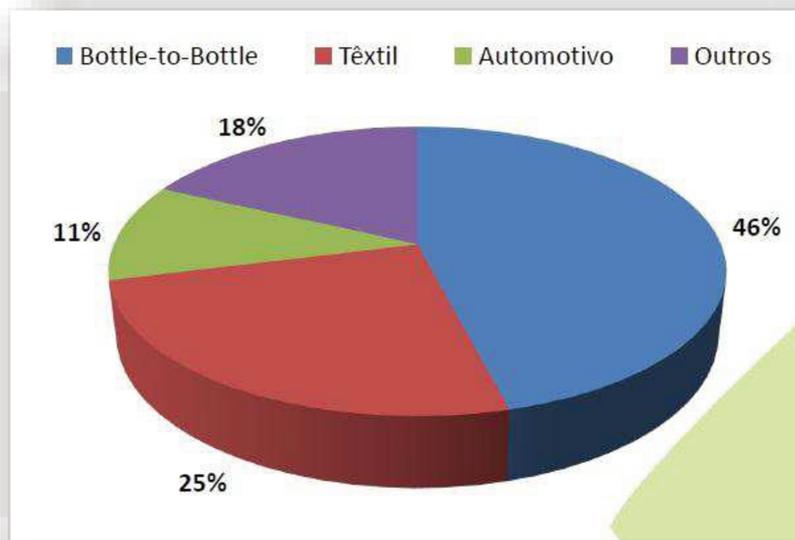


Figura 6: Aplicações do PET reciclado com melhores perspectivas de crescimento.

Fonte: ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET (2013).

### 2.4.3 Destino do PET reciclado no Brasil

Os usos finais do PET reciclado em 2012 pode ser observado na Figura 7.

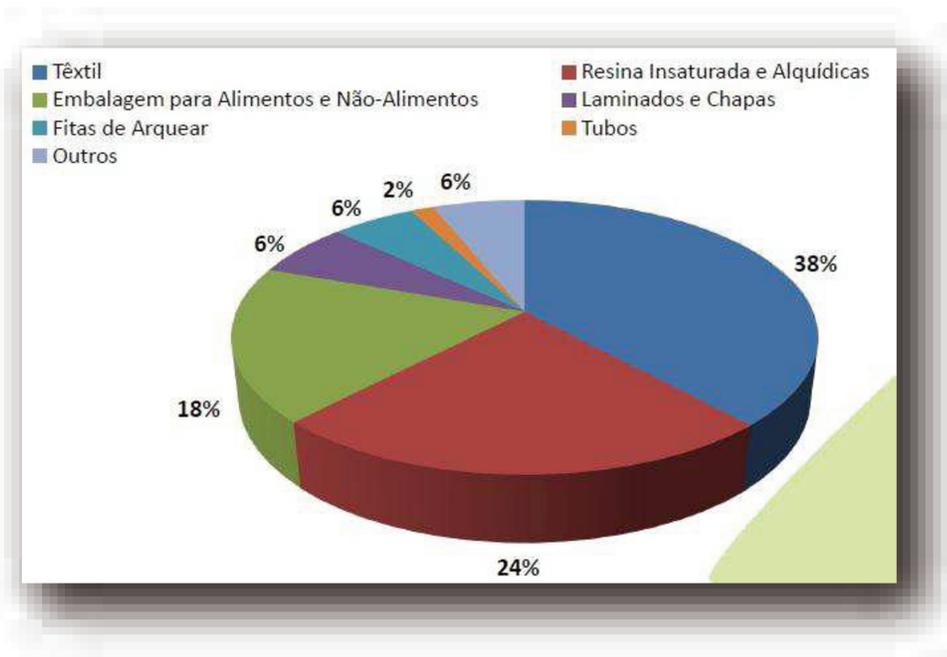


Figura 7: PET Reciclado – Usos finais.

Fonte: ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET (2013).

A aplicação em produtos têxteis segue sendo o mais importante dos destinos do PET reciclado, e se beneficiou do aquecimento da economia, mas outras aplicações vêm crescendo, como as fitas de arquear, as resinas químicas e as embalagens (ABIPET, 2013).

## 2.5 Destilação Molecular

O processo de Destilação Molecular teve seu desenvolvimento, inicialmente, nos Estados Unidos e Europa na década de 1930 para permitir a purificação de produtos termicamente sensíveis. Na América Latina, os trabalhos de Destilação Molecular foram iniciados no Brasil com os trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o trabalho de BATISTELLA (1996) na área de química fina e com posteriores

trabalhos na área de óleos lubrificantes e frações de petróleo (SBAITE, 2005; WINTER et al., 2006).

A Destilação Molecular, conhecida também como destilação de passo curto (short path distillation), constitui um tipo de processo de vaporização a baixas pressões, e portanto, baixas temperaturas, que apresenta utilidade na separação e purificação de materiais com baixa volatilidade, bem como para aqueles que apresentam sensibilidade térmica (CHANG et al., 2001).

O interesse atual sobre o processo de Destilação Molecular é crescente devido à suas vantagens industriais e sua aplicabilidade nas indústrias de cosméticos, alimentos, farmacêutica, química, petroquímica, plásticos entre outras, para a recuperação, purificação e concentração de substâncias (MYERS VACUUM, 2007).

### **2. 5.1 Desenvolvimento histórico da destilação molecular**

A teoria e os métodos da destilação datam desde o início do século XX. Os estudos envolvem aspectos teóricos, desenho e construção dos equipamentos em escala industrial e laboratorial, aplicações em diferentes matérias-primas (óleos animais, vegetais, petróleo entre outros), determinação de parâmetros operacionais, modelos matemáticos e simuladores do processo de Destilação Molecular.

A seguir, são apresentadas as principais contribuições dos trabalhos realizados por pesquisadores nos diferentes aspectos do processo em estudo (o levantamento abaixo você tirou de algumas teses?? Se sim, aqui cabe um “*apud*” para referenciar as teses .....):

- LANGUIMUIR (1913) - Foi predita a taxa de evaporação sob alto vácuo
- BURCH (1928) - Foram realizados estudos de laboratório, purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alta massa molar (óleos de Apiezon)
- HICKMAN (1936) - Foi produzido vitamina a partir de óleos de peixe utilizando um destilador de filme descendente.
- HICKMAN (1943) - Foi desenvolvido o Destilador Molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o Destilador Molecular centrífugo
- HICKMAN & TREVOY (1952) - Foram determinados os fatores que influenciam a taxa de destilação (como a agitação da superfície). Foi analisado o comportamento da

destilação sob alto vácuo, através de estudos em laboratório utilizando tensímetros e pot still.

- BURROWS (1960) - Foi apresentada uma correção de idealidade da equação da taxa de evaporação apresentada no trabalho de Langmuir (1913). Foi desenvolvida a primeira modelagem matemática do Destilador Molecular de filme descendente.
- HEIDEGER (1962) - Foram apresentadas correções da lei de Langmuir, pois considerando a resistência interfacial para evaporação.
- GREENBERG (1972) - Foi desenvolvido o primeiro modelo básico e simplificado do destilador centrífugo.
- HOLLÓ, et al (1972) - Foram apresentados estudos para determinar as principais aplicações da Destilação Molecular, com ênfase na obtenção de óleos essenciais.
- MAA & TSAY (1973) - Foi estudada a eficiência de separação do Destilador Molecular, considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade e da deplação do composto mais volátil.
- KAWALA (1974) - Foi demonstrado experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.
- PERRY & CHILTON (1980) - Foi apresentada uma descrição geral do processo de Destilação Molecular.
- RUCKENSTEIN et al. (1983) - Foi analisado o Destilador Molecular centrífugo durante a destilação de uma mistura binária.
- KAWALA (1983) - Foi introduzido o conceito de propriedade anisotrópica da fase vapor, constituindo uma modificação ao trabalho apresentado por Burrows (1960)
- FERRON (1986) - Foi descrita a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos utilizando a equação de Boltzmann.
- KAWAL & STEPHAN (1989) - Foi desenvolvida modelagem de um Destilador Molecular de filme descendente, utilizando a equação de Kawala (1974) para o cálculo de da taxa de evaporação.
- KAWALA (1992) - Foi desenvolvido o modelo para o Destilador Centrífugo em termos de transferência de massa e calor, podendo utilizar a equação da taxa de evaporação de Kawala (1974).

- ISHIKAWA (1992) - Foi desenvolvida uma modelagem matemática para o Destilador Molecular com refluxo.
- LUTISAN & CVENGROS (1995) - Foi estudado o efeito da pressão do gás. Foi verificado que o sistema de condensação do vapor deve ser eficiente, ou seja, o condensador deve estar a temperaturas bem abaixo do evaporador.
- BATISTELLA & MACIEL (1996a) - Foram apresentadas as modelagens matemáticas e simulações dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo: desenvolveram o simulador DISMOL.
- BATISTELLA & MACIEL (1996b) - Foram mostradas análises de sensibilidade paramétrica da Destilação Molecular para os dois tipos mais importantes de equipamentos de destilação (centrífugo e de filme descendente).
- BATISTELLA & MACIEL (1996c) - Foi feita uma análise comparativa entre ambos os equipamentos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação e perfis de temperaturas.
- BATISTELLA & MACIEL (1997a) - Foram realizadas modelagens e simulações de processos de Destilação Molecular, usando o destilador centrífugo operando em cascata e em refluxo.
- BATISTELLA & MACIEL (1997b) - Foi apresentada a aplicação da Destilação Molecular na obtenção de carotenos a partir do óleo de palma.
- BATISTELLA & MACIEL (1998) - Foram apresentados os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma.
- BATISTELLA et al. (1999) - Foi realizada uma comparação entre os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo.
- BATISTELLA et al. (2000) - Foram realizados estudos envolvendo modelagem e simulações do processo de Destilação Molecular e desenvolvimento de um simulador sob condições de não-idealidade de fase vapor.
- LUTISAN et al. (2000) - Foi desenvolvido um modelo matemático complexo de Destilação Molecular que descreve os processos de transferência de massa e calor do filme do evaporador e o evaporador, de transferência de massa entre evaporador e condensador e também de transferência de calor e massa do filme do condensador e o

condensador. O objetivo deste estudo foi avaliar as diferenças entre os regimes laminar e turbulento usando o modelo matemático desenvolvido de evaporação para verificar o efeito da intensidade da hélice de agitação e eficiência da separação.

- CAMPOS et al. (2003) - Foi aplicado o processo de Destilação Molecular para fracionar a gordura do leite em duas frações distintas.
- MORAES (2004) - Foi estudado processo de Destilação Molecular para a recuperação de tocoferóis a partir do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS)
- FREGOLENTE et al. (2005) - Foi desenvolvida uma estratégia de 4 redestilações para obter monoglicéridos utilizando o Destilador Molecular centrífugo.
- FREGOLENTE (2006) - Foi estudado o processo de concentração de monoglicéridos a partir de misturas relativamente pobres nestes componentes, utilizando o processo de Destilação Molecular.
- MACIEL (2007) – Foi estudada a modelagem e simulação do processo de Destilação Molecular de frações pesadas de petróleo nacional.
- MACIEL (2007) – Foi estudada a purificação e fracionamento de extratos e óleos vegetais utilizando Destilação Molecular.
- LOPES et al. (2008) – Foram obtidas curvas de destilação pelo processo de Destilação Molecular (PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro)
- PINTO (2008) – Foi estudado o processo de Destilação Molecular para obtenção de b-caroteno (pró-vitamina) a partir do óleo de palma.
- BENITES (2009) – Foi feita a extração e purificação de ácidos graxos, tocoferóis, fitosteróis e monoacilglicéridos através do processo de destilação molecular.
- FREGOLENTE et al. (2009) – Foi realizada a produção de monoacilglicéridos e dicilglicéridos via glicérolise enzimática e destilação molecular.
- LIÑAN et al. (2010) – Foi realizado um estudo do comportamento reológico de resíduos de petróleo obtidos pelos métodos convencionais de separação e através do processo de destilação molecular. A determinação experimental da viscosidade dinâmica e da densidade em função da temperatura permitiu formular uma correlação para a predição da viscosidade cinemática destes materiais.
- TOVAR (2012) – Este trabalho teve como finalidade desenvolver a modelagem matemática e simulação do processo de destilação molecular centrífuga reativa (DMCR -

em catálise heterogênea) baseada na descrição matemática descrita para o processo de destilação molecular centrífuga de frações pesadas de petróleo.

Muitos outros trabalhos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da UNICAMP, sob a supervisão da orientadora desta dissertação, conforme pode ser encontrado na literatura aberta (Martins et al., 2013; Tovar et al., 2013).

## **2.5.2 Características operacionais de Destilação Molecular**

A Destilação Molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído (BATISTELLA, 1996).

Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a Destilação Molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

A Destilação Molecular se caracteriza por tempos de residência curtos, cujos valores variam entre 1 e 10 s (LUTISAN E CVENGROS, 1995) e, em alguns casos, pode chegar até a 0,2 s (Holló et al., 1971), apresentar alta taxa de evaporação (20-40 g/m<sup>2</sup>s) (CVENGROS et al., 2000) e empregar baixa pressão (1x10<sup>-3</sup> mmHg a 1x10<sup>-4</sup> mmHg) (Batistella, 1996).

O uso de baixa pressão, além de eliminar a oxidação que pode acontecer na presença de ar (BURROWS, 1960), permite a utilização de temperaturas mais brandas na separação quando comparado aos processos convencionais de destilação e evaporação, fato que, juntamente com o pequeno tempo de residência, minimiza as perdas por decomposição térmica.

Dentre as principais aplicações podem ser citadas:

- Concentração de biomateriais e materiais farmacêuticos
- Devolatilização de polímeros

- Destilação de ésteres, ácidos graxos, mono, di e triglicerídeos
- Remoção de resíduos/descolorização
- Isolamento de vitaminas, nutracêuticos e óleos essenciais
- Remoção de policlorados bifenóis (PCB) e inseticidas
- Remoção de água (nível de ppm)
- Purificação de alimentos e flavorizantes
- Fracionamento de ceras

Abaixo, apresentam-se alguns exemplos de aplicações específicas na indústria (BATISTELLA & MACIEL, 1988; HIROTA et al., 2002, 2003; KAPLON et al., 2001; SHIMAD et al., 2000):

**Alimentos:** Purificação e fracionamento de óleos essenciais/aromas. Separação de odores, corantes e flavorizantes sem riscos de hidrólise, de oxidação pelo ar ou de decomposição. Também é possível concentrar monoglicerídeos e emulsificantes.

**Cosméticos:** uso em recuperação de lanolina de graxa de lã, o polímero leve obtido do pelo da ovelha. Fragrâncias derivadas de ácidos graxos também são isoladas por destilação molecular.

**Farmacêuticas:** Obtenção de vitaminas A e E. Obtenção das vitaminas naturais K-1 e K-2, em substituição às vitaminas sintéticas K-3 e K-4. Também é possível purificar algumas drogas, incluindo tranquilizantes.

**Produção de ceras:** parafina, carnaúba e outros polímeros de baixa e alta massa molar podem ser purificados.

**Pesquisa de base:** a destilação molecular tem sido utilizada com sucesso na separação de vários isótopos. Também pode ser utilizada na separação de compostos de alta massa molar, concentrando componentes para análise qualitativa e quantitativa.

### 2.5.3 Destilador molecular de filme descendente

A parte I da Figura 8 apresenta uma foto do destilador molecular de filme descendente, um dos tipos de destiladores existentes, disponível no LDPS (UNICAMP). Na parte II desta figura, é possível visualizar o esquema de funcionamento do equipamento.

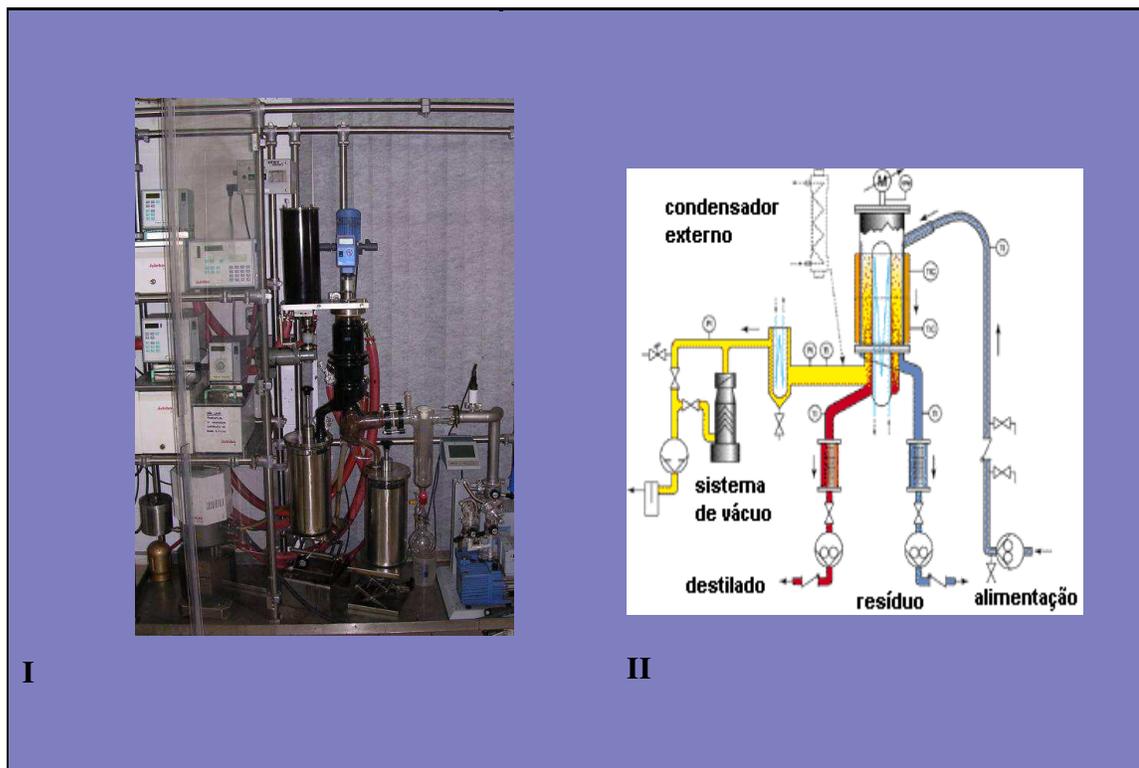


Figura 8: I) Destilador molecular de filme descendente, disponível no LDPS (TOVAR, 2008), II) Esquema de funcionamento.

O líquido de alimentação é submetido ao vácuo e imediatamente se transforma em um filme muito fino na superfície do evaporador e, assim, rapidamente se evapora. As paredes aquecidas (em laranja no desenho) e o alto vácuo (em amarelo) levam os compostos mais voláteis (que destilam) para um condensador interno fechado, gerando como produto a corrente de destilado, enquanto os compostos menos voláteis continuam no cilindro formando a corrente de resíduo, a qual é também um produto do processo. As frações resultantes constituem, portanto, fases separadas e saem individualmente. Dependendo da aplicação, o produto desejado pode ser tanto o material destilado quanto o resíduo obtido.

Para a aplicação proposta neste projeto, o destilador molecular centrífugo deve ser o utilizado, que passa a ser descrito abaixo.

## 2.5.4 Destilador molecular centrífugo

O destilador molecular centrífugo geralmente opera em pressões ao redor de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mmHg, sendo eficientes para compostos com pesos moleculares variando de 150 a 4000, propiciando altas vazões e baixo custo.

A parte I da Figura 9 apresenta uma foto do destilador molecular centrífugo, disponível no LDPS (UNICAMP) e na parte II desta figura apresenta-se um esquema de funcionamento do equipamento.

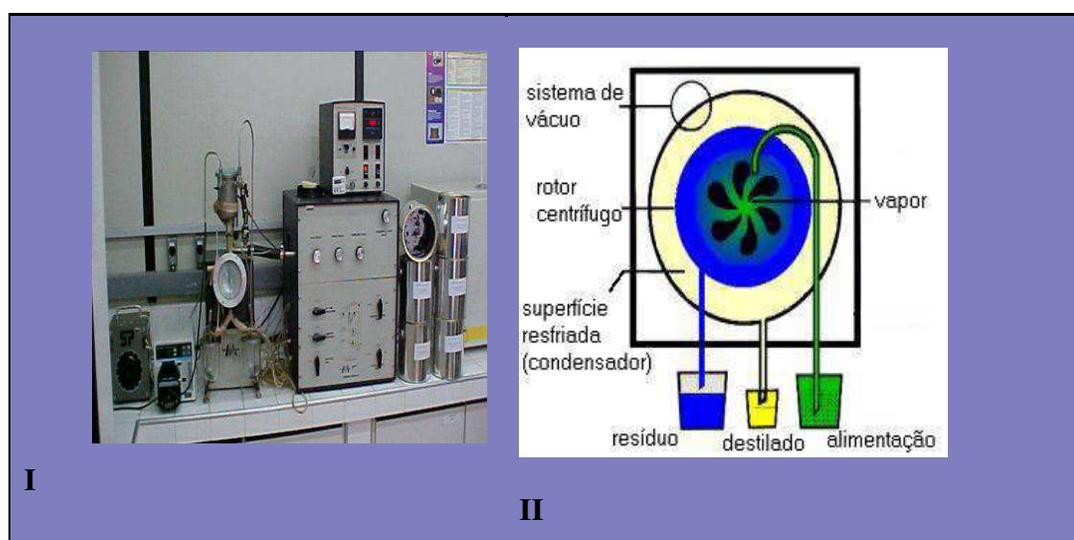


Figura 9: I) Destilador molecular centrífugo, disponível no LDPS (TOVAR, 2008), II) Esquema de funcionamento.

A força centrífuga possibilita a formação de um filme líquido fino que passa através do disco aquecido e entra em contato com a superfície do condensador (BRUIN, 1969). Os compostos mais leves evaporam e condensam em frações de segundos. Os resíduos (constituídos por compostos mais pesados) não evaporam e são recolhidos em coletores concêntricos. O pequeno tempo de residência e as baixas temperaturas de operação diminuem a risco da decomposição térmica das moléculas. O uso do disco rotativo central e aquecido é a maneira mecânica de criar um filme fino de líquido uniformemente distribuído. O grau de separação é função da diferença de massas molares da mistura a ser separada. Quanto maior a diferença dos

pesos moleculares, maior a eficiência de separação. Em misturas com pesos moleculares similares, a pureza obtida pode ser baixa ocasionando a necessidade de destilações sucessivas.

A pureza do destilado também depende da espessura do filme/difusividade mássica. A ausência de moléculas de ar (alto vácuo) também permite que as moléculas destiladas atinjam o condensador facilmente, o que diminui o retorno de moléculas para a superfície do líquido presente no evaporador (processo de não equilíbrio).

## **2.6 Remoção de corante de PET**

Artigos plásticos são úteis para uma ampla variedade de aplicações. A necessidade da reciclagem de termoplásticos coloridos é cada vez maior, já que o descarte destes materiais tem proliferado nas últimas décadas.

O PET tornou-se um polímero comercial dominante para uso em embalagens de alimentos e de bebidas ao longo da geração passada, devido às suas altas propriedades de barreira e de preço relativamente baixo. Muitos destes materiais são coloridos por diversos tipos de corantes, para melhorar a sua aparência ou para proteger o conteúdo do frasco da radiação ultravioleta. Os corantes utilizados em embalagens de PET incluem corantes orgânicos e pigmentos inorgânicos, sendo os corantes orgânicos mais comuns pertencentes à ftalocianina e famílias antraquinona.

A cor representa uma limitação ao uso do PET reciclado. Esta limitação leva a um desequilíbrio entre a oferta e a procura de garrafas coloridas recicladas. O PET incolor reciclado pode ser utilizado em diversas aplicações, já o PET colorido reciclado tem limitado aplicações. Há uma grande necessidade da indústria de reciclagem encontrar melhores métodos e técnicas para a remoção de corantes deste tipo de material (BERNARD & HENSLER, 2003).

A European Patent Application EP 1 411 078 A1 é direcionada para a reciclagem de termoplásticos coloridos, onde uma composição de corante termolábil é adicionada a uma composição de moldagem termoplástica, que pode ser um poliéster, tais como o PET. Assim, a composição do corante pode ser aplicada em uma composição de moldagem termoplástica para fazer garrafas, que depois pode ser reciclada por um processo de reciclagem que inclui uma etapa de submeter o material reciclado a condições de temperatura elevada. A elevada temperatura provoca uma mudança desejável de cor no material pela extração de pelo menos alguns dos corantes termolábeis do termoplástico (BERNARD & HENSLER, 2003)

Há desvantagens significativas para o emprego de um corante termolábil. Por exemplo, às vezes é difícil controlar a sublimação do corante do termoplástico em apenas uma etapa de reciclagem. Há passos nos quais altas temperaturas estão presentes. Tais valores altos de temperatura podem resultar em sublimação de corante do termoplástico no lugar errado no fluxo de processo. Outra desvantagem de usar um tipo de corante termolábil é que o mesmo pode migrar para fora do termoplástico durante a etapa de moldagem por injeção. Além disso, estes corantes volatilizam durante a etapa de moldagem por sopro em um recipiente. Uma volatilização de corantes nesta etapa seria altamente indesejável. Se isso ocorrer, o corante pode entupir os equipamentos, especialmente em operações de manufatura de alto volume.

Várias tentativas foram feitas para remover a cor do plástico colorido. Algumas tentativas utilizam solventes orgânicos para dissolver ou inchar o polímero para a extração de corante. Estes procedimentos são caros e muitas vezes ambientalmente inaceitáveis. Em geral, acredita-se que estes processos não sugerem a adição de um agente de descoloração de um polímero fundido.

- COLOMBANI et al. (1996) divulgam o uso de peróxido de silício para iniciar a polimerização de estireno e polímeros acrílicos.
- BANDI et al. (2004), sugerem a adição de borohidreto de sódio ao reator para eliminar o subproduto amarelo indesejável gerado durante o processamento de Blendas de PET com poli (m-adipamida xylylene), PET/MXD6 limitando a sua utilidade.
- BERARD et al. (2004) descrevem compostos químicos e métodos para a remoção de corantes a partir de fibras de poliéster, de modo específico de fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET). Os compostos e os métodos são úteis de forma específica para a remoção de corante a partir de tecidos de painel feitos a partir de fibras de PET reciclado.
- CONNOR et al. (2006) sugerem o uso de compostos químicos úteis para a descoloração de termoplásticos, tais como agentes oxidantes, agentes redutores, ou foto-iniciadores combinados em resinas termoplásticas.
- GUPTA et al. (2008) sugerem um novo processo de descoloração oxidativa de flocos de garrafas verde e azul de poli (tereftalato de etileno) (PET), usando uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## CAPÍTULO 3

### UTILIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR NA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET

#### 3.1 Materiais

Para esta etapa do trabalho foram utilizadas garrafas de PET pós-consumo (garrafas de refrigerante) nas cores verde, roxa, laranja e azul (Figura 10), foram utilizados também amostras de resina de PET virgem utilizadas para fabricação de garrafas e de fibras, nas cores branca e preta respectivamente (Figuras 11 e 12) e amostra de mistura de etilenoglicol + ácido tereftálico + ácido isoftálico (Figura 13), etilenoglicol, glicerina e sulfato de zinco.

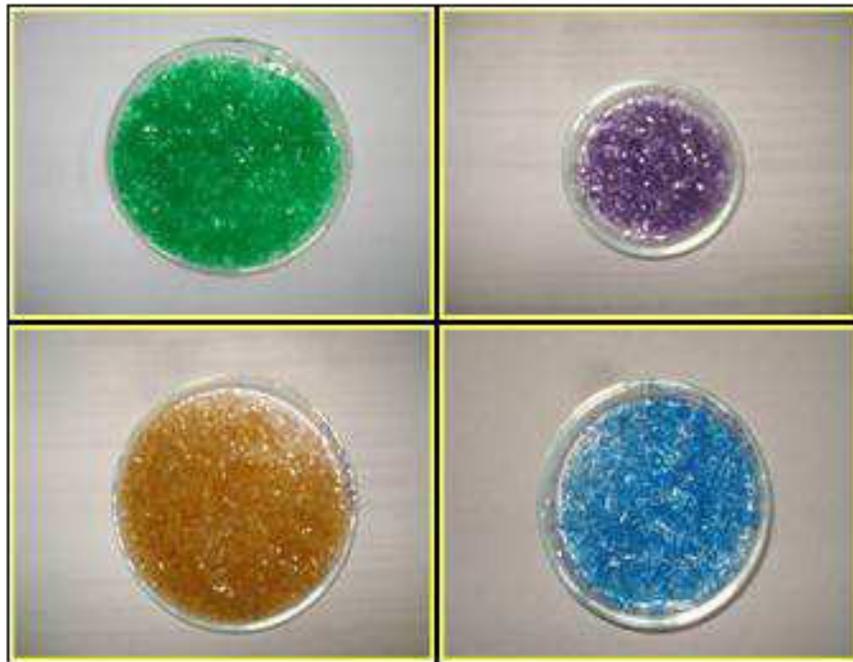


Figura 10: Amostras de PET pós-consumo em forma de flakes.

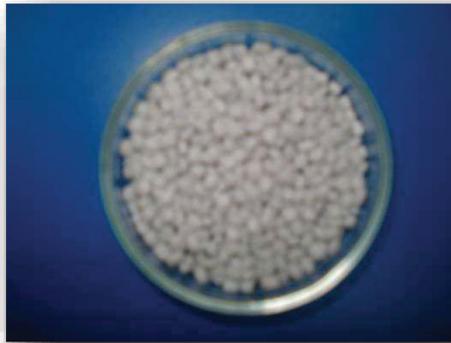


Figura 11: Resina de PET virgem branca utilizada na fabricação de garrafas.



Figura 12: Resina de PET virgem preta utilizada na fabricação de fibras.



Figura 13: Mistura de Etilenoglicol+ Ácido Tereftálico+ Ácido Isoftálico.

## **3.2 Metodologia**

### **3.2.1 Preparo das amostras**

Foram coletadas garrafas de PET pós-consumo, dessas garrafas foram retirados os rótulos, os bicos e os fundos, lavadas manualmente com detergente e água destilada, picadas manualmente com tesouras em tiras de aproximadamente 2 mm de comprimento e 1 mm de espessura e secas em estufa a 180 °C durante 12 horas. Essas amostras foram chamadas de '*flakes*'. As amostras de resina de PET virgem também foram lavadas com detergente e água destilada e secas em estufa a 180 °C durante 12 horas.

### **3.2.2 Procedimento desenvolvido para teste de dissolução do PET**

Foram realizados testes de dissolução das amostras de PET pós-consumo, variando-se as temperaturas e os materiais, na tentativa de obter a dissolução na temperatura mais baixa possível, para poder utilizar o Destilador Molecular.

Para que seja possível a operação no Destilador Molecular, é necessário que o material a ser analisado seja um líquido fino de baixa viscosidade.

#### **3.2.2.1 Desenvolvimento do método de dissolução**

O estudo foi realizado em um balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo. O balão foi colocado em uma manta de aquecimento e aquecido até atingir a temperatura de dissolução do PET (Figura 14).

Para evitar degradação do material, foi mantida purga do sistema com nitrogênio.



Figura 14: Procedimento para testes de dissolução e fluidização do PET.

### 3.2.2.2 Destilação molecular

O Destilador Molecular utilizado foi o da marca Myers GTA. O sistema operacional do destilador molecular não opera na temperatura necessária para que ocorra a dissolução do PET, portanto foi necessária a utilização de resistências (Figura 15) para o aquecimento da alimentação, sistema de tubulação, incluindo o sistema de tubulação de recolhimento (destilado e resíduo). O aquecimento deve ser feito para não ocorrer a solidificação do PET no interior e ramificações do equipamento (Figura 16).



Figura 15: Resistência utilizada para aquecer a alimentação.



Figura 16: Destilador molecular após modificação para realização dos testes com PET.

### 3.3 RESULTADOS

#### 3.3.1 Dissolução do PET

A quantidade de amostra de PET utilizada foi de 1g dos ‘flakes’ verde, azul, laranja e roxo e das resinas branca e preta.

A relação mássica monômeros/flakes e monômeros/resinas utilizada foi de 2/1.

##### 3.3.1.1 Testes de dissolução utilizando amostras de PET na forma de flakes e resinas

Os primeiros testes de dissolução realizados, foram feitos utilizando apenas as amostras de PET na forma de flakes, resina branca, resina preta e adição de monômeros. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1:

Tabela 1: Resultados das dissoluções do PET com adição de monômeros

<b>Amostras</b>	<b>Monômeros (etilenoglicol + ácido tereftálico + ácido isoftálico)</b>	<b>Temperatura (°C) Dissolução</b>
flakes verde, azul, laranja e roxo	-	210 -250
Resina virgem branca	-	220 - 265
Resina virgem preta	-	220 - 265
flakes verde, azul, laranja e roxo	2 g	210 - 240
Resina virgem branca	2 g	210 - 260
Resina virgem preta	2 g	210 - 265

- flakes verde, azul, laranja e roxo: dissolução começou a 210 °C, completando-se a 250 °C
- Resina virgem de PET branco: dissolução começou a 220 °C, completando-se a 265 °C
- Resina virgem de PET preto: dissolução começou a 210 °C, completando-se a 265 °C
- flakes verde, azul, laranja e roxo + monômeros: dissolução começou em 210 °C, ocorreu de forma rápida, completando-se a 240 °C. A evaporação do etilenoglicol devido ao aumento da temperatura levou à degradação da amostra.
- Resina virgem de PET branca + monômeros: dissolução começou em 210 °C, completando-se em 260 °C. Houve uma mudança de menos 5 °C na temperatura de dissolução completa.
- Resina virgem de PET preto + monômeros: dissolução começou em 210 °C, completando-se em 265 °C. Não houve mudança na temperatura de dissolução completa.

### 3.3.1.2 Testes de dissolução utilizando glicerina como solvente

Foram realizados testes de dissolução adicionando glicerina como solvente, na tentativa de obter-se dissoluções com temperaturas mais baixas que as obtidas no item anterior, como mostra a Tabela 2:

Tabela 2: Resultados das dissoluções utilizando glicerina como solvente

<b>Amostras</b>	<b>Glicerina</b>	<b>Temperatura (°C)</b> <b>Dissolução</b>
flakes verde, azul, laranja e roxo	1 mL	210 – 250
Resina virgem branca	1 mL	220 – 265
Resina virgem preta	1 mL	220 – 265

Como pode-se observar na Tabela 2, não houve nenhuma mudança nas temperaturas de dissolução das amostras com glicerina.

### 3.3.1.3 Testes de dissolução utilizando monômeros e glicerina

Foram realizados testes de dissolução utilizando monômeros e glicerina, para estes testes foram realizados dois experimentos:

- (I) Foi realizada a dissolução dos flakes e monômero e a glicerina foi adicionada após o início da dissolução das amostras.
- (II) O teste de dissolução foi realizado com todos os componentes misturados.

Os resultados estão nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3: Resultados das dissoluções com glicerina adicionada no final.

<b>Amostras</b>	<b>Monômeros</b>	<b>Glicerina (adicionada no final)</b>	<b>Temperatura (°C) Dissolução</b>
flakes verde, azul, laranja e roxo	2 g	1 mL	180 – 200
Resina virgem branca	2 g	1 mL	200 – 230
Resina virgem preta	2 g	1 mL	210 – 245

- flakes verde, azul, laranja e roxo + monômeros + glicerina: dissolução começou em 180 °C, completando-se a 200 °C.
- Resina virgem de PET branca + monômeros + glicerina: dissolução começou em 200 °C, completando-se a 230 °C.
- Resina virgem de PET preto + monômeros + glicerina: dissolução começou em 210 °C, completando-se a 245 °C.

Em todos os casos citados acima, houve uma mudança significativa na temperatura de dissolução das amostras em relação aos testes anteriores.

Tabela 4: Resultados das dissoluções com glicerina adicionada no início.

Amostras	Monômeros	Glicerina	Temperatura (°C)
			Dissolução
flakes verde, azul, laranja e roxo	2 g	1 mL	210 – 250
Resina virgem branca	2 g	1 mL	220 – 265
Resina virgem preta	2 g	1 mL	220 – 265

Como pode-se observar na Tabela 4, não houve nenhuma mudança na temperatura de dissolução das amostras quando misturados todos os componentes.

Em ambos os casos, ocorreu a formação de fases distintas, com a glicerina na parte superior.

### 3.3.1.4 Testes de dissolução utilizando catalisador

Para finalizar, foram realizados testes utilizando sulfato de zinco como catalisador, os resultados podem ser observados na Tabela 5:

Tabela 5: Resultados das dissoluções utilizando sulfato de zinco como catalisador

Amostras	Etilenoglicol	Sulfato de Zinco	Temperatura (°C)
		(Catalisador)	Dissolução
flakes verde, azul, laranja e roxo	1 mL	10 mg	190 – 220
Resina virgem branca	1 mL	10 mg	210 – 240
Resina virgem preta	1 mL	10 mg	210 – 250
flakes verde, azul, laranja e roxo	-	10 mg	210 – 250
Resina virgem branca	-	10 mg	230 – 260
Resina virgem preta	-	10 mg	220 – 250

- flakes verde, azul, laranja e roxo + etilenoglicol + catalisador: dissolução começou em 190° C, completando-se a 220 °C.
- Resina virgem de PET branca + etilenoglicol + catalisador: dissolução começou em 210 °C, completando-se a 240 °C.
- Resina virgem de PET preto + etilenoglicol + catalisador: dissolução começou em 210 °C, completando-se a 250 °C.
- flakes verde, azul, laranja e roxo + catalisador: dissolução começou em 210 °C, completando-se a 250 °C.
- Resina virgem de PET branca + catalisador: dissolução começou em 230 °C, completando-se a 260 °C.
- Resina virgem de PET preto + catalisador: dissolução começou em 220 °C, completando-se a 250 °C.

Em todos os casos houve mudança na temperatura de dissolução completa das amostras, porém essas mudanças foram mais significativas quando se utilizou etilenoglicol com catalisador.

### **3.3.2 Processo de Destilação Molecular**

Não foi possível fazer a despolimerização do PET utilizando a Destilação Molecular. Os estudos mostraram que, mesmo após todo o procedimento de dissolução do PET, o mesmo ainda apresentou uma viscosidade muito alta, dificultando a passagem para o condensador e, assim, não obtendo as correntes próprias do processo: destilado e resíduo.

A matéria-prima sublima, não é possível uma diferença de 30 °C entre o ponto de fusão e a temperatura de degradação da amostra (seria necessária uma diferença mínima de 30 °C entre o evaporador e o condensador).

Das condições de processo (temperatura e pressão) da destilação molecular o produto degrada antes de volatilizar.

## CAPÍTULO 4

### Remoção de corante de PET através de recristalização

#### 4.1 Escolha do solvente

Somente alguns solventes polares dissolvem o PET, tais como: ácido trifluoracético, m-cresol, fenol-tetracloroetano, o-clorofenol, nitrobenzeno, HFIP e hexafluoracetona. Também tem sido empregada mistura de solventes como: nitrobenzeno/tetracloroetano, o-clorofenol/clorofórmio e fenol/tetracloroetano (SPIER, 2005). De todos estes solventes, o m-cresol é o solvente mais largamente utilizado para análises de PET a temperaturas de 110-135 °C, entretanto, existem evidências de que o PET sofre degradação por hidrólise ácida nessas condições (OVERTON & BROWNING JR., 1984; WISSKOPF 1988).

O PET é plástico de difícil solubilização a frio, mas existem alguns solventes que o fazem. Por exemplo, o ácido trifluoracético e o hexafluorisopropanol (HFIP).

Alguns estudos utilizam a mistura de diclorometano e clorobenzeno, pois estes são capazes de quebrar a cadeia do PET a frio na forma de dissolução, ou seja, após o rompimento das ligações este é facilmente evaporado permitindo juntamente com o fenol a análise qualitativa e quantitativa dos polímeros.

Baseando-se nestes estudos, primeiramente, foram feitos testes utilizando a mistura de diclorometano e clorobenzeno. As amostras foram agitadas utilizando diclorometano e clorobenzeno como solventes à temperatura ambiente nos tempos de 30min, 1h, 3hs, 6hs, 12hs, 18hs, 24hs, 36hs, 48hs e 72hs. Mesmo após 72hs, não foi possível completar a dissolução do PET utilizando estes solventes.

Após esta tentativa ter falhado, o ácido trifluoracético foi testado como solvente, já que este apresenta um custo menor em relação ao hexafluorisopropanol (HFIP) e dissolve o PET a frio. Os testes serão descritos a seguir.

## 4.2 Recristalização

### 4.2.1. Metodologia

Os testes foram realizados em tubos de ensaio para minimizar os gastos do trabalho.

Foi testada a capacidade do ácido dissolver o PET. Foram realizados experimentos variando-se a massa das amostras (100 mg, 200 mg, 300 mg, 400 mg e 450 mg) e volume de solvente (ácido trifluoracético) variando-se entre 1 mL, 2 mL e 3 mL. O álcool etílico foi estudado como co-solvente, onde foram feitos testes variando-se o volume entre 1 mL, 2 mL e 3 mL. Após vários testes, foi possível estabelecer os melhores parâmetros.

Após estes experimentos, foi desenvolvida a técnica de recristalização. Para esta etapa do trabalho, também foram utilizadas garrafas de PET pós-consumo (garrafas de refrigerante) nas cores verde, roxa, laranja e azul. As amostras dessas garrafas foram preparadas de acordo com o procedimento apresentado no Capítulo 3, exceto pelo tempo de estufa que, nesta etapa, foi de 4 horas. Essas amostras serão chamadas de *'flakes'* de grau garrafa pós-consumo (PETpc).

Os *'flakes'* foram adicionados em tubos de ensaio e, em seguida, foi adicionado ácido trifluoracético.

Foram realizadas as seguintes etapas: i) as amostras de PETpc foram dissolvidas em ácido trifluoracético (Figura 17); ii) após a dissolução completa, foi adicionado álcool etílico, formando um precipitado (Figura 18); iii) o precipitado foi separado por filtração, lavado, seco em estufa a 180°C durante 4 horas e utilizado nas análises de TGA, DSC, e Infravermelho. Este precipitado será designado por PETr em resultados e discussão.

A solução contendo o ácido + corante foi armazenada para posteriores estudos (Figura 19).

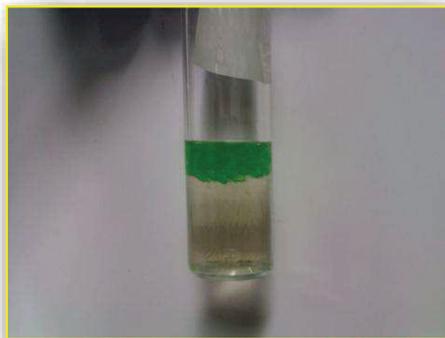


Figura 17: Amostra de PETpc + ácido trifluoracético



Figura 18: Amostra precipitada com álcool etílico.



Figura 19: Amostra de ácido trifluoracético + corante

As etapas citadas anteriormente e as Figuras 17, 18 e 19, representam o estudo feito com o PETpc verde. Os estudos com os outros PETpc (azul, laranja e roxo) foram realizados utilizando as mesmas etapas.

### **4.3 Análises das amostras de PETpc antes e depois da recristalização**

Todas as técnicas mencionadas abaixo foram escolhidas baseando-se em trabalhos anteriores relacionados à caracterização de polímeros.

#### **4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises térmicas das amostras foram realizadas por Termogravimetria (TGA) em equipamento NETZSCH Thermische Analyse, TG 209, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura inicial de 0 °C e final de 800 °C. A quantidade de amostra utilizada em cada análise foi de 10 mg.

Essas análises foram realizadas na Faculdade de Química da PUC-Campinas.

#### **4.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

As análises por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento NETZSCH Thermische Analyse, DSC 200, em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura inicial de 50 °C e final de 350 °C. A quantidade de amostra utilizada em cada análise foi de 10 mg.

Essas análises foram realizadas na Faculdade de Química da PUC-Campinas.

#### **4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho**

A técnica utilizada foi a espectroscopia de absorção no infravermelho acoplado a um microscópio óptico. As análises foram feitas em equipamento Illuminare R2. Os espectros foram obtidos com acessório ATR na região entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Essas análises foram realizadas da Faculdade de Química da Unicamp.

#### 4.3.4 Densidade e Cristalinidade

Para esta etapa, também foram utilizadas garrafas de PETpc (garrafas de refrigerante) nas cores verde, roxa, laranja e azul. As amostras dessas garrafas foram preparadas de acordo com o procedimento apresentado no Capítulo 3, exceto que foram secas em temperatura ambiente. Essas amostras também serão chamadas de *'flakes'* de grau garrafa pós-consumo (PETpc).

Para a medição das densidades das partículas, foi utilizado um picnômetro de 50 mL, de massa conhecida ( $m_0$ ), onde inicialmente introduziu-se a amostra. Após, adicionou-se álcool etílico até preencher totalmente o picnômetro. Quando o termômetro acoplado ao equipamento registrou 23 °C, efetuou-se a pesagem de todo o conjunto, obtendo a massa da amostra com líquido ( $m_{SL}$ ). Tendo a massa do picnômetro cheio do líquido ( $m_L$ ), a massa do picnômetro contendo as partículas ( $m_S$ ) e a densidade do líquido ( $\rho_L$ ), calculou-se a densidade da partícula por meio da Equação 1 (GOTOH, et al., 1985). A densidade do líquido pode ser calculada com os resultados de  $m_L$  dividido pelo volume do picnômetro (Equação 1).

$$\rho_P = \frac{\rho_L (m_S - m_0)}{(m_L - m_0) - (m_{SL} - m_S)} \quad (1)$$

A relação proporcional existente entre cristalinidade e densidade fez com que alguns autores, que estudaram hidrólise de PET, preferissem a apresentação dos resultados de percentual cristalino, dado pela Equação 2:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \% C = 100 \times \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2)$$

Onde foram utilizados dados encontrados na literatura para a densidade do material totalmente amorfo ( $\rho_a=1,335 \text{ g/cm}^3$ ) e do totalmente cristalino ( $\rho_c=1,515 \text{ g/cm}^3$ ) (THOMPSON& WOODS, 1955; ZHANG & Ward, 1995).

#### 4.3.5 Viscosidade Intrínseca [ $\eta$ ] e Massa Molar numérica média ( $\overline{Mn}$ )

As medidas de viscosidade intrínseca [  $\eta$  ] do PETpc e após o procedimento de remoção de corantes, PETr, foram determinadas em soluções diluídas usando-se um viscosímetro Ubbelohde “Normal Form” da Schott e a norma utilizada foi a ASTM D4603-2003.

As quantidades de polímeros utilizadas, adaptadas da normalização, foram 15 mL de solução e massa de polímero entre 0,2475 e 0,2525 g

Segundo a normalização, as medidas devem ser feitas a 30 °C. O PET foi dissolvido a 110 °C, em uma concentração de 0,5 dl/g em uma mistura de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano (60:40% em massa). Como solvente de PET utiliza-se normalmente a mistura de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano.

A literatura determina que os tempos de fluxo da solução para ensaios de viscosidade de soluções diluídas devem ser superiores a 100 segundos para minimizar a necessidade de correções (MANCINI, et al., 2004).

Após a solubilização (com agitação, a 110 °C), resfriou-se a amostra e a solução foi transferida ao viscosímetro. O conjunto foi colocado num banho a 30 °C por 15 minutos e iniciou-se a medida. Esta consistiu na determinação do tempo de fluxo da solução polimérica (ou de eluição) numa dada região do viscosímetro, procedimento repetido quatro vezes. As análises foram efetuadas no laboratório de química da PUC-Campinas.

Os resultados de viscosidade intrínseca foram transformados em massa molar numérica média ( $\overline{Mn}$ ) de acordo com a Equação 3, de Berkowitz (BERKOWITZ, 1984). Segundo o autor, a validade da equação foi verificada para massas molares de 2000 a 200000 g/mol, a partir de medidas de viscosidade intrínseca (em condições semelhantes às utilizadas nesse estudo) e massa molar ponderal média ( $\overline{Mw}$ ) por cromatografia líquida de alta performance (KARAYANNIDIS et al, 1993). Esta última foi convertida por Karayannidis, Kokkalas e Biakiaris em  $\overline{Mn}$  a partir do índice de polidispersividade,  $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2$ , normalmente encontrado para o PET (BERKOWITZ, 1984).

$$\overline{Mn} = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54} \quad (3)$$

#### 4.4 Despolimerização do PET em meio ácido após remoção do corante

A relação entre a quantidade de água e a de polímero foi escolhida com base no estudo de Mancini et al. (2002), que utilizaram como base os estudos de Campanelli et al., (1994) que otimizaram a hidrólise neutra de PET fundido (temperaturas superiores a 235 °C). Segundo os autores, somente quantidades de água superiores a 5,1g de água/g de polímero foram capazes de despolimerizar todo o PET adicionado. A concentração molar do agente acrescentado para dar ao meio reacional um caráter ácido ou básico foi definida a partir de um estudo de YOSHIOKA et al., 1999.

De acordo com os resultados destes autores, somente concentrações superiores a 7 M de ácido sulfúrico foram capazes de despolimerizar todo o PET adicionado em 5 horas de reação a 150 °C num ambiente pressurizado (YOSHIOKA, 1994). Por esta razão, foi escolhida uma concentração levemente superior, 7,5 M; respeitando uma relação água/polímero maior ou igual a 5,1g/g e um volume total de líquido de 25 mL, a quantidade mínima que permitiu boas condições experimentais.

As reações foram realizadas em um balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo. O balão foi imerso em banho de glicerina mantido a aproximadamente 110 °C sob agitação magnética. Após três horas, a reação foi interrompida, pois a reação estava totalmente líquida. Diante deste resultado, novas reações foram preparadas e o procedimento foi realizado novamente. Observou-se que a partir de 30 minutos de reação, a solução ficou totalmente líquida novamente.

De acordo com Mancini et al. (2002), no limite das despolimerizações de PET com ácido sulfúrico, forma-se o ácido tereftálico, que fica na fase sólida, e o etilenoglicol, que vai para a fase líquida. Porém, neste trabalho, não foi possível obter uma fração sólida, pois com apenas 30 minutos de reação a 110 °C, a reação ficou totalmente líquida.

Como o foco principal deste trabalho não é a despolimerização, e sim a recristalização do PET, as tentativas de despolimerizar o PET após remoção de corante, foram interrompidas nesta etapa.

## 4.5 RESULTADOS

### 4.5.1 Recristalização

Nesta etapa, foram estabelecidas as melhores proporções de massa de amostra, volume de solvente e volume de cosolvente a serem utilizadas, como mostra a Tabela 6.

Os tipos de amostras foram: PET grau garrafa pós-consumo verde (PETpc verde), PET grau garrafa pós-consumo azul (PETpc azul), PET grau garrafa pós-consumo laranja (PETpc laranja) e PET grau garrafa pós-consumo roxo (PETpc roxo). O solvente utilizado foi o ácido trifluoracético e o cosolvente utilizado foi o álcool etílico.

Tabela 6: Tipos de amostras e quantidades de massa e volume utilizadas na recristalização

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Massa da amostra (mg)</b>	<b>Tipo de solvente</b>	<b>Volume de solvente (mL)</b>	<b>Tipo de co-solvente</b>	<b>Volume de cosolvente (mL)</b>
PETpc verde	300	Ácido trifluoracético	3	Álcool etílico	1
PEpc azul	300	Ácido trifluoracético	3	Álcool etílico	1
PETpc laranja	400	Ácido trifluoracético	3	Álcool etílico	1
PETpc roxo	450	Ácido trifluoracético	3	Álcool etílico	1

Estes parâmetros foram os que trouxeram melhores resultados na técnica de recristalização, quando comparados as outras massas de amostras e volumes de solvente e cosolvente citados no Capítulo 4 no item 4.2.1.

## **4.5.2 Análises das amostras de PET grau garrafa pós-consumo antes e depois da recristalização**

As amostras de PET grau garrafa pós-consumo antes de serem submetidas à técnica de recristalização serão designadas por PETpc e as amostras obtidas (precipitados) após a técnica serão designadas por PETr.

### **4.5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A termogravimetria (TG) é a técnica termoanalítica na qual as alterações na massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo.

Com exceção do PETpc laranja, que apresentou uma perda de massa em 345,6 °C, na qual 84,55% da massa inicial é perdida, as curvas TGA para as amostras de PETpc e PETr (Figura 20 e Tabela 7), não apresentaram variação de massa na primeira faixa de aquecimento.

Na segunda faixa de aquecimento, todas as amostras apresentaram uma perda de massa na faixa de temperatura entre 425 e 434 °C, na qual a porcentagem de massa perdida ficou entre 81 e 85%, ou seja, as amostras de PETpc e PETr apresentaram características semelhantes em relação as perdas de massa, sugerindo que as amostras analisadas após a remoção do corante (amostras de PETr) correspondem ao polímero sem corante.

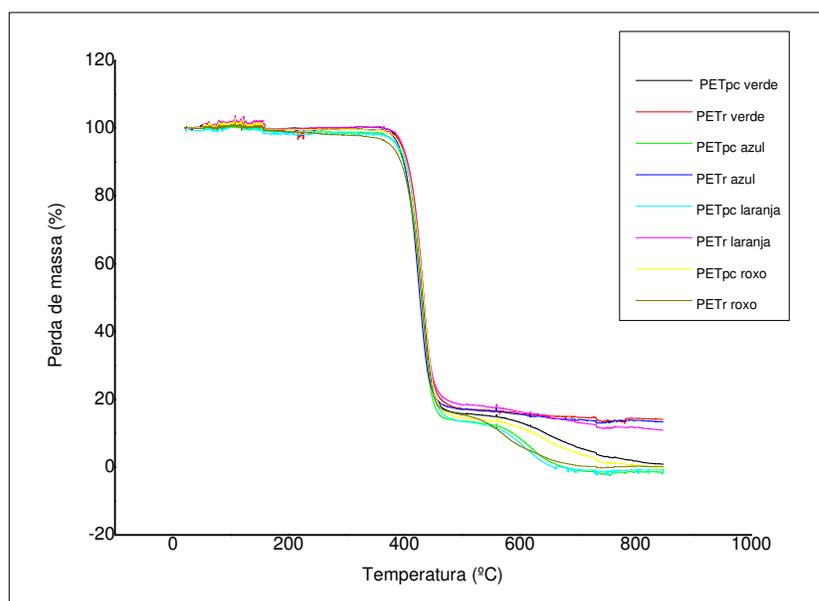


Figura 20: Análise de TGA para amostras de PETpc e PET.

Tabela 7: Resultados das análises de TGA para PETpc e PETr

Amostra	1ª Faixa		2ª Faixa	
	(0°C – 400°C)		(400°C – 800°C)	
	T(°C)	%	T(°C)	%
PETpc verde	-	-	433,0	84,35
PETr verde	-	-	433,2	82,25
PETpc azul	-	-	431,2	85,05
PETr azul	-	-	425,7	82,07
PETpc roxo	-	-	433,6	84,84
PETr roxo	-	-	430,2	81,26
PETpc laranja	345,6	84,55	-	-
PETr laranja	-	-	432,2	81,48

#### 4.5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 21 e a Tabela 8, mostram as curvas de DSC e os valores obtidos, respectivamente, para as amostras de PETpc e PETr. Devido ao alto grau de cristalinidade das amostras analisadas, apenas um pico endotérmico de fusão é observado para cada uma. Pode-se observar que os valores da temperatura de fusão cristalina e suas respectivas entalpias de fusão das amostras de PETr ficaram próximos dos valores obtidos para as amostras de PETpc, ou seja, a temperatura em que durante o aquecimento desaparecem as regiões cristalinas e a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso. A literatura (KHANNA & KUHN, 1997), descreve a fusão de amostras comerciais de PET em 250 e 265 °C, o que está de acordo com os resultados aqui apresentados.

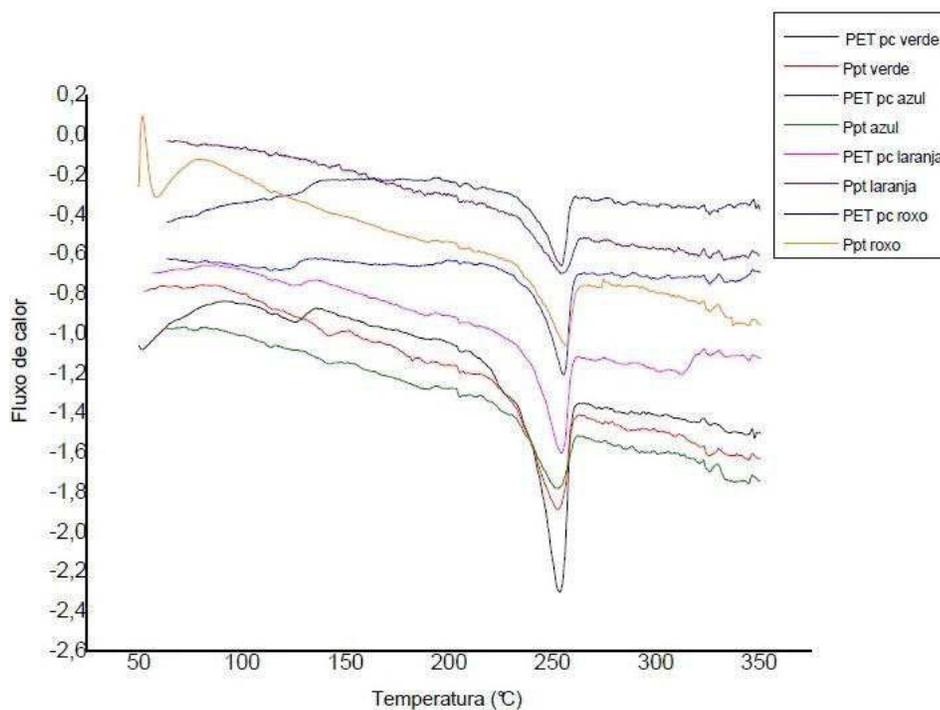


Figura 21: Curvas de DSC para amostras de PETpc e PETr.

Tabela 8: Resultados das análises de DSC para amostras de PETpc e PETr

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>Fusão</sub>(J/g)</b>
PETpc verde	251,7	80,9	135,7
PETr verde	250,9	82,6	99,32
PETpc azul	253	72,2	74,36
PETr azul	251,4	70,7	50,32
PETpc roxo	251,8	81,5	46,93
PETr roxo	254,3	83,2	56,02
PETpc laranja	252,4	71,4	70,84
PETr laranja	254	83,5	33,83

#### 4.5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

A Tabela 9 e as Figuras 22 e 23 representam as bandas características do PET verde antes e depois da recristalização.

Tabela 9: bandas características do PETpc e PETr

<b>Bandas do PET antes da recristalização (PETpc)</b>	<b>Bandas do PET após recristalização (PETr)</b>
2968 cm <sup>-1</sup>	2983 cm <sup>-1</sup>
1579 cm <sup>-1</sup>	1622 cm <sup>-1</sup>
1505 cm <sup>-1</sup>	1587 cm <sup>-1</sup>
1454 cm <sup>-1</sup>	1453 cm <sup>-1</sup>
1470 cm <sup>-1</sup>	1511 cm <sup>-1</sup>
1244 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
1097 cm <sup>-1</sup>	1095 cm <sup>-1</sup>

Como pode-se observar na Tabela 9 e nas Figuras 22 e 23, não ocorreu nenhuma mudança significativa nas bandas características do PETr. O PETpc apresentou em  $2968\text{ cm}^{-1}$  estiramento característico de ligação C-H de carbono  $\text{sp}^3$  e o PETr apresentou a mesma característica em  $2983\text{ cm}^{-1}$ ; em  $1579\text{ cm}^{-1}$ ,  $1505\text{ cm}^{-1}$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$  estiramentos característicos de  $\text{C}=\text{C}$  (carbono de ligação dupla delocalizada de anel aromático) foram observados no PETpc, no PETr e as mesmas características aparecem em  $1622\text{ cm}^{-1}$ ;  $1587\text{ cm}^{-1}$  e  $1453\text{ cm}^{-1}$ . Para finalizar, observa-se em  $1470\text{ cm}^{-1}$  deformação tesoura de  $\text{CH}_2$ - no PETpc e em  $1511\text{ cm}^{-1}$  no PETr. Em  $1244\text{ cm}^{-1}$  e  $1097\text{ cm}^{-1}$  estiramento de C-O de aril-alkil ester no PETpc e em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1095\text{ cm}^{-1}$  no PETr.

As bandas são apresentadas em valores muito próximos no PETpc e no PETr. Isto significa que o PETr apresenta características muito semelhantes ao PETpc mesmo após a técnica de recristalização, ou seja, mostra que o PETr não sofreu alterações relevantes após a recristalização.

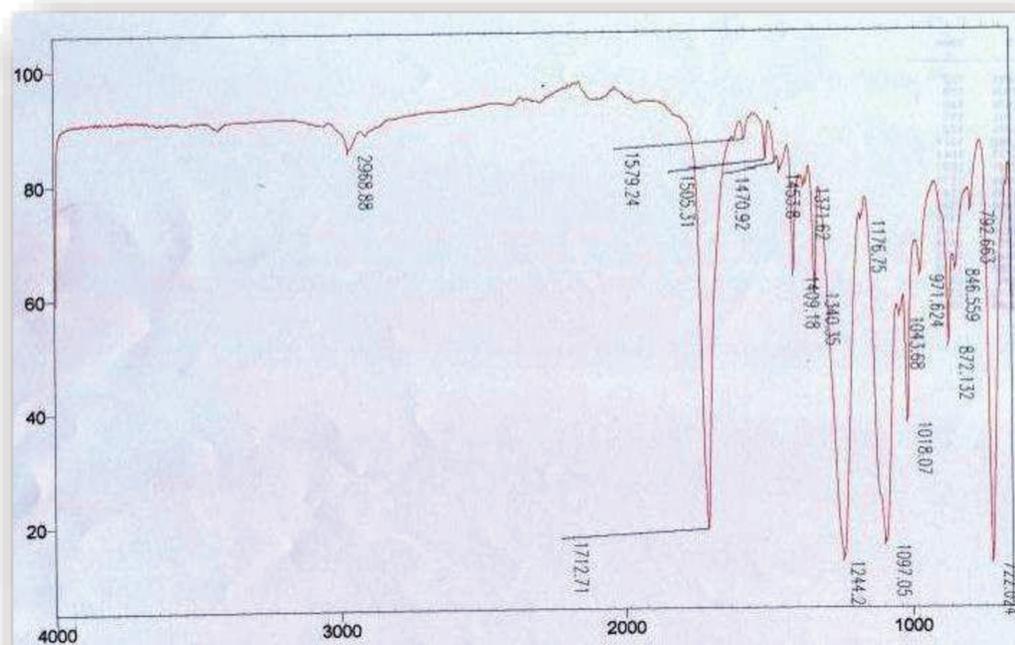


Figura 22: Espectro de infravermelho para PETpc verde.

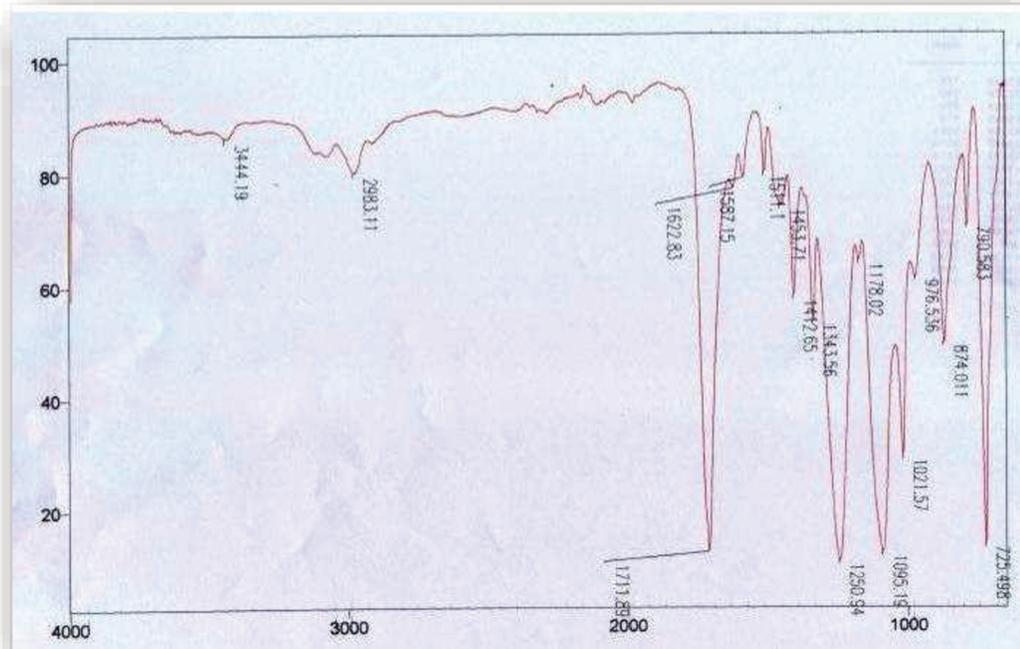


Figura 23: Espectro de infravermelho para PETr verde.

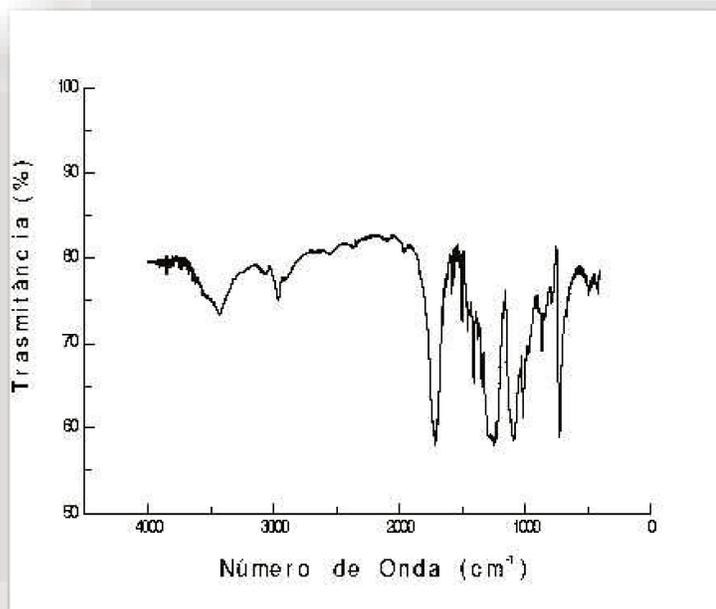


Figura 24: Espectro de infravermelho do PET (MANCINI, 2009).

Realizando-se uma comparação entre os espectros do PETpc, PETr e o espectro de PET puro (Figura 24), pode-se observar que não houve mudança significativa nas bandas características, o que indica que o PETpc possivelmente não sofreu decomposição ocasionada pelo acondicionamento duas vezes em estufa.

#### 4.5.2.4 Densidade e Cristalinidade

Foram estudados os valores de densidade e cristalinidade das amostras de PETpc e PETr. Este estudo foi realizado para fazer uma comparação entre os dois materiais, com a intenção de verificar se o material obtido após a recristalização continuava semelhante ao material de partida.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para as quatro amostras de PETpc.

Tabela 10: Resultados obtidos para densidade e cristalinidade

<b>Frasco (PETpc)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
PET verde	1,378	23,89
PET azul	1,355	11,11
PET laranja	1,381	25,56
PET roxo	1,361	14,44

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para as quatro amostras de PETr.

Tabela 11: Resultados obtidos para densidade e cristalinidade

<b>Frasco (PETr)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
PET verde	1,348	18,88
PET azul	1,333	24,44
PET laranja	1,338	23,33
PET roxo	1,344	10,55

Pode-se observar nas Tabelas 10 e 11 que houve uma mudança nos valores de densidade e cristalinidade das amostras submetidas à recristalização.

Segundo Mancini (2004), valores de densidade inferiores a  $1,10 \text{ g/cm}^3$  costumam demandar a etapa de aglutinação para tornar possível a extrusão-granulação. Os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11 se distanciam desse valor limite, com valores de densidade variando entre  $1,333 \text{ g/cm}^3$  e  $1,381 \text{ g/cm}^3$ .

Em relação à densidade/cristalinidade, após a fusão do material na injetora, é pouco provável a manutenção da estrutura totalmente amorfa do polímero fundido. Porém, é improvável o desenvolvimento da máxima cristalinidade possível, que pode chegar a 55%. Isto porque, além do polímero poder ser uma versão copolimérica, não há tempo suficiente para que ocorra um nível de cristalização que reflita em ausência ou diminuição da transparência, devido ao resfriamento brusco e à espessura relativamente pequena da pré-forma e, futuramente, do frasco. Entretanto, formam-se regiões cristalinas em tamanho muito pequeno, as quais não conseguem provocar desvios sensíveis na trajetória da luz. Como limite máximo normalmente aceito para a cristalinidade deste tipo de embalagem, tem-se que a somatória das regiões cristalinas não deve exceder 25% (EHRIG, 1992; MANCINI et al., 2004).

Em relação aos resultados de percentual de cristalinidade, obtidos dos ensaios de densidade, os resultados das amostras de PETpc (Tabela10), apresentaram uma variação grande, antes mesmo da recristalização, assim como observado por Mancini e colaboradores (2004). Essa variação pode conter, além do erro do próprio ensaio, diferenças na cristalinidade das embalagens devido à grande variedade de grades e de equipamentos para injeção existentes, pois cada amostra analisada corresponde ao produto de fusão de um polímero com determinado grau de cristalinidade e seu posterior resfriamento, que deve ser brusco para não permitir o máximo desenvolvimento e crescimento de regiões cristalinas de modo a permitir a transparência. Em termos de reciclagem essa variação não deve representar dificuldades, na medida em que, para serem reciclados, os flocos precisam ser fundidos, o que destrói toda a organização cristalina existente (MANCINI et al., 2004).

#### 4.5.2.5 Análise de Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ e Massa Molar numérica média ( $\overline{Mn}$ )

A Tabela 12 mostra os resultados de viscosidade intrínseca das amostras de PETpc e PETr, bem como as massas molares relativas.

Tabela 12: Resultados obtidos para viscosidade intrínseca e para massa molar relativa

Tipo de amostra	$[\eta]$ (antes da remoção do corante) dL/g	$\overline{Mn}$ (antes da remoção do corante) g/mol	$[\eta]$ (depois da remoção do corante) dL/g	$\overline{Mn}$ (depois da remoção do corante) g/mol
PETpc verde	0,71	19414	0,65	16946
PETpc azul	0,76	21559	0,56	13470
PETpc laranja	0,61	15367	0,57	13843
PETpc roxo	0,72	19837	0,70	18995

A medida da viscosidade intrínseca é a mais difundida para monitorar o comportamento da massa molar do PET em função dos processos de degradação. Como se pode observar na Tabela 12, a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  variou de 0,76 a 0,61 dL.g<sup>-1</sup>. O valor de  $[\eta]$  de PET aceito para o processo de injeção-sopro é em torno de 0,73 dL.g<sup>-1</sup>, portanto, as amostras de PETpc verde, azul e roxo podem enquadrar-se numa faixa ainda aceitável para fabricação de embalagens recicladas. Os resultados de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  para amostras de PETr variou de 0,70 a 0,56, deixando-os fora da faixa aceitável para fabricação de garrafas, pois uma variação drástica nas propriedades mecânicas tornando-o duro e quebradiço, impossibilita sua utilização para as mesmas aplicações do polímero virgem.

Em relação a massa molar, o valor aceito para o processo de injeção-sopro é em torno de 20.000 g/mol, portanto observa-se que apenas a amostra de PETpc azul pode enquadrar-se numa faixa aceitável para fabricação de embalagens recicladas.

As amostras que ficaram abaixo de 20.000 g/mol podem ser colocadas todas juntas num mesmo processo que fornecerá um polímero final com características médias, o que ajuda a explicar a grande utilização do PET reciclado como fibras sintéticas, aplicação que exige níveis de massa molar menores.

#### **4.6 Despolimerização do PET em meio ácido após remoção do corante**

Não foi possível obter uma fração sólida, pois com apenas 30 minutos de reação em banho de glicerina a 110 °C, a reação ficou totalmente líquida. Portanto, não foi possível realizar a despolimerização do PET em meio ácido.

Como o foco principal deste trabalho não é a despolimerização, e sim a recristalização do PET, as tentativas de despolimerizar o PET após remoção de corante, foram interrompidas nesta etapa.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Através dos vários estudos realizados neste trabalho, foi possível provar que a Destilação Molecular, nas condições estudadas, não é um método adequado para despolimerização de PET, pois mesmo após todo o procedimento de dissolução do PET, o mesmo ainda se encontrou com uma viscosidade muito alta, dificultando a passagem para o condensador e, assim, não podendo obter destilado e o resíduo. O equipamento não conseguiu trabalhar (ser eficiente) com solventes, ou seja, não é possível utilizar uma amostra de PET dissolvida em um solvente. O equipamento trabalha em alto vácuo, o que dificulta ainda mais a despolimerização, já que é necessária a utilização de altas pressões para este tipo de procedimento.

Foi desenvolvido com sucesso o método de remoção de corante de PET utilizando a técnica de recristalização.

A análise de TGA, mostrou que as perdas de massa das amostras de PETpc e PETr aconteceram em temperaturas muito próximas, com porcentagens de massa perdida também próximas, indicando que os materiais sem cores obtidos após a técnica de recristalização possui características semelhantes ao material de partida. Já a análise de DSC, mostrou que a fusão cristalina e suas respectivas entalpias de fusão das amostras de PETr ficaram próximos dos valores obtidos para as amostras de PETpc, o que também indica que o material obtido sem corante possui características térmicas semelhantes ao material de partida.

Nas análises de infravermelho, não ocorreu nenhuma mudança significativa nas bandas características do PETr em relação ao PETpc, indicando também que o material após a remoção do corante possui características semelhantes ao material de partida.

Portanto, as análises de TGA, DSC e infravermelho sugerem que as amostras de PETr possui características semelhantes as amostras de PETpc, indicando que possivelmente os materiais obtidos após a recristalização são de PET sem corante, já que as amostras de PETpc não eram amostras de misturas de diversos polímeros.

Os resultados de viscosidade intrínseca sugerem degradação do polímero após a remoção do corante, porém esses resultados podem apresentar erros por não terem sido feitas repetições, embora tenham sido obtidos, para a mesma amostra, quatro tempos de eluição.

Não foi possível realizar a despolimerização do PET em meio ácido após a recristalização, pois a reação utilizada não possibilitou a formação de duas fases. Como os assuntos principais da dissertação são a tentativa de despolimerização do PET utilizando a destilação molecular e a remoção do corante de PET através da recristalização, o estudo da despolimerização do PET em meio ácido após a recristalização foi interrompido.

O estudo apresentado aqui nesta dissertação coletou aleatoriamente um número de amostras pequeno em relação ao universo de possibilidades comercializadas como diversos tipos de embalagens na cidade de Americana-SP. Apesar das amostras terem sido coletadas de maneira aleatória, é arriscado generalizar para todas as embalagens comercializadas no Brasil, pois a quantidade de matéria-prima disponível no país e as condições de processo são grandes.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se que sejam realizados outros experimentos de recristalização de PET, utilizando maior volume de amostras de PET pós-consumo e de solvente, e que essas amostras sejam analisadas em relação à degradação do PET. Sugere-se também que, após a recristalização, sejam realizados novos experimentos de despolimerização em meio ácido e básico, para que seja possível verificar se existe a possibilidade de despolimerizar o PET pós-consumo mesmo após o procedimento de recristalização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. Associação Brasileira da Indústria de PET. Site corporativo. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>> Acesso em: 05/2013.

AGNELLI, J. A. M. Reciclagem de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.4, n.4, p.9-18, 1996.

AL-ABDULRAZZAK, S., JABARIN, S. A. Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation. *Polymer International*, v.51, n.2, p.164-173, 2002.

ALLEN, V., KALIVAS, J. H., RODRIGUES, E. G. Post-Consumer Plastic Identification Using Raman Spectroscopy. *Applied. Spectroscopy*, v.53, n.6, p.672-681, 1999.

ALONSO, J. G., MOLINA, E. C., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F., CARVALHO, G. M. Modificação Química de Poli(Tereftalato de Etileno) Pós-Consumo por Reação com Ácido Sulfúrico: Estrutura e Propriedades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.1, p.27-32, 2005.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/DIVULGA/NOTICIAS/2008/190308\\_2.htm](http://www.anvisa.gov.br/DIVULGA/NOTICIAS/2008/190308_2.htm)> Acesso em: 20/06/2008.

BALIGA, L. V., SHARMA, R. K., WOOTEN, B. J., LIN, X., HAJALIGOL, M. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, v.83, n.11-12, p.1469-1482, 2004.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v.20, Supplement 1, p.S19-S24, 1996.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v.22, n.1, p.S53-S60, 1998.

BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W., MACIEL FILHO. R. Rigorous Modeling and Simulation of Molecular Distillators: Development of a Simulator under Conditions of Non Ideality of the Vapor Phase. *Computers & Chemical Engineering*, v.24, n.2, p.1309-1315, 2000.

BATISTELLA, C. B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Mestrado).

BELLIS, M. Wallace Carothers - History of Nylon, <http://inventors.about.com/od/nstartinventions/a/nylon.htm>, 1998.

BERKOWITZ, S. Viscosity–molecular weight relationships for Poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol–pentafluorophenol using SEC–LALLS. *Journal of Applied Polymer Science*, v.29, n.12, p.4353-4361, 1984.

BESENDORFER, C. Exert the force of hydrocyclones. *Chemical engineering*, v.103, n.9, p.108-114, 1996.

BORDA, J., PÁSZTOR, G., ZSUGA, M. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, v.68, p.419-422, 2000.

BURROWS, G. *Molecular Distillation*. Oxford: Clarendon Press, 1960, 223 p.

BRANDRUP, J.; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G. *Recycling and recovery of plastics*. Munich: Hanser Publishers, 1996, 893 p.

BRANDRUP, J. Prerequisites for Successful Recycling of Polymer Waste. *Macromolecular Chemistry*, v. 57, n.108, p.57-74, 1992.

BRAUN, D.; *Simple methods for identification of plastics*. New York: Macmillan Publishing Co., Hanser Publishers, 1982.

BRAUN, D., VON GENTZKOW, W., RUDOLF, A. P. Hydrogenolytic degradation of thermosets. *Polymer Degradation and Stability*, v.74, n.1, p.25-32, 2002.

BRUIN, S. Velocity Distributions in a Liquid Film Flowing over a Rotating Conical Surface. *Chemical Engineering Science*, v. 24, n.11, p.1647-1654, 1969.

CAMPANELLI, J. R.; Kamal, M. R.; Cooper, D. G. A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, v.48, n.3, p.443-451, 1993.

CAMPANELLI, J. R.; Cooper, D. G.; Kamal, M. R. Catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Melts. *Journal of Applied Polymer Science*, v.53, n.8, p.985-1127, 1994.

CANEVAROLO, JR. S. V. *Ciência dos Polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2ª edição, 2006, 280p.

CASTRO, R. E. N.; VIDOTTI, G. J.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Wastes Using Ethanol and Ethanol/Water in Supercritical Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, n.3, p.2009-2016, 2006.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para a Reciclagem. *Reciclagem de PET no Brasil*. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>> Acesso em: 2003.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para a Reciclagem. *Reciclagem de PET no Brasil*. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>> Acesso em: 2011.

CURTI, P. S.; RUVOLLO FILHO, A. C. Estudo Cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino – Influência da velocidade de reação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.4, p. 276-285, 2006.

CHANG, J.; TSUBAKI, N.; FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. *Fuel*, v.80, n.11, p.1639-1643, 2001.

CHIU, S. J.; CHENG, W. H. Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v.63, n.3, p. 407-412, 1999.

CVENGROS, J.; MIKOV, M.; LUTISAN, J. Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator with Divided Condenser. *Chemical Engineering and Processing*, v.39, n.3, p.191-199, 2000.

DI SOUZA, L., TORRES, M. C. M; RUVOLLO FILHO, A. C. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) – PET: Efeitos tensoativos e excesso de solução alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, n.4, p.334-341, 2008.

DOMINGUES, G. M. Viabilidade econômica de reciclagem do PET. Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação “Lato Sensu”, Universidade Cândido Mendes, 2009. 49 p. Dissertação (Mestrado).

EBAH. Trabalho sobre reciclagem de plásticos. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAkOQAG/trabalho-sobre-reciclagem-plasticos>> Acesso em: 08/2009.

EHRIG, R. J. *Plastics recycling: products and processes*. New York: Hanser Publishers, 1992, 289 p.

ÉSPÉR, F. J.; Feijó, A. M.; Yoshiga, A.; Forini, S.; Wiebeck, H. In 6o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2001, Gramado. Tecnologia de reciclagem de luvas de látex da borracha natural: Associação Brasileira de Polímeros, 2001.

FERRO, S. PET: Reciclagem inicia nova fase com aplicação em pré-forma. *Plástico Moderno*, v. 298, p. 8-19, 1999.

FORLIN, F.; FARIA, J. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n.1, p.1-10, 2002.

FUKUSHIMA, K.; COULEMBIER, O.; LECUYER, J. M.; ALMEGREN, A. H.; ALABDULRAHMAN, A. M.; ALSEWAIEN, F. D.; MCNEIL, M. A.; DUBOIS, P.; WAYMOUTH, R. M.; HORN, H. W.; RICE, J. E.; HEDRICK, J. L. Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate), v.49, n.5, p. 1273-1281, 2011.

FRISH, A.; RAZEM, C. Materials technology in automotive recycling. *Advanced Materials*, v.7, n.6, p.513-518, 1995.

GARCIA, D.; BORDEN, F.; BOUVERESSE, E. Identification, quantitation, and qualification of PVC multifunctional systems with near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v.7, n.4, p. 214-221, 2001.

GOERZ, R. Projeto especial de rosca com barreira facilita a extrusão de resinas recicladas. *Plástico Industrial*, v.38, p.64, 2001.

GOJE, A. S.; MISHRA, S. Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products. *Macromolecular materials and engineering*, v. 288, n. 4, p. 326-336, 2003.

GOTO, M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.48, n.3, p.500-507, 2009.

GOTOH, K; MASUDA, H.; HIGASHITANI, K. *Powder Techonolgy Handbook*. New York: Marcel Dekker Inc., 2a Ed., 1985.

GOULART, E. A.; MARIOTONI, C. A.; SANCHEZ, C. G. A Utilização da Gaseificação de Pneus Usados em Leito Fluidizado para a Produção de Energéticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p. 123-128, 1999.

HICKMAN, K.C.D. High-Vacuum Short-Path Distillation. A Review. *Chemical Reviews*, v.34, p.51-106, 1943.

HOLLÓ, J.; KURUCZ, E.; BORÓDI, A. *The Applications of Molecular Distillation*. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.

INCULET, I. I.; CASTLE, G. S. P.; BROWN, J. D. ELECTROSTATIC SEPARATION OF PLASTICS FOR RECYCLING. *Particulate Science and Technology*, v.16, n.1, p.91-100, 1998.

INTERFACE, INC. (US), EUA, Raymond A. Berard, Connie D. Hensler. Compostos químicos e métodos para remoção de corante. PI0302963-8. Sep. 30, 2003.

KAMINSKY, W.; EGER, C.; *J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.58, np.781-787, 2001.

KAMINSKY, W. Recycling of polymers by pyrolysis. *Le Journal de Physique IV*, v.3, n. C7, p.1543-1552, 1993.

KAMINSKY, W. *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*. VHC Verlags Publishes Inc, Vol. A 21, 1992. Cap. II: Plastics, Recycling, p. 57-73.

KAMBER, N. E.; TSUJII, Y.; KEETS, K.; WAYMOUTH, R. M. The Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Using N-Heterocyclic Carbenes from Ionic Liquids. *Journal of Chemistry Education*, v. 87, n.5, p.519-521, 2010.

KHANNA, Y. P., KUHN, W. P.; J. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.35, n.14, p. 2219-2231, 1997.

KAO C. Y., WAN B. Z. & CHENG W. H. Kinetics of Hydrolytic Depolymerization of Melt Poly(ethyleneterephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, v.37, n.4, p.1228-1234, 1998.

KAO, C. Y.; CHENG, W. H.; WAN, B. Z. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, v.292, n. 1-2, p.95-104, 1997.

KARAYANNIDIS, G. P., KOKKALAS, D. E., BIKIARIS, D. N. Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. *Journal of Applied Polymer Science*, v.50, n.12, p.2195-2142, 1993.

KOMIDIS, A. V.; ACHILIAS, S. D.; KARAYANNIDIS, P. G. Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid. Kinetics of a Phase Transfer Catalyzed Alkaline Hydrolysis. *Macromolecular Materials and Engineering*, v.286, n.10, p.640-647, 2001.

KLASON, C.; KUBÁT, J.; SKOV, H. R.; Resumos do International Recycling Congress, Genebra, Suíça, 1993.

LIÑAN, Z. L.; WOLF, M. R. M; LIMA, N. M. N.; MACIEL, R. F.; MEDINA, C. L.; MANETI, F. Análise Reológica de Resíduos Pesados de Petróleo. Aplicação ao Processo de Destilação Molecular. *PETRO & QUÍMICA*, v.327, 2010.

LUTISAN, J. E CVENGROS, J. Mean Free Path of Molecular Distillation. *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, v.56, n. 2, p.39-50, 1995.

LUTISAN, J.; CVENGROS, J.; MICOV. M. Feed Temperature Influence on the Efficiency of a Molecular Evaporator. *Chemical Engineering Journal*, v.78, n.1, p.61-67, 2000.

MACIEL, M. R. W.; SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. True Boiling Point Extended Curve of Vacuum residue Through Molecular Distillation. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, n. 3-4, p. 275-283, 2006.

MADER, F. W. Plastics waste management in Europe. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, v.57, n.1, p. 15-31, 1992.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros: Ciência. Tecnologia*, v.12, n.1, p.34-40, 2002.

MANCINI, S., MATOS, G.I., ALMEIRA, F. R. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.2, p.69-73, 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros, 2a ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999, 191 p.

MARTINS, A. F.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Produtos Poliolefinicos Reciclados com Desempenho Superior aos Materiais Virgens Correspondentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p.27-32, 1999.

MARTINS, P.F., MACIEL, M.R.W, MEDEIROS, H.H.R, SBAITE, P. Enrichment of oxyterpenes from orange oil by short path evaporation. *Separation and Purification Technology (Print)*, v.116, p.385-390, 2013.

MASPOCH, M. L.; FERRANDO, H. E.; VELASCO. Characterisation of filled and recycled PA6. *Macromolecular Symposia*, v.194, n.1, p.295-304, 2003.

MISHRA, S.; GOJE, A. S.; ZOPE, V. S.; Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste Powder by Nitric Acid Hydrolysis . *Polymer Reaction Engineering*, v.11, p.79-99, 2003.

MIHUT, C.; CAPTAIN, D. K.; GADALA-MARIA, F. Review: Recycling of nylon from carpet waste. *Polymer Engineering and Science*, v.41, n.9, p. 1457-1470, 2001.

MITTAL, K. L. Physicochemical aspects of polymer surfaces, vol. 2. New York: Plenum Press, 1983, 1250 p.

MONTE, S. J. Neoalkoxy titanate and zirconate coupling agent additives in thermoplastics. *Polymers and Polymer Composites*, v.10, n.2, p.121-172, 2002.

MORRISON, R. T., BOYD, R. N. Química Orgânica, 10ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993.

MYERS VACUUM. Disponível em:<<http://www.myers-vacuum.com/stillaps.shtml>>. Acesso em 17/05/2007.

NIR, M. M.; MILTZ, J.; RAM, A. Update on plastics and the environment: progress and trends. *Plastics Engineering*, v. 49, p.75-93, 1993.

OLIVEIRA, R. K. A. Modificação superficial do PET (Poli tereftalato de etileno) para beneficiamento na reciclagem, Porto Alegre: Ciência de Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. 100p. Tese (Mestrado).

PASCOE, R. D.; O'CONNELL, B. Flame treatment for the selective wetting and separation of PVC and PET. *Waste Management*, v.23, n.9, p.845-850, 2003.

PASZUN, D. & SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.36, n.4, p.1373-1383, 1997.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S.; ATVARAS, T. D. Z. MANUFACTURE OF SHEETS USING POST-CONSUMER UNSATURATED POLYESTER RESIN/GLASS FIBRE COMPOSITES *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, v.18, n.2, p.111-125, 2002.

REBRAPET. Disponível em <http://rebrapet.com.br/oqepet.htm>. Acesso em 10/06/2008.

REICH, L.; STIVALA, S. S. "Elements of Polymer Degradation". New York: Mcgraw Hill, 1971, 361p.

REMÉDIO, M. V. P.; ZANIN, M.; TEIXEIRA, B. A. N. Caracterização do Efluente de Lavagem de Filmes Plásticos Pós-Consumo e Determinação das Propriedades Reológicas do Material Reciclado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p.177-183, 1999.

ROZENDO, AÉCIO DEODONIO RIBEIRO. Reciclagem química do Poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo por aminólise e aplicação na síntese de Poli(éster-amida). Brasil: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do rio de Janeiro, 2011. 90 p. Tese (Mestrado).

SAHNOUNE, F.; LOPEZ CUESTA, J. M.; CRESPIY, A. Improvement of the mechanical properties of an HDPE/PS blend by compatibilization and incorporation of CaCO<sub>3</sub>. *Polymer Engineering and Science*, vol.43, n.3, p.647-660, 2003.

SAMMARCO, C.; DELFINI, L. Mercado Brasileiro tem Potencial para Ampliar a Reciclagem de Plásticos. *Plástico Industrial*, v.7, p.106-119, 1999.

SANDANI, G. Chemical treatment devulcanizes rubber crumbs for recycling. *Chemical Engineering*, v.102, n.11, p.17-19, 1995.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Estudo da Influência de Resíduos Catalíticos na Degradação de Plásticos Reciclados (Blenda HDPE/PP e PET) Provenientes de Lixo Urbano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p.189-194, 1999.

SILVA, C. T. Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do PET. Rio de Janeiro: Escola de Química da Faculdade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. 96 p. Dissertação (Mestrado).

SILVA, E. C., PAOLA, M. V. R. V., MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.43, n.3, p. 347-356, 2007.

SILVA, T. C. Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do PET, Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. 110p. Tese (Mestrado).

SOARES, N. C. Gestão de Resíduos de PET: Avaliação do processo de reciclagem mecânica no contexto da política de ambiente europeia. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2010. 178 p. Dissertação (Mestrado).

SBAITE, P. D. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 187 p. Tese (Doutorado).

SCHUBERT, T.; EHRENSTEIN, G. W. Recycled CRP as reinforcement for thermoplastics - Thermal decomposition of the matrix. *Kunststoffe-Plast Europe*, v.90, n.2, p. 78, 2000.

SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S. ; A. I. ISAYEV . Estudo microrreológico de blendas de poliestireno e borracha sbr reciclada e desvulcanizada. In 6 CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS / IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, 2001, Gramado: 6 CBPol, 2001.

SPIER, VIVIAN CRISTINA. Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis. Joinville: Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do estado de Santa Catarina, 2005. 59 p. Dissertação (mestrado).

SPINACE, M. A. S; DE PAOLI, M. -A. Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, n.1, p.20-25, 2001.

SPINACE, M. A. S; DE PAOLI, M. -A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, vol. 28, n. 1, p.65-72, 2005.

SOARES, CARLA NUNES. Gestão de resíduos de PET: avaliação do processo de reciclagem mecânica no contexto da política de ambiente europeia. Lisboa : Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2010. 178 p. Dissertação (mestrado).

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C.B. *Química Orgânica 2*, 7ª Edição . São Paulo: Editora LTC, 2000.

SOUZA, W. Setor Recicla Preconceitos. *Plástico Moderno*, maio 1993.

THOMAS, J. M.; J. Designing new inorganic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 115, n.3, p.371-377, 1997.

THOMPSON, A. B.; WOODS, D. W. Density of Amorphous Polyethylene Terephthalate. *Nature*, v.176, p. 78-79, 1955

VANINI, G., CASTRO, R. V. E., SILVA, A. E., ROMÃO, W. Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na presença de um catalisador catiônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). *Revista Polímeros*, v.23, n.3, p.425-431, 2013.

VILHENA, A. Guia de coleta seletiva de lixo. São Paulo: CEMPRE: Compromisso Empresarial para Reciclagem, 1999, 26 p.

TOVAR, L. P. Purificação do óleo essencial de "Cymbopogon Citratus" para a concentração de citral utilizando a destilação molecular. Brasil: Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, 2008. 168 p. Tese (Mestrado).

TOVAR, L. P. Modelagem e simulação do processo de destilação molecular centrífuga reativa : desenvolvimento, avaliação e aplicação para o "Upgrading" de frações pesadas de petróleo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2012. 116p. Tese (Doutorado).

TOVAR, L.P., MACIEL, M.R.W., WINTER ALESSANDRA, MACIEL-FILHO.R., MEDINA, LILIAN. C. Centrifugal Reactive-Molecular Distillation from High-Boiling-Point Petroleum Fractions. 1. Mathematical Modeling, Screening Variables, and Experimental Validation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.52, p.7956-7974, 2013.

ZANIN, M. MANCINI, S. D. Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia. São Carlos: EdUFSCar, 2004, 143 p.

ZHANG, H.; WARD, I. M. Kinetics of Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Macromolecules*, v.28, n.23, p. 7622-7629, 1995.

ZECK, S. E. C. Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com pcb. Curitiba: Faculdade de Química, Universidade Federal do Paraná, 2004. 88p. Dissertação (Mestrado).

WAN, E.; GALEMBECK, E. e GALEMBECK F. Polímeros sintéticos. Em: De Paoli, M.A. e Maldaner, O.A. (Eds.) *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Novos Materiais)*, n. 2, p. 5-8, 2001.

WU, H. DITTMER, J. J., ALIVISATOS, P. A. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science*, v.295, n.5564, p.2425-2427, 2002

YOSHIOKA, T., OKAYAMA, N., OKUWAKI, A. Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.37, n.2, p.336-340, 1998.