



AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

Camilla Thomaz da Silva

Dissertação de Mestrado

Orientadora

Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

**Programa De Pós-Graduação Em Tecnologia de Processos Químicos e
Bioquímicos
Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro**

Rio de Janeiro

Setembro de 2012

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

Camilla Thomaz da Silva

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Profa. Dilma Alves Costa – D.Sc.

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo – D.Sc.

Profa. Marisa Fernandes Mendes – D.Sc.

Orientada por:

Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Setembro de 2012

Ficha Catalográfica

Thomaz, Camilla

Avaliação de Metodologia de Obtenção do Ácido Tereftálico Via
Reciclagem Química do PET / Camilla Thomaz.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xiv, 95f.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.
2012.

Orientadora: Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

1. Ácido Tereftálico. 2. Reciclagem Química. 3. Despolimerização. 4. PET.

5. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). 6. Erika Christina Ashton N.

Chrisman - D.Sc.

Dedicatória

Dedico este trabalho à Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadora pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

Quanto melhor é adquirir a sabedoria do que o ouro! E quanto mais excelente é escolher o entendimento do que a prata!

Provérbios 16:16

Agradecimentos

À Deus por ser o meu sustento e minha fortaleza, por me amparar nos momentos difíceis, por me ajudar a superar as adversidades, mostrar os caminhos nos momentos de aflição e por suprir todas as minhas necessidades.

À minha família: meus pais Beto e Solange, por priorizarem meus estudos e me darem todo apoio na profissão que escolhi, a minha irmã Isabella, por estar sempre ao meu lado me escutando e incentivando.

À minha orientadora Érika por toda ajuda dada, sem a qual esta dissertação não seria possível.

Aos amigos do DOPOLAB por todo companheirismo e auxílio tão importantes nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos: Evelyn e Edson por me incentivarem, confiarem na minha capacidade e me ouvirem nos momentos de preocupação e insegurança.

À minha amiga Layla pelo auxílio nos momentos difíceis e paciência nas horas de estresse.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO VIA RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

Camilla Thomaz

Setembro, 2012

Orientadora: Erika Christina Ashton N. Chrisman – D.Sc.

A demanda por PET – Poli(etileno tereftalato) aumentou significativamente ao longo dos anos, elevando tanto sua produção como seu fluxo de resíduos. Com o crescimento de sua demanda a necessidade por AT – Ácido Tereftálico aumentou, importante monômero de sua polimerização. A reciclagem do PET surge, então, como uma alternativa interessante e rentável para dar destino ao resíduo sólido polimérico e ao mesmo tempo, agregando valor ao seu resíduo.

Nos últimos dez anos a balança comercial de AT tem se apresentado desfavorável, isto porque a capacidade instalada deste produto não supre as necessidades internas e a empresa fabricante no Brasil encontra-se paralisada desde 2007, o que aumentou muito a quantidade importada deste monômero e acendeu a necessidade pela busca de novas rotas de obtenção do mesmo.

O AT é produzido comercialmente pela oxidação do p-xileno. Uma alternativa à rota comercial seria a reciclagem química do PET. Esta pode ser dividida em hidrólise, glicólise e metanólise. Sendo que somente através da hidrólise podemos obter o ácido tereftálico.

Este trabalho se baseou no estudo da hidrólise ácida e básica do PET com o objetivo de recuperar ácido tereftálico com a pureza necessária à sua reutilização na síntese de PET. Foram realizadas duas reações, uma hidrólise básica e uma ácida e dois planejamentos de experimentos visando a otimização da reação.

Como resultados obteve-se a recuperação do AT, como desejado, com rendimento superior a 95%, na pureza necessária além de se conseguir modelar as influências das variáveis envolvidas no processo para estudos de otimização com base na aplicação de planejamento de experimentos.

Abstract of Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of science (M.Sc.)

ASSESSMENT METHODOLOGY obtaining terephthalic acid VIA CHEMICAL
RECYCLING OF PET

Camilla Thomaz

September, 2012

Supervisor: Erika Christina Ashton N. Chrisman – D.Sc.

The demand for PET has significantly increased over the years, increasing both its production and its waste stream. The growing of its demand has increased the need for TPA, an important monomer polymerization. The recycling of PET arises, then, as an interesting and profitable to give the polymeric solid residue destination and at the same time adding value to your waste.

Over the past decade the trade balance of TPA has appeared unfavorable, because the installed capacity of this product did not meet the internal needs and in manufacturing company in Brazil was paralyzed since 2007, which greatly increased the quantity imported this monomer and lit the need for finding new routes for obtaining the same.

The TPA is produced commercially by the oxidation of p-xylene. An alternative production would be to route commercial chemical recycling of PET. This can be split into hydrolysis, glycolysis and methanolysis. Would probably be the PET recycling as a commercial route.

This work was based on the study of basic and acid hydrolysis of PET in order to recover terephthalic acid with the required purity for its reuse in the synthesis of PET. There were two reactions, an acid and a base hydrolysis and two schedules of experiments aimed at optimizing the reaction.

The results obtained of TPA, recovery was, with a yield higher than 95% in purity, required to achieve modeling the influence of variables involved in the process of optimization studies based on the application of experimental design.

Sumário

Lista de Siglas	xii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xiv
1. Introdução	1
2. Objetivo	5
3. Revisão Bibliográfica	6
3.1 Poliésteres.....	6
3.2 PET	7
3.3 Síntese dos Monômeros	11
3.3.1 Ácido Tereftálico (AT)	12
3.3.2 Etileno Glicol (EG)	18
3.4 Síntese do PET	19
3.4.1 A Partir do Tereftalato de Dimetila (DMT) – Transesterificação	21
3.4.2 A Partir do Acido Tereftalico (AT) – Esterificação	22
3.4.3 Polimerização em Estado Solido (SSP)	23
3.4.4 Copolimerização do PET	24
3.5 Degradação do PET	24
3.5.1 Despolimerização	26
3.6 Reciclagem	27
3.6.1 Reciclagem Química	28
3.6.2 Metanólise	30
3.6.3 Glicólise	32
3.6.4 Hidrólise	33
3.6.5 Hidrólise Básica, Ácida e Neutra	33
3.6.5.1 Hidrólise Ácida	33
3.6.5.2 Hidrólise Alcalina	34
3.6.5.3 Hidrólise Neutra	35
3.6.5.4 Escolha da Rota	
35	
3.7 Avaliação Mercadológica	37
3.7.1 Importação do Ácido Tereftálico	37

3.7.2	Exportação do Ácido Tereftálico	39
3.7.3	Balança Comercial	40
3.7.4	Consumo Aparente	41
3.7.5	Empresas	42
3.7.6	Investimentos Futuros	44
4.	Materiais e Métodos	45
4.1	Obtenção das Garrafas PET	45
4.1.1	Moagem	45
4.1.2	Teste Granulométrico	46
4.2	Mapeamento do Processo	47
4.2.1	Hidrólise Ácida	47
4.2.2	Hidrólise Básica	49
4.2.3	Recuperação do Etileno Glicol	50
4.3	Planejamento de Experimentos	50
4.3.1	Planejamento 1	51
4.3.2	Planejamento 2	52
5.	Resultados e Discussão	54
5.1	Resultados da Hidrólise Ácida e Básica	54
5.1.1	Hidrólise Ácida	54
5.1.2	Hidrólise Básica	56
5.1.3	Comparação entre as Hidrólises Ácida e Básica	58
5.2	Planejamento 1	62
5.3	Planejamento 2	70
5.4	Recuperação do Etileno Glicol	73
6.	Conclusão	77
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros	79
8.	Bibliografia	80
	Apêndice A	85
	Apêndice B	95

Lista de Siglas

AT	Ácido Tereftálico
BRL	Real Brasileiro
BHET	Bis-Hidroxietil Tereftalato
d	densidade
DMT	Tereftalato de Dimetila
EG	Etileno Glicol
FOB	Livre de Impostos
FTIR	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
MEC	Metil Etil Cetona
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
OH ⁻	Íon Hidroxila
PCB	p-Carboxibenzaldeído
PE	Poli Etileno
PET	Poli (etileno tereftalato)
pH	Potencial de Hidrogênio
PP	Poli Propileno
Prob	Probabilidade
PS	Poli Estireno
PTA	Ácido p-Tolúico
PVAc	Poli (Acetato de Vinila)
PVC	Poli (Cloreto de Vinila)
Sb ₂ O ₃	Óxido de Antomônio
Tg	Temperatura de Transição Vítea
Tm	Temperatura de Fusão Cristalina
TPA-Na ₂	Tereftalato Dissódico

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Quantidade de AT importado ao longo dos anos no período de 2000-2012	3
Figura 3.1 – Representação estrutural do PET	7
Figura 3.2 – Reação Geral da Esterificação	8
Figura 3.3 – Reação geral: Éster a partir de cloreto de acila	8
Figura 3.4 – Reação geral: Éster a partir de anidrido de ácido acético	9
Figura 3.5 – Reação geral: Transesterificação	9
Figura 3.6 – Hidrólise básica	10
Figura 3.7 – Mecanismo da hidrólise básica	10
Figura 3.8 – Hidrólise ácida	11
Figura 3.9 – Cisão no carbono da carbonila	11
Figura 3.10 – Conversão do p-xileno a TPA apresentando os intermediários de reação ..	13
Figura 3.11 – Rotas para poli (etileno tereftalato) em DMT e AT	20
Figura 3.12 – Metanólise do PET	30
Figura 3.13 – Esquema do processo de metanólise na linha de produção do PET	31
Figura 3.14 – Glicólise do PET	32
Figura 3.15 – Hidrólise do PET	33
Figura 3.16 – Esquema da hidrólise ácida	34
Figura 3.17 – Gráfico do valor de importação do ácido tereftálico (US\$ FOB/kg) versus ano	38
Figura 3.18 – Gráfico do peso líquido de ácido tereftálico importado (ton) versus ano	39
Figura 3.19 - Gráfico do valor de exportação (US\$ FOB/kg) do ácido tereftálico versus ano	39
Figura 3.20 – Gráfico da quantidade de ácido tereftálico exportado versus ano	40
Figura 3.21 – Gráfico da balança comercial do ácido tereftálico versus ano	41
Figura 4.1 – Moinho de Facas	46

Figura 5.1 – Espectro de FTIR do sólido obtido na Hidrólise Ácida	55
Figura 5.2 – Espectro FTIR do Acido Tereftálico	55
Figura 5.3 – Espectro de FTIR do sólido obtido da hidrólise básica	57
Figura 5.4 – Despolimerização PET	58
Figura 5.5 – Espectros dos sólidos obtidos das hidrólises: (a) acida; (b) básica, utilizando H ₂ SO ₄ ; (c) básica, utilizando HCl	60
Figura 5.6 – Espectro FTIR do líquido residual do rotaevaporador comparando-o com espectros de possíveis substâncias	61
Figura 5.7 - Lista de efeitos do modelo	63
Figura 5.8 – ANOVA para a conversão de PET	64
Figura 5.9 - Correlação do modelo	65
Figura 5.10 - Gráfico do modelo Predito versus Atual	65
Figura 5.11 - Lista de efeitos	66
Figura 5.12 – ANOVA para o rendimento de TPA	67
Figura 5.13 – Correlação	67
Figura 5.14 – Gráfico Predito versus Atual	68
Figura 5.15 – Box-Cox	69
Figura 5.16 – Espectro de FTIR do corte da microdestilação feito a 104°C	74
Figura 5.17 – Espectro FTIR do resíduo da microdestilação	75
Figura 5.18 – Espectro FTIR do resíduo da microdestilação comparando-se com possíveis substâncias da biblioteca do equipamento	76

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Dados das hidólises do PET	37
Tabela 3.2 – Dados de exportação, importação e consumo aparente do ácido tereftálico	42
Tabela 3.3 – Produção de ácido tereftálico e vendas declaradas (t/a)	43
Tabela 3.4 – Capacidade instalada das empresas produtoras de ácido tereftálico	43
Tabela 3.5 – Previsão da capacidade futura de produção de ácido tereftálico	44
Tabela 4.1 – Granulometria das peneiras utilizadas no ensaio granulométrico e quantidades retidas em cada malha	47
Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros para o planejamento 1.....	51
Tabela 4.3 – Valores dos parâmetros para o planejamento 2	53
Tabela 5.1 – Resumo de resultados das Hidrólises do PET	58
Tabela 5.2 – Valores de Rendimento AT e Conversão PET	62
Tabela 5.3 – Valores de rendimento e conversão	70
Tabela 5.4 – Resumo dos dados estatísticos para a conversão de PET	71
Tabela 5.5 Resumo dos dados estatísticos para o rendimento de TPA	72

1 - INTRODUÇÃO

Desde os tempos pré-bíblicos, 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 e SEBASTIÃO, 2006). Hoje, os polímeros estão presentes em nosso cotidiano com ampla utilização em utensílios domésticos, automóveis, embalagens e roupas.

Com o surgimento do polímero sintético, e as possibilidades de aplicação variadas, mais cientistas se interessaram em estudar essas substâncias e suas possibilidades, e em 1944 surgiu no mercado o PET, Polietileno tereftalato (www.qmc.ufsc.br, 2011). A primeira amostra desta resina foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson em 1941, e sua resistência mecânica foi comprovada em 1962 quando passou a ser utilizado na indústria de pneus. A princípio, a resina PET era utilizada em aplicações têxteis, contudo, no início dos anos 70 surgiram as primeiras embalagens plásticas e, em 1988, a mesma chegou ao Brasil. Atualmente, a resina PET é amplamente utilizada em embalagens de refrigerantes, água e alimentos, entre outras aplicações (ABIPET, 2011).

Em 2008, o PET foi considerado como uma das principais resinas poliméricas apresentando uma produção global de 35 milhões de toneladas. Destas, 63% são utilizados como fibras e os 37% restantes em garrafas, recipientes, folhas e filmes. A ampla utilização deste material se deve a sua notável força mecânica, baixo peso, pouca permeabilidade a gases (barreira

gás), boa transmitância da luz, superfície lisa e não ser prejudicial ao homem (FONSECA *et al.* 2009).

No Brasil, aproximadamente 90% (471 Kton) da resina PET virgem é destinada para embalagens de refrigerantes, água e óleo. A demanda por PET tem crescido muito ao longo dos anos, sendo que de 2008 para 2009 o seu consumo aparente (produção interna + importação - exportação) apresentou um crescimento de 7,4%.

Além de crescente demanda, a indústria de PET também apresenta crescimento no seu faturamento líquido total aumentando de R\$ 3,18 Bi para R\$ 3,38 Bi entre 2008 e 2009, o que equivale a um crescimento de 6,3%. Em 2011, 294 mil toneladas de PET foram reciclados, gerando um crescimento de mais de 4% na quantidade de garrafa PET reciclada (ABIPET, 2012).

Com a expansão da demanda por PET, tanto sua produção quanto seu fluxo de resíduos aumentou. E como esta resina possui alta resistência a agentes biológicos e atmosféricos (FONSECA *et al.* 2009), sua degradação pelo meio ambiente é muito demorada.

Tendo em vista que o plástico apresenta elevado volume, a destinação do PET pós-consumo se tornou um problema. Sendo assim, a reciclagem surgiu como uma alternativa viável e rentável para sua destinação por agregar valor a um resíduo sólido e oferecer benefícios ao meio ambiente.

O crescimento da demanda do PET causa não só o problema de disposição do PET pós-consumo, mas também a necessidade de uma grande quantidade dos monômeros que fazem parte da sua reação de polimerização. Um deles é o ácido tereftálico, normalmente sintetizado a partir da oxidação catalítica do p-xileno (MATAR e HATCH, 2000). Nos últimos dez anos, a balança comercial do ácido tereftálico, que se refere a diferença entre a quantidade exportada e importada de um determinado bem ou produto, tem se mostrado desfavorável. Isto porque a capacidade instalada deste produto não

supre as necessidades internas do mesmo. A empresa TEREFTÁLICOS, antiga RHODIACO, que produzia o ácido tereftálico se encontra paralisada desde Agosto de 2007 (Anuário ABIQUIM, 2011), quando então a produção anual caiu a zero e a dependência de importação do ácido tereftálico aumentou muito. Isso pode ser observado na Figura 1.1.

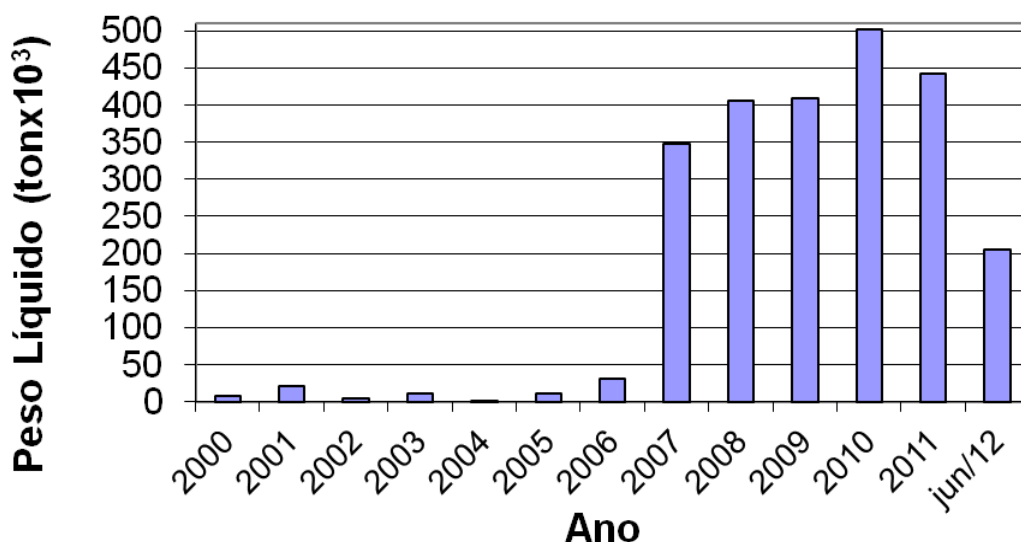


Figura 1.1 – Quantidade de AT importado ao longo dos anos no período de 2000-2012

Fonte: elaborado a partir de AliceWeb, 2011.

Assim, uma rota alternativa de obtenção do ácido tereftálico, através da reciclagem do PET, que ajudaria a solucionar dois problemas ao mesmo tempo. O problema da destinação do resíduo sólido polimérico e o da necessidade de maior quantidade dessa substância.

A reciclagem pode ser dividida em dois grandes grupos: Reciclagem Mecânica e Reciclagem Química (PAVEL e AWAJA, 2005). Os métodos variam tanto quanto ao reagente como as condições de reação. Na reciclagem mecânica, é realizado um tratamento físico onde o produto principal é o PET em flocos. Já na reciclagem química, é feito o tratamento químico onde as moléculas sofrem modificação estrutural, podem ser realizadas de diferentes

formas de tratamento (hidrólise, metanólise, glicólise), e dependendo do método, os produtos obtidos podem ser: etileno glicol (EG), ácido tereftálico (AT), dimetiltereftalato (DMT) e bis-hidroxiethyl tereftalato (BHET). Os reagentes utilizados podem ser: água (hidrólise), metanol (metanólise), etileno glicol (glicólise).

Neste trabalho foi estudada a reciclagem química, mais precisamente a hidrólise. O intuito foi de se obter ácido tereftálico com pureza tal que pudesse ser reutilizado para síntese do PET. Para tal foi feita a otimização da hidrólise básica do PET pós-consumo para averiguar as melhores condições de reação.

2 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar uma rota alternativa para obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química de garrafas de PET moídas. Sendo necessário para isso, as seguintes tarefas:

- Avaliação de metodologias de reciclagem química;
- Busca de metodologias de síntese de ácido tereftálico para comparação;
- Aplicação de planejamento de experimentos a reciclagem escolhida com obtenção de modelo e otimização do processo.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - POLIÉSTERES

Os poliésteres são polímeros termoplásticos, maleáveis quando aquecidos e rígidos quando resfriados, que não sofrem transformação química durante este processo, e que podem ser sintetizados através da reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool. Para que os poliésteres sejam formados, deve ocorrer uma polimerização de crescimento por etapas ou polimerização gradual. Para que tal polimerização ocorra basta que o ácido carboxílico e o álcool possuam mais de um grupo funcional cada, por exemplo, um ácido dicarboxílico e um diálcool. A polimerização acontece da seguinte forma: o diálcool reage com o ácido dicarboxílico formando um éster, o grupo funcional restante reage gerando outra ligação éster, formando uma molécula maior, que por sua vez, também possui um grupo funcional livre que pode reagir para gerar outra ligação éster e, assim sucessivamente (MORRISON e BOYD, 1993; SOLOMONS e FRYHLE, 2000 e RUDIN *et al.* 1999).

Se cada molécula do monômero possuir apenas dois grupos funcionais, o polímero obtido será linear, pois, o crescimento se dará em apenas duas direções, se a reação ocorrer em mais de duas posições num monômero então, será formado um polímero de rede espacial, altamente reticulado (MORRISON e BOYD, 1993 e SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

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.

3.2 – PET

O PET – Poli(etileno tereftalato) é um poliéster termoplástico, representado estruturalmente na Figura 3.1. Esta resina é branca, opaca e de difícil solubilidade, sendo solúvel em hexaflúor-isopropanol, ácido trifluoracético e triclorofenol; fenol/tetraclorofenol 50:50, fenol/triclorobenzeno 60:40; e insolúvel em água, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e outros. Sua temperatura de transição vítrea (Tg) é 70-80°C e a de fusão cristalina (Tm) 250-270°C (MANO *et al.* 2004).

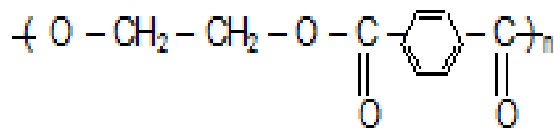


Figura 3.1 – Representação estrutural do PET.
Fonte: MANO *et al.* 2004

O PET pode ser sintetizado de duas formas: a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool (esterificação) ou da reação entre um éster e um álcool (transesterificação) (MANO *et al.* 2004).

- Esterificação: É uma reação de condensação na qual, ácidos carboxílicos reagem com alcoóis formando ésteres, seguindo a reação geral apresentada na Figura 3.2.

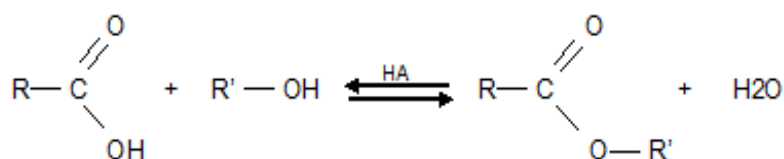


Figura 3.2 – Reação Geral da Esterificação
 Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2000.

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 do ácido carboxílico ou do 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 e 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. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam a reação geral desse método (SOLOMONS e FRYHLE, 2000).



Figura 3.3 – Reação geral: Éster a partir de cloreto de acila.
 Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2000.

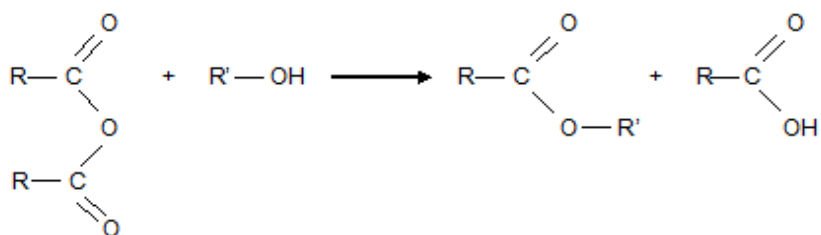


Figura 3.4 – Reação geral: Éster a partir de anidrido de ácido acético.
 Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, 2000.

- Transesterificação: É uma reação de um éster com um álcool formando outro éster e outro álcool (Figura 3.5). Esta reação pode ser catalisada por ácidos (H_2SO_4 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).

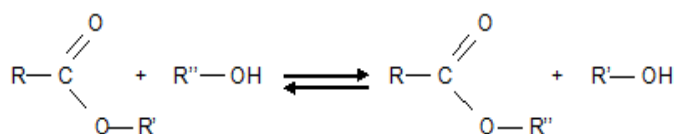


Figura 3.5 – Reação geral: Transesterificação.
 Fonte: MORRISON *et al.* 1993.

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 (MORRISON e BOYD, 1993).

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. A Figura 3.6 exemplifica a hidrólise básica de um éster de forma irreversível, porque o íon carboxilato formado é pouco reativo para reações

com alcoóis. Esta hidrólise se dá através de um ataque nucleofílico, onde o reagente nucleofílico, OH^- (reagente fortemente básico, rico em elétrons, que tende a atacar um núcleo de carbono), ataca o carbono da carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) ligando-se a ele, formando um intermediário tetraédrico que expelle o íon alcóxido ($\text{R}-\text{O}^-$). Após a expulsão deste, o hidrogênio da hidroxila ligada ao carbono da carbonila transfere elétrons para o oxigênio ficando com deficiência de elétrons e ligando-se ao íon alcóxido formando um álcool. Tal mecanismo é evidenciado na Figura 3.7 (MORRISON e BOYD, 1993 e SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

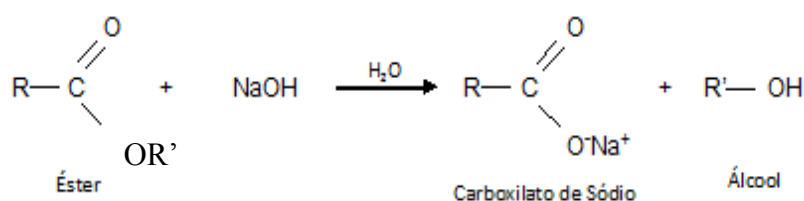


Figura 3.6 – Hidrólise básica.
 Fonte: MORRISON e BOYD, 1993.

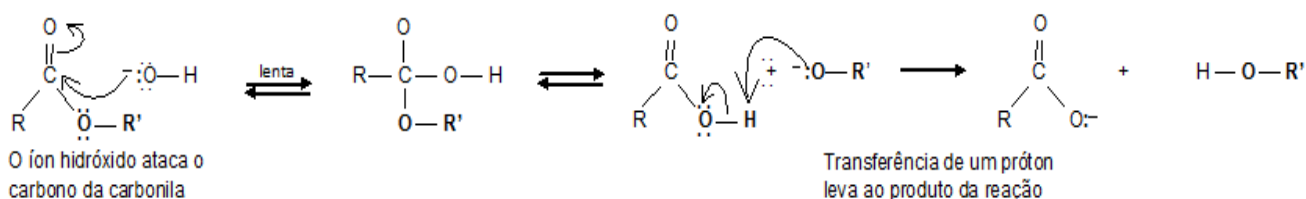


Figura 3.7 – Mecanismo da hidrólise básica.
 Fonte: MORRISON e BOYD, 1993.

Outro tipo de hidrólise sofrida pelos ésteres é a ácida, esta reversível, observada na Figura 3.8. 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 (Figura 3.9) e há formação de intermediários tetraédricos (MORRISON e BOYD, 1993).

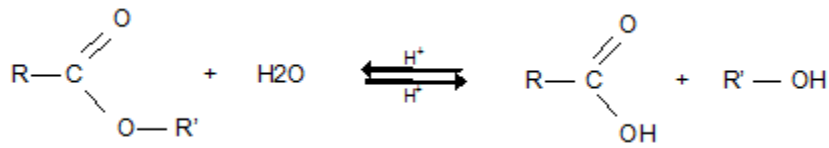


Figura 3.8 – Hidrólise ácida.
 Fonte: MORRISON e BOYD, 1993.

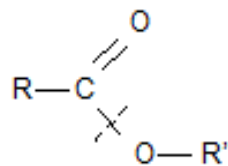


Figura 3.9 – Cisão no carbono da carbonila.
 Fonte: (MORRISON e BOYD, 1993).

3.3 - SÍNTESE DOS MONÔMEROS

Os principais monômeros utilizados na produção do PET – Poli (tereftalato de etileno) são o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol (EG). Entretanto até 1970, o tereftalato de dimetila (DMT) era utilizado no lugar do AT, isto porque até aquele momento não havia processos economicamente viáveis para a produção do AT, então, optava-se pela produção do PET a partir do DMT. O ácido tereftálico produzido, até então, não possuía a pureza necessária para produção do poliéster (MANCINI, 2001 E PARK *et al.* 1975).

Tanto para produção de ácido tereftálico como para produção de tereftalato de dimetila foram desenvolvidos processos de oxidação do p-xileno. Em geral estes processos usam ar como oxidante e sais de cobalto e manganês como catalisador obtendo-se elevados rendimentos (PARSHALL, 1992).

Avaliando-se as duas matérias-primas, AT e DMT, o AT apresenta algumas vantagens em relação ao DMT. Essas são (BRYANT *et al.* 1971):

4. A taxa de reação entre etilenoglicol e AT é maior do que a taxa de reação do etilenoglicol com o DMT;

A quantidade de etilenoglicol necessária é geralmente menor para o AT do que para o DMT;

O custo da matéria-prima por mol de radical tereftalato é menor para o AT do que para o DMT.

As sínteses de AT ou de DMT partem do p-xileno, pelo processo da Mobil, mas o AT não envolve o custo do metanol como matéria-prima e a etapa adicional de esterificação com metanol. No início, o desenvolvimento de fibras de poliéster, e as tentativas de usar o ácido tereftálico diretamente para poliesterificação com etileno glicol não foram bem sucedidas devido a dificuldade em obter AT de alta pureza. A conversão do AT para o dimetil ester, que deveria ser purificado por destilação, foi utilizado, e os negócios de filmes e fibras de poliéster foram então desenvolvidos utilizando DMT como a única fonte de radical tereftalato requerida. A obtenção econômica de AT de alta pureza continuou sendo pesquisada e desenvolvida em todo o mundo. Este objetivo foi finalmente alcançado por dois processos no EUA, um deles pela Mobil Chemical Co, e outro pela divisão da Mobil Oil Corp (BRYANT *et al.* 1971).

3.3.1 - ÁCIDO TEREFTÁLICO (AT)

O ácido tereftálico é um importante monômero para produção do PET. Ele é um sólido cristalino que sublima acima de 300°C. Possui fórmula molecular $C_8H_6O_4$ e seu peso molecular é de 166 g/mol. Este ácido é insolúvel em água, clorofórmio, álcool, éteres, ácido acético e outros. Sua solubilidade é

evidenciada em alguns álcalis e é levemente irritante sobre a pele. A caracterização do ácido tereftálico, assim como o seu grau de pureza pode ser averiguado a partir de cromatografia em fase gasosa e espectroscopia na região do infravermelho (MANO *et al.* 2000).

Para a produção do ácido tereftálico existem diversos processos, entretanto, serão mencionados aqui os principais, o Mobil, o Amoco e o da Standard Oil (PARSHALL, 1992; MANCINI, 2001 e BRYANT *et al.* 1972).

No processo Mobil, o p-xileno é convertido a AT por reação direta de ar ou oxigênio em meio líquido de ácido acético na presença de catalisador solúvel de cobalto e ativador adequado. O processo Mobil, utiliza oxigênio com pureza >95% e metil etil cetona (MEC) como catalisador ativador. Na conversão do p-xileno a AT, dois grupos metil são oxidados a dois grupos carboxil, e um grande número de intermediários tem sido identificados, como mostrado na Figura 3.10 (BRYANT *et al.* 1971).

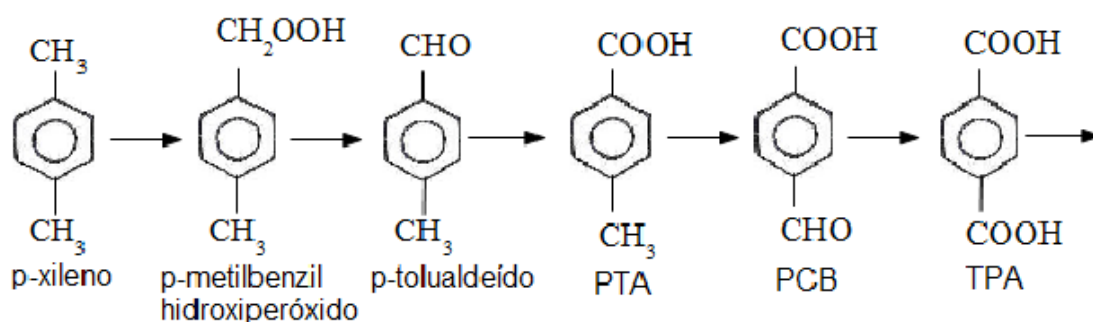


Figura 3.10 – Conversão do p-xileno a AT apresentando os intermediários de reação. Fonte: BRYANT *et al.* 1971.

O AT é significativamente menos solúvel no ácido acético que qualquer dos intermediários, podendo ser separado diretamente após a oxidação apenas por filtração ou centrifugação.

Uma das substâncias utilizadas no processo, o MEC, é muito importante para produzir oxigênio que regenera o catalisador cobalto (III), que começa a

sequência de oxidação do intermediário. O MEC é oxidado a ácido acético, dióxido de carbono e água no sistema. Logo, um co-produto do processo Mobil é o ácido acético (BRYANT *et al.* 1971).

O processo Mobil consiste de seis etapas básicas (BRYANT *et al.* 1971):

Oxidação catalítica em fase líquida utilizando oxigênio dissolvido gasoso com todos os reagentes mantidos em um mesmo solvente;

Separação dos cristais de AT bruto da fase solvente;

Remoção de impurezas grossas do cristal bruto por dissolução parcial em solvente purificado (operação de “lixiviação”);

Separação dos sólidos de AT do solvente lixiviado e seco para produção do AT grau técnico;

Separação da fase solvente do reator por destilação em solvente purificado, xileno e MEC não reagido e produtos intermediários para reciclo da oxidação, recuperando o co-produto ácido acético e a água de reação;

Purificação final dos cristais de AT semipuros por sublimação direta, seguido por tratamento catalítico na fase vapor, e subsequente recristalização.

Na etapa de oxidação, os reatores são alimentados continuamente com reciclo orgânico corrente, no qual são misturados p-xileno, MEC, e pequenas quantidades de catalisador, e o oxigênio é introduzido no reator em uma razão controlada. Os reatores múltiplos são utilizados em paralelo e com operação independente para maior flexibilidade. Uma conversão quase completa de p-xileno a AT é obtida neste processo. Os reatores são agitados, para obter apropriada dispersão dos gases e suspensão de sólidos. A reação de oxidação ocorre em temperatura e pressão moderadas. Como a reação é extremamente exotérmica, o calor deve ser removido para manter a temperatura de reação (BRYANT *et al.* 1971).

Na purificação do AT, a “lama” do mesmo em ácido acético é aquecida continuamente em uma fornalha, e carregada para a câmara de imersão onde

é mantida em elevada temperatura por um curto período de tempo. Sabe-se que a solubilidade do AT no ácido acético é baixa na temperatura de imersão, a operação é uma lixiviação de orgânicos solúveis (principalmente ácido p-tolúico e p-carboxibenzaldeído) e de catalisador cobalto no produto bruto. Após a lixiviação, a lama é resfriada em um vaso de cristalização. Em seguida, o AT é separado da fase líquida e lavado em filtro contínuo. A fase líquida e a água de lavagem do AT contêm restos de intermediários de reação, que voltam para o sistema de recuperação de solvente e reciclo do reator. A torta filtrada é seca e obtém-se um AT grau técnico. Caso se queira um grau de pureza superior para a produção do PET é necessário realizar mais uma etapa de purificação (BRYANT *et al.* 1971).

O AT que passará pela purificação final contém pequenas quantidades de cobalto, ferro, ácido tolúico, p-carboxibenzaldeído (PCB) e traços de outros compostos orgânicos e inorgânicos. Essas impurezas são removidas em um processo contínuo de sublimação, que inclui vaporização e tratamento contínuo de AT, separação de não voláteis, condensação e recuperação de sólidos de AT puro. O PCB é removido por tratamento catalítico, enquanto outros orgânicos, incluindo ácido p-tolúico, ácido benzóico, ácido isoftálico e PCB residual, são separados por diferença na pressão de vapor durante condensação do AT. Com esta etapa o AT passa a ter grau polímero, podendo ser usado diretamente na síntese do PET (BRYANT *et al.* 1971).

O processo comercializado pela Amoco produz ácido tereftálico por uma etapa de oxidação do p-xileno em ácido acético em aproximadamente 225°C e pressão de 15 atm com uma mistura de acetato de manganês (II) e cobalto (II) e brometo como catalisadores. Entre os halogênios utilizados, o brometo é o único que apresenta atividade catalítica. O tempo de residência do meio reacional no reator é de 90 minutos. Durante este tempo, a maior parte do p-xileno é convertido a ácido tereftálico que é cristalizado com aproximadamente 99,95% de pureza. Durante a reação surgem alguns intermediários e co-

produtos, que são mantidos em solução através do ácido acético. A lama de produtos em ácido acético é retirada continuamente, o ácido tereftálico bruto é separado e o ácido acético é reciclado. O ácido tereftálico é, então, recristalizado em ácido acético aquoso sob pressão para atingir a temperatura na qual o ácido tereftálico é significativamente solúvel (PARSHALL, 1992; MANCINI, 2001 e HUNDLEY *et al.* 1988).

Neste processo a temperatura possui papel de elevada importância. O uso de baixas temperaturas e altas pressões parciais de oxigênio em processos de oxidação melhoram a seletividade e qualidade do produto. Estes fatores favorecem a reação de oxidação em relação a reações concorrentes que levam a formação de produtos indesejáveis que reduzem o rendimento e a pureza dos ácidos carboxílicos aromáticos produzidos. Como essas oxidações em fase líquida são altamente exotérmicas deve-se remover o calor para manter a temperatura de reação. Desta forma, as etapas químicas no início da oxidação, que são as mais suscetíveis a reações colaterais indesejáveis, são conduzidas a baixa temperatura para maximizar a seletividade; e as etapas finais são conduzidas a altas temperaturas para aumentar as taxas e minimizar o volume exigido de reação (PARSHALL, 1992; MANCINI, 2001 e HUNDLEY *et al.* 1988).

Outro processo muito importante para a produção do ácido tereftálico é o da Standar Oil. Neste processo, o p-xileno é oxidado com oxigênio molecular na presença de solução de ácido acético, de um ou mais metais pesados catalisadores de oxidação e uma fonte de brometo. Todos os componentes citados anteriormente são alimentados em reator com agitação e a oxidação é conduzida continuamente. Evidências experimentais têm mostrado que a contaminação de cristais de ácido ftálico com impurezas é diretamente proporcional a concentração inicial dos componentes supracitados na solução concentrada (PARK *et al.* 1975).

O oxigênio molecular do processo é fornecido em excesso. Para o sistema catalítico são preferidos cobalto e manganês, que podem ser dissolvidos em solventes como metal ou forma iônica ou como compostos orgânicos, que estão na forma de acetatos ou hidratos de acetatos que são solúveis no solvente reacional. O componente brometo do catalisador é fornecido por uma substância capaz de oferecer brometo na temperatura reacional, por exemplo, brometo de sódio ou tetrabromoetano. A temperatura é mantida em uma faixa de 190° - 220°C com pressão tal que se mantenha o controle da temperatura e para manter a zona de oxidação em fase líquida. O tempo de residência na zona de oxidação pode ser de 20 a 90 minutos. O produto da oxidação consiste de cristais de ácido tereftálico em suspensão numa solução de ácido acético, resíduos do catalisador, água e impurezas aromáticas (PARK *et al.* 1975 e MANCINI, 2001).

A principal diferença deste processo é o deslocamento do licor mãe original, do produto da oxidação, por ácido acético puro e quente (não superior a 50° abaixo da temperatura de oxidação para evitar a contaminação dos cristais de ácido tereftálico, ocasionando um ligeiro resfriamento da solução). Este deslocamento é realizado em dois hidrociclones conectados em série. No primeiro separa-se uma espessa camada de AT do líquido original, que alimenta o segundo hidrociclone juntamente com ácido acético quente. O produto do segundo hidrociclone é submetido a resfriamento e posteriormente a despressurização do sistema. Por filtração são separados, sólido e líquido, sendo o líquido o ácido acético, que é enviado a recuperação, e o sólido o AT que após secagem apresenta pureza de 99,95% (PARK *et al.* 1975 e MANCINI, 2001).

Algumas variações destes processos são utilizadas comercialmente como o processo da Du Pont que descreve a produção do ácido tereftálico a partir da reação do p-xileno com gás contendo oxigênio molecular em um reator na presença de catalisador que consiste essencialmente de cobalto,

manganês e brometo, e um solvente compreendendo uma pequena quantidade de ácido monocarboxílico. A reação é realizada em fase líquida e temperatura do reator de 210°C. É o processo da Eastman Chemical Company que descreve a produção do ácido tereftálico a partir da oxidação do p-xileno com um gás contendo oxigênio, catalisador formado por mistura de compostos ou complexos de cobalto, manganês e brometo solubilizado em ácido acético aquoso. A reação ocorre em fase líquida, assim como todos os processos anteriores, a temperatura do reator é mantida em 150° a 180°C e pressão de aproximadamente 3,5 a 13 bar (PARSHALL, 1992; SCOOT *et al.* 1979 e LIN *et al.* 2007).

3.3.2 - ETILENO GLICOL (EG)

O outro importante monômero utilizado na síntese do PET é o etileno glicol, um líquido incolor viscoso e muito higroscópico. Além da água ele é solúvel em éter, acetona, álcool e benzeno; sendo insolúvel em éter etílico, éter isopropílico, heptano, e outros. Seu ponto de ebulição é 198°C e seu ponto de fusão -11°C. Possui fórmula molecular $C_2H_6O_2$ e peso molecular 62 g/mol. Este álcool apresenta toxidez quando ingerido, podendo causar depressão, vômito, coma e convulsão (MANO *et al.* 2004).

Este monômero é considerado um “commodities” químico. No Brasil ele é produzido pela Oxiteno que possui nove unidades industriais no Brasil, México e Venezuela. A principal rota de síntese do etileno glicol é através da hidrólise do óxido de etileno, que por sua vez, é sintetizado pela oxidação catalítica do etileno (PARSHALL, 1992; www.oxiteno.com.br, 2011 e www.ultra.com.br, 2011).

Outras rotas para a síntese do etileno glicol podem ser via processo da Du Pont, por exemplo, que se baseia na carbonilação do formaldeído para

ácido glicólico seguido de esterificação e hidrogenólise para produzir etileno glicol, e via processo da Union Carbide no qual o gás de síntese é convertido a etileno glicol utilizando-se um catalisador solúvel, como os complexos de rodium (PARSHALL, 1992).

O etileno glicol pode ser caracterizado e avaliada a sua pureza através de cromatografia em fase gasosa ou espectroscopia na região do infravermelho (MANO *et al.* 2004).

Para purificação do mesmo, o método mais utilizado é o da destilação. Quando ele se apresenta em meio aquoso pode ser adicionado ao etanol e em seguida realizada uma destilação fracionada para separação do azeótropo água-etanol do etileno glicol, obtendo-se o último puro (MANO *et al.* 2004).

3.4 - SÍNTESE DO PET

A fibra sintética mais utilizada é a poliéster – poli (etileno tereftalato) ou PET – que é comercializado sob os seguintes nomes: Du Pont's Dacron[®], ICI's Terylene[®] ou Eastman's Kodel[®]. O PET é também encontrado em garrafas plásticas de refrigerantes e em filmes tal como Du Pont's Mylar[®] que é utilizado para acondicionamento de comidas e bebidas, fitas magnéticas, dentre outras várias aplicações. Esse poliéster foi fabricado como produto industrial pela ICI (UK, 1949) e Du Pont (USA, 1953) (PANG *et al.* 2006).

Há aproximadamente 40 anos atrás, quando se iniciou a produção de poliéster, o principal processo foi baseado no tereftalato de dimetila – DMT. A Figura 3.11 apresenta um esquema simplificado de duas rotas de síntese do PET (PARSHALL, 1992 e PANG *et al.* 2006).

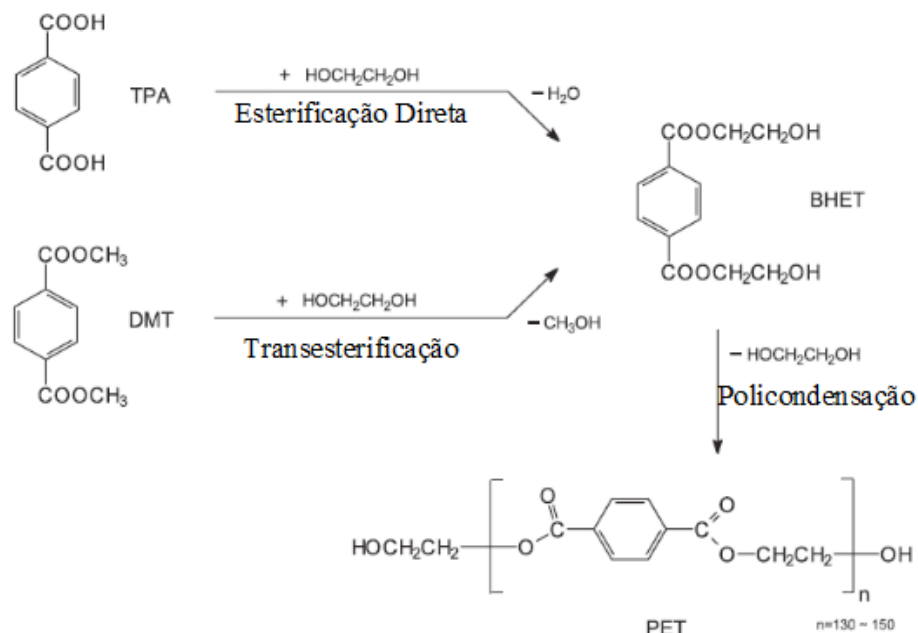


Figura 3.11 – Rotas para poli (etileno tereftalato) em DMT e AT.
 Fonte: PANG *et al.* 2006.

A transesterificação do dimetil ester com etileno glicol fornece metanol e bis(hidroxiethyl) tereftalato – BHET. O hidroxiethyl ester é, então, aquecido sob vácuo para expulsar uma equivalente de etileno glicol formando o poliéster. Atualmente, com a disponibilidade de AT de alta pureza com processos como o da Amoco, a rota mais atrativa tem sido a do ácido tereftálico. Nesta rota não há necessidade do reciclo de metanol. A esterificação direta do ácido tereftálico geralmente emprega uma espécie diferente de catalisador em relação ao que é usado na transesterificação. No entanto, a conversão do BHET para polímero (policondensação) pode usar o mesmo catalisador, independente se éster ou ácido são usados como material de partida do processo (RUDIN, 1999; PARSHALL, 1992 e PANG *et al.* 2006).

A principal produtora de PET no Brasil é a empresa do Grupo Mossi & Ghisolfi (M&G). Ela produz PET, exclusivamente, pela esterificação direta do ácido tereftálico e do etileno glicol. Esta empresa é líder do mercado Sul-Americano de produção de PET para embalagens e fibras para a indústria têxtil e é a maior produtora de PET do mundo, com aproximadamente 1,7Mton/ano

de capacidade instalada. A mesma opera em sistema vertical produzindo o ácido tereftálico com alto grau de pureza para a produção do poliéster (PET). No Brasil, sua planta localiza-se no Complexo Industrial Portuário Suape no Engenho Massangana, TDR - Sul (ROMÃO *et al.* 2009 e www.gruppong.com, 2011).

3.4.1 - A PARTIR DO TEREFTALATO DE DIMETILA (DMT) – TRANSESTERIFICAÇÃO

A preparação do PET por este caminho utiliza dois diferentes sistemas catalíticos. A etapa de transesterificação do tereftalato de dimetila com excesso de etileno glicol é catalisada por sais de metais divalentes, acetato de zinco, cobalto ou manganês. Embora esses sais sejam muito efetivos na primeira etapa, realizada na faixa de 150° a 200°C, eles causam reações laterais indesejáveis nas altas temperaturas necessárias a segunda etapa. A policondensação do BHET é realizada na faixa de 250° a 300°C em vácuo com a finalidade de remover etileno glicol. O óxido de antimônio (III) pré-dissolvido em glicol é utilizado para catalisar esta reação. O catalisador da transesterificação produz reações rápidas entre o etileno glicol e o éster tereftálico. Infelizmente, eles também catalisam a formação de dietileno glicol nas altas temperaturas utilizadas na policondensação (acima de 250°C). Para evitar que o DEG seja formado na etapa de policondensação utiliza-se um inibidor, antes desta etapa, como o ácido fosfórico ou fosfato trifênil, que atuam convertendo os sais de metal em complexos de fosfatos que possuem pequena atividade catalítica (MANO *et al.* 2004; PARSHALL, 1992 e PANG *et al.* 2006).

O etileno glicol, tereftalato de dimetila e catalisador podem ser adicionados continuamente no reator. Na primeira etapa, há formação de metanol e devido às reações serem reversíveis, tanto a transesterificação como

a policondensação ocorrem com remoção contínua de metanol e glicóis presentes. Ao cessar a destilação do metanol é considerado que a reação foi completada e que o BHET foi obtido com um grau de polimerização entre 25 e 30 (MANO *et al.* 2004; PARSHALL, 1992; ROMÃO *et al.* 2009 e PANG *et al.* 2006).

3.4.2 - A PARTIR DO ÁCIDO TEREFTÁLICO (AT) – ESTERIFICAÇÃO

A utilização do AT como matéria-prima para produção do poliéster no lugar do DMT requer a utilização de um catalisador diferente. Os sais de metal divalente, comumente utilizados na transesterificação possuem pouca atividade na esterificação de um ácido carboxílico com um álcool. Neste processo, uma suspensão de ácido tereftálico em excesso de etileno glicol é alimentada continuamente ao longo do reator com alcóxido de titânio (IV), como catalisador. A reação de esterificação se passa a 250°- 300°C, e após iniciada, o meio contém bis(hidroxietil) tereftalato e polímero de baixo peso molecular que dissolve o ácido tereftálico e permite que a esterificação ocorra em um meio relativamente homogêneo. Nesta etapa, água é formada e, para continuação da reação, é necessário que a água e o excesso de glicol sejam removidos de forma contínua por destilação. O material esterificado quente passa para a segunda etapa, a policondensação, em reator específico aquecido a 260°- 300°C, sob pressão reduzida para remover etileno glicol. Além do catalisador de titânio que serve para a policondensação, é adicionado Sb_2O_3 que atua também como catalisador. Assim como na transesterificação, neste processo a formação de ligações éter por condensação de grupos hidroxietil é uma reação colateral indesejada (PARSHALL, 1992).

Outra maneira de produzir o poli(tereftalato de etileno) é pela reação de condensação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, utilizando-se um

catalisador metálico. Esta é realizada em duas etapas, na primeira o ácido tereftálico reage com excesso de etileno glicol em meio ligeiramente ácido formando predominantemente o tereftalato de bis-(hidroxietileno) juntamente com outros oligômeros através da eliminação de água. Na segunda etapa é realizado o crescimento da cadeia polimérica pela transesterificação das moléculas do BHET com eliminação do etileno glicol. Nesta etapa, o composto de antimônio é adicionado (MANO *et al.* 2004).

Segundo PANG *et al.* (2006), a esterificação direta do AT com o EG pode ser realizada sem uso de catalisador. Nesta reação heterogênea, os monômeros são carregados no reator formando uma suspensão, pois, o AT é difícil de dissolver no EG. A razão molar AT:EG utilizada nesta reação é de 1:1,5-3 e a temperatura é em torno de 240° - 260°C. A não utilização de catalisador ocorre porque o grupo funcional ácido pode catalisar a reação.

3.4.3 - POLIMERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (SSP)

Polímeros são submetidos a nova policondensação em estado sólido para produzir PET de maior peso molecular (>30.000 g/mol – peso molecular médio) para injeção ou aplicações de moldagem por sopro, como embalagens para bebidas carbonatadas. Comumente o peso molecular médio encontrado na policondensação do BHET varia de 15.000 – 25.000 g/mol. Esta reação é realizada em uma faixa de temperatura que varia entre a temperatura de transição vítrea (temperatura acima da qual um polímero se torna mole e dúctil e abaixo da qual se torna duro e quebradiço, como vidro) e temperatura de fusão (ROMÃO *et al.* 2009; PANG *et al.* 2006 e www.rubberpedia.com).

A faixa de temperatura onde se realiza essa polimerização é compreendida entre 220° - 230°C por aproximadamente 10 – 30 horas. O mais importante neste processo é aumentar o grau de cristalinidade do material em

um pequeno intervalo de tempo utilizando-se alto vácuo ou um sistema de atmosfera inerte com agitação. Isto para evitar que ocorra o processo de sinterização, onde as partículas se aglomeram umas nas outras. Se isso acontecer, os grãos aderem as paredes do reator podendo danificá-lo (ROMÃO *et al.* 2009; PANG *et al.* 2006).

3.4.4 – COPOLIMERIZAÇÃO DO PET

A copolimerização é o processo no qual o polímero é obtido a partir de dois ou mais co-monômeros resultando num co-polímero. Esta técnica é bastante empregada para minimizar algumas propriedades indesejáveis, entretanto que sejam intrínsecas ao material. Tendo como base o PET, as propriedades indesejáveis são: carga estática, baixa adesão a metais e baixa capacidade de tingimento. Para minimizar tais fatos, um grande número de co-monômeros podem ser empregados na síntese do PET: 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol e dietileno glicol. O uso de 1,4-butanodiol ou ácido ftálico, por exemplo, melhora a adesão de placas metálicas, promove excelente resistência ao choque e melhora as propriedades de barreira contra compostos corrosivos. A co-polimerização do PET é feita com dois objetivos: retardar a taxa de cristalização durante a etapa de estiramento-sopro do processo injeção-sopro e aumentar as propriedades mecânicas e de barreira a gás do material (ROMÃO *et al.* 2009; PANG *et al.* 2006).

3.5 - DEGRADAÇÃO DO PET

A degradação de um polímero é qualquer reação química que altere a qualidade do material em questão, ou seja, que altere as características

básicas inerentes ao uso do mesmo. Assim as alterações das propriedades de um polímero são resultantes de diversos tipos de reações sendo elas intra ou inter moleculares.

Os polímeros podem sofrer degradação em uma das etapas do processamento para chegar ao formato final de uso. Durante o processamento, o polímero é sujeito a aquecimento, cisalhamento, pressão e exposição a oxigênio. Os processamentos podem ser: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão, injeção e rotomoldagem (DE PAOLI, 2008).

A presença e o tipo de co-monômeros afetam em grande escala o mecanismo e a cinética da degradação do PET. Ao se estudar os processos de reciclagem (mecânica, química e energética) torna-se muito importante conhecer os tipos de degradação sofridos por este polímero, tendo em vista que eles afetam as propriedades finais dos produtos reciclados. O processo de degradação pode ser iniciado de várias maneiras, entre elas: cisalhamento, calor, oxigênio, resíduos de catalisador, entre outros. Estes iniciadores podem levar a degradações: mecânica, térmica, química ou uma combinação das anteriores. E independente da forma da iniciação, todas elas implicarão em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas formando espécies reativas, em sua maioria radicais livres, e estes serão os responsáveis pela propagação do processo (ROMÃO *et al.* 2009 e DE PAOLI, 2008).

A degradação pode ser por cisão de cadeias e reticulação, degradação mecânica, degradação termomecânica, degradação termoxidativa e despolimerização. Falaremos mais especificamente da despolimerização (ROMÃO *et al.* 2009, DE PAOLI, 2008).

3.5.1 - DESPOLIMERIZAÇÃO

Este processo pode ocorrer em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Esta degradação gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero que está sendo degradado. De maneira geral, nesse processo ocorre a cisão aleatória das ligações C-C a altas temperaturas e no estado fundido com a formação de radicais livres e monômero. A despolimerização é auto-catalítica, com iniciação, propagação e terminação, e possui alto rendimento em monômeros. A estabilidade do macroradical livre formado na etapa de iniciação irá favorecer a despolimerização, pois, um radical pouco estável tenderá a reagir com oxigênio levando à oxidação. A etapa de propagação também é conhecida como unzipping ou unbuttoning (DE PAOLI, 2008).

Se o polímero estiver em contato com oxigênio ocorrerá oxidação concomitante com a despolimerização. A predominância de um dos processos dependerá: da cinética relativa das reações, haja vista que ambas são termodinamicamente favorecidas; do coeficiente de difusão do oxigênio no polímero e; da espessura da peça. E na ausência de oxigênio poderá ocorrer recombinação de radicais (DE PAOLI, 2008).

Analisando a termodinâmica do processo, tem-se que a energia de ativação para a despolimerização é a energia de ativação para a propagação da polimerização mais a entalpia de polimerização (ΔH_{polim}). Sabendo disto conclui-se que quanto menor o ΔH_{polim} , menor será a energia de ativação para a despolimerização e maior será a probabilidade da mesma ocorrer (DE PAOLI, 2008).

Neste processo há formação de produtos de baixa massa molar que se difundem para o ambiente e volatilizam. Ao se tratar de embalagens plásticas é de suma importância o conhecimento da toxidez dos produtos das reações de

degradação para evitar contaminação do produto embalado com o material. Pensando no lado ambiental, pode-se utilizar este processo para promover a reciclagem química (terciária) de alguns polímeros, como o PET (DE PAOLI, 2008).

3.6 - RECICLAGEM

O consumo per capita de plástico tem aumentado significativamente ao longo dos anos, estima-se que em 1970 o consumo per capita de plástico era de 2 kg/ano. E no ano de 2010 esse valor teve um salto expressivo, chegando ao valor de 30,5 kg/ano. Dentre os plásticos mais consumidos encontram-se as resinas termoplásticas (PET, PE, PVC, PP, PS), sendo o Polietileno responsável por 43% da demanda total. Analisando com mais atenção a resina PET, no ano de 2009 o Brasil produziu cerca de 471.000 toneladas dessa resina para a fabricação de embalagens. Desse PET produzido, 55,6% das embalagens pós-consumo foram recicladas em 2009, perdendo apenas para o Japão que reciclou 77,9%. Essas garrafas recicladas são recuperadas, principalmente, por catadores e cooperativas (www.cempre.org.br, 2011 e www.plastico.com.br, 2011).

Os dados de reciclagem descritos anteriormente são referentes a reciclagem mecânica do PET pós-consumo. O principal mercado para ele é a produção de fibras de poliéster para a indústria têxtil (multifilamento), fabricação de cordas e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento), confecção de filmes e chapas para boxes de banheiro, termo-formadores, formadores a vácuo, placas de trânsito e sinalização em geral. Além desses usos, tem se ampliado o uso de embalagens pós-consumo recicladas na fabricação de novas garrafas para produtos não alimentícios. Podem ser utilizados também na fabricação de resinas alquídicas para produção de tintas,

resinas insaturadas, adesivos e resinas poliéster. E como aplicações mais recentes têm-se a extrusão de tubos para esgoto de edificações, cabos de vassouras e injeção para fabricação de torneiras (www.cempre.org.br, 2011).

A reciclagem pode ser dividida em mecânica e química. Na reciclagem mecânica o polímero passa por um tratamento físico, não havendo mudanças estruturais e na reciclagem química o tratamento utilizado é o químico e ocorrem modificações estruturais no mesmo. Estudaremos detalhadamente a reciclagem química (AL-SALEM *et al.* 2009).

3.6.1 - RECICLAGEM QUÍMICA

É um termo usado para se referir a processos de tecnologia avançada que convertem materiais plásticos em moléculas menores, usualmente líquidos ou gases, que podem ser usados com matéria-prima para a produção de novos plásticos e petroquímicos. O termo “química” é utilizado devido ao fato que uma alteração ocorre com a estrutura química do polímero. Produtos de reciclagem química têm sido úteis como combustíveis (AL-SALEM *et al.* 2009).

A tecnologia por trás de seu sucesso é o processo de despolimerização que pode resultar em um regime sustentável e muito rentável para a indústria, proporcionando um alto rendimento de produto e um mínimo de desperdício. Sob a categoria de processo químico avançado de reciclagem (semelhante para os empregados na indústria petroquímica) aparecem por exemplo, a gaseificação, a pirólise, a hidrogenação líquido-gás, a quebra de viscosidade, de vapor ou de craqueamento catalítico e do uso do lixo plástico sólido como um agente de redução em altos-fornos (AL-SALEM *et al.* 2009).

Recentemente, muita atenção tem sido gasta com reciclagem química (principalmente craqueamento térmico não catalítico – termólise, craqueamento catalítico e degradação vapor) como um método para produção de várias

frações de combustível em lixo sólido plástico. Por sua natureza, um determinado número de polímeros é interessante para este tratamento. O PET e certas poliamidas podem facilmente ser despolimerizadas. Foram realizados estudos sobre pirólise e combustão do PET. Nestes o PET seguiu um pseudomecanismo considerando um modelo de reação de duas partes, ou seja, pirólise e combustão. O carvão formado seguirá para uma terceira reação, para formar gases, negligenciando os resíduos de combustão formados (AL-SALEM *et al.* 2009).

Polímeros de condensação como o PET e o nylon passam por degradação para produzir unidades monoméricas, ou seja, matéria-prima ou monômeros reciclados. A principal vantagem da reciclagem química é a possibilidade de tratamento heterogêneo de polímeros contaminados com limitado uso de pré-tratamento (AL-SALEM *et al.* 2009).

A reciclagem de lixo sólido plástico através de rota química pura pode ser resumida pelas seguintes tecnologias: hidrólise, glicólise, fracionamento, hidroglicólise, aminólise, metanólise e clivagem ácida (AL-SALEM *et al.* 2009).

O processo de reciclagem química para o PET foi implementado aproximadamente em paralelo com a manufatura do polímero em escala comercial. Isto se confirma pela grande quantidade de patentes que surgiram a partir de 1950. Inicialmente, a reciclagem química encontrou uma aplicação, uma maneira de utilizar os resíduos resultantes no ciclo de produção do PET. Em tempo, uma mudança no consumo da estrutura do PET, além de uma mudança de consciência, causou a ênfase para ser colocada na reciclagem de lixo pós-consumo (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Por razões históricas e práticas, os processos de degradação química do lixo de PET são usualmente divididos como: metanólise, glicólise, hidrólise, aminólise, aminólise e outros processos (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Metanólise e glicólise são aplicados principalmente em escala comercial. Nos últimos anos aumentou o interesse na produção de produtos intermediários oligoméricos de componentes especializados da indústria química advindos do lixo do PET (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

3.6.2 - METANÓLISE

Este processo consiste da degradação do PET por metanol em altas temperaturas e sob condições de alta pressão. O principal produto da metanólise do PET é o tereftalato de dimetila (DMT) e etileno glicol (EG), que são as matérias-primas necessárias para a produção desse polímero. A Figura 3.13 apresenta a reação da metanólise do PET (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

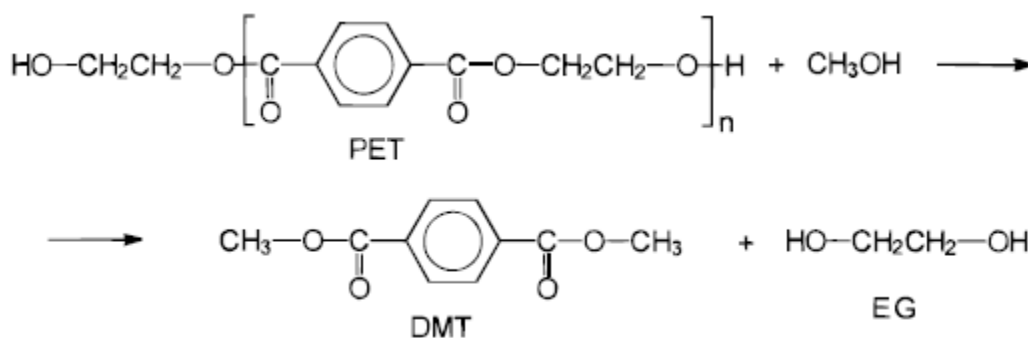


Figura 3.12 – Metanólise do PET.
Fonte: PASZUN e SPYCHAJ, 1997.

A possibilidade de alocar uma instalação para metanólise, na linha de produção do polímero, é uma das vantagens deste método. Desta forma, o lixo de PET decorrente do ciclo de produção é utilizado e os monômeros recuperados são utilizados na manufatura total do polímero. A Figura 3.14 apresenta um esquema de como esta instalação pode ser feita (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

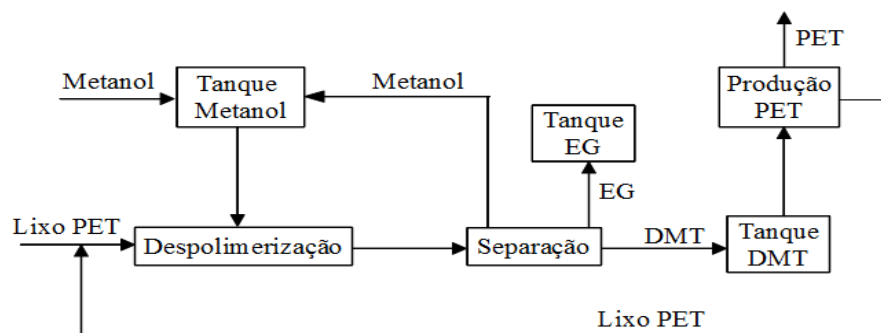


Figura 3.13 – Esquema do processo de metanólise na linha de produção do PET.
Fonte: PASZUN e SPYCHAJ, 1997

Métodos para a condução de metanólise tem parâmetros básicos similares, por exemplo, pressões de 2 - 4 MPa e temperatura de 180° - 280°C. A degradação do polímero ocorre com a liberação de etileno glicol. A reação é catalisada por típicos catalisadores de transesterificação como o acetato de zinco, acetato de magnésio, acetato de cobalto e dióxido. No entanto, o mais comumente utilizado é o acetato de zinco. Existem exemplos do uso do sal do ácido arilsulfônico como o catalisador para a degradação metanólica do PET. Depois de terminada a reação, é necessário desativar o catalisador. Caso contrário, nos estágios subseqüentes do processo, poderiam ocorrer possíveis perdas de DMT como um resultado da transesterificação com etileno glicol. O DMT obtido é precipitado a partir da mistura pós-reação após o seu arrefecimento anterior e, em seguida, é centrifugado e cristalizado (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Os métodos contínuo e de batelada podem ser aplicados na metanólise. Os principais elementos de instalação usados no método de metanólise em batelada são autoclave, cristizador, centrífuga e um sistema para a fusão e destilação do DMT obtido. O método contínuo requer aparatos muito mais complicados, onde a necessidade de fornecer continuamente alta pressão no reator com restos de matéria-prima é um problema (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Quantidades significativas de etileno glicol residual contaminado pela degradação do PET são formados durante o processo de despolimerização do PET. Este pode ser recuperado pela destilação nas instalações da reciclagem e introduzido de volta no sistema. No entanto, o resíduo a partir da retificação do glicol também estará presente. Este resíduo possui uma consistência oleosa e é prejudicial ao meio ambiente (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

3.6.3 - GLICÓLISE

Este processo é largamente utilizado em escala comercial. O resultado da glicólise profunda por EG é principalmente bis(hidroxietil) tereftalato – BHET, o qual também é um substrato para a síntese do PET. A Figura 3.15 apresenta o esquema da glicólise do PET (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

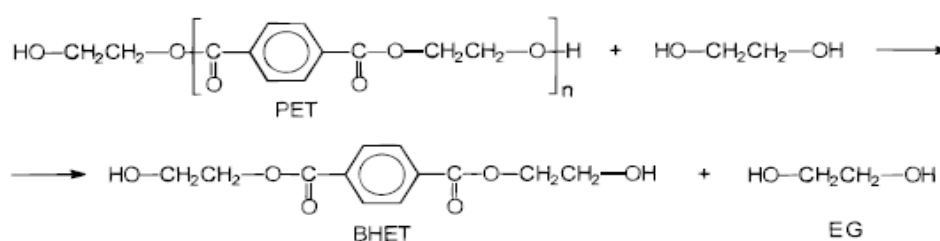


Figura 3.14 – Glicólise do PET.
 Fonte: PASZUN e SPYCHAJ, 1997.

Em condições pré-selecionadas de forma apropriada, a glicólise parcial do PET pode ser realizada, resultando em oligômeros de pequena cadeia dependem das condições de processo. O produto glicolizado de menor viscosidade e peso molecular médio definido é mais suscetível a purificação e, subsequente, a reciclagem do que o lixo de PET fundido (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

A degradação do PET é realizada frequentemente com o uso do etileno glicol. O processo é conduzido numa faixa de temperatura de 180° - 250°C,

durante um período de 0,5 – 8h. Normalmente, 0,5% em peso de catalisador (frequentemente acetato de zinco) é utilizado em relação ao conteúdo de PET adicionado. A pressão utilizada é geralmente de 0,1 – 0,6MPa (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Glicolizados de PET encontram aplicação na manufatura de resinas poliéster insaturadas (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

3.6.4 - HIDRÓLISE

Segundo Paszun e Spychaj (1997), a hidrólise consiste na despolimerização total do PET pela água, produzindo ácido tereftálico (AT) e etileno glicol (EG). A Figura 3.16 apresenta a reação de hidrólise. A hidrólise pode ser realizada de três maneiras diferentes: neutra, ácida ou alcalina.

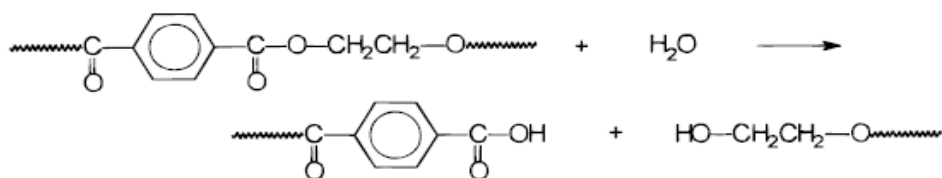


Figura 3.15 – Hidrólise do PET.
Fonte: PASZUN e SPYCHAJ, 1997.

3.6.5 - HIDRÓLISE ÁCIDA, BÁSICA E NEUTRA

3.6.5.1 - HIDRÓLISE ÁCIDA

Este processo utiliza geralmente ácido sulfúrico concentrado (mínimo 87%), ou outros ácidos como fosfórico ou nítrico. A reação acontece em 5min a pressão atmosférica. O processo acontece da seguinte forma: o PET é misturado com ácido sulfúrico a uma temperatura de 60° - 93°C. Como resultado da dissolução e degradação do PET a AT (ácido tereftálico) e EG (etileno glicol) obtém-se um líquido oleoso e viscoso, este é neutralizado pela adição de uma solução de hidróxido de sódio para neutralizar o AT e o pH do sistema fica entre 7,5 - 8. Pode-se também realizar a neutralização primeiro

diluindo-se a mistura com água e depois adicionando-se o NaOH para obter o pH 11 (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

A solução obtida no processo possui coloração escura e contém AT na forma de sal de sódio solúvel em água, sulfato de sódio, etileno glicol, hidróxido de sódio e impurezas insolúveis, estas últimas separadas por filtração simples. Se houver necessidade, é possível remover a coloração com coluna de troca-iônica (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

O pH da solução é, então, reduzido para 0 – 6,5, para precipitar AT, utilizando-se ácido sulfúrico. Após filtração, lavagem com água e secagem, obtém-se um ácido tereftálico com 99% de pureza. O etileno glicol é recuperado do filtrado com extração com solventes orgânicos, por exemplo, o tricloroetano, ou saturando a solução com sulfato de sódio para que o etileno glicol forme uma fase orgânica e separe. A Figura 3.17 apresenta um esquema da hidrólise ácida (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

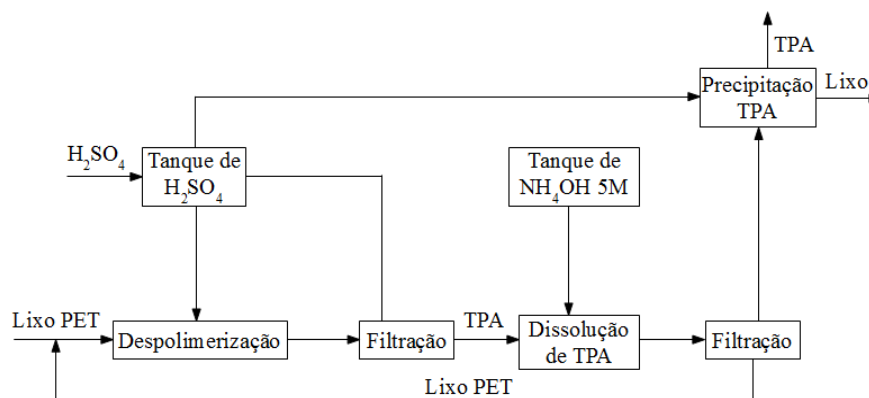


Figura 3.16 – Esquema da hidrólise ácida.
Fonte: PASZUN e SPYCHAJ, 1997.

3.6.5.2 - HIDRÓLISE ALCALINA

O processo utiliza normalmente hidróxido de sódio (4 – 20% em massa), podendo utilizar aminas como catalisador. Dura de 3 a 5h de reação em temperaturas entre 210 – 250°C e pressões entre 1,4 – 2MPa (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

PITAT *et al.* (1959) patenteou um método de hidrólise alcalina do PET utilizando-se uma solução 18% em massa de NaOH. O melhor resultado foi

para uma razão de PET:NaOH de 1:20, na temperatura de 100°C em 2h de reação.

Desta reação se obtém o AT na forma de um sal de sódio solúvel em água. Mas se a concentração da solução de hidróxido de sódio for mantida a 18% (em massa), é possível conseguir a completa precipitação do AT. Após a separação, o ácido tereftálico é dissolvido em uma pequena quantidade de água até uma solução próxima a saturação. Então, é feita uma acidificação, o AT é precipitado, filtrado, lavado e seco (PITAT *et al.* 1959).

O etileno glicol que restou na solução aquosa será recuperado por posterior destilação a vácuo (PITAT *et al.* 1959).

A quantidade de álcali utilizada é dependente do conteúdo do poliéster da mistura polimérica. O processo pode ser melhorado com a aplicação de hidróxido quaternário de amônio (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

3.6.5.3 - HIDRÓLISE NEUTRA

O processo utiliza água ou vapor d'água. É realizado, normalmente, a temperaturas entre 200 – 300°C e pressões entre 1 – 4 MPa. A razão molar entre PET e água deve variar ente 1:2 e 1:12. Tendo em vista que a hidrólise é favorecida, ocorre mais rapidamente, quando o PET se encontra em seu estado fundido, a temperatura de reação não deve ser menor que 245°C. Pode-se também utilizar catalisadores de transesterificação, como acetatos de metal alcalino (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Durante esta hidrólise são formados: o monoéster do glicol e o AT. Este último é insolúvel em água a 95 – 100°C, o que facilita a sua separação e precipitação. O etileno glicol contido na água é recuperado por extração ou por destilação (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

3.6.5.4 – ESCOLHA DA ROTA

Reação otimizada de poli(tereftalato de etileno) – PET com solução alcalina concentrada, obtendo-se como produto o tereftalato dissodico, um sal solúvel em água que pode gerar ácido tereftálico purificado por dissolução,

acidificação e precipitação, segundo Mancini e Zanin (2002). O processo utiliza resíduos de garrafas PET, soda cáustica e água. O ácido tereftálico obtido apresenta alto grau de pureza (99,6%).

Mancini e Zanin (2002) avaliaram a influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. Nesta avaliação foram utilizados os seguintes reagentes para realizar a hidrólise da resina PET: água pura, solução aquosa 7,5M de ácido acético, ácido sulfúrico, acetato de sódio e hidróxido de sódio. Ambos foram testados a temperatura de 100°C e pressão atmosférica, com o objetivo de obter ácido tereftálico. A relação água/polímero utilizada foi maior ou igual a 5,1g/g e um volume total de líquido de 25ml.

Além dos reagentes, foram avaliados também a influência da granulometria no PET na hidrólise, foram avaliadas duas granulometrias, uma maior (entre 2mm e 1,19mm) e uma menor (inferior a 1,19mm). O tempo de reação foi de 5 dias, durante este período a hidrólise em água pura, soluções de ácido acético e acetato de sódio não foi satisfatória, ou seja, estas soluções praticamente não degradaram o PET. Em contra partida, a solução de ácido sulfúrico permitiu 80% de despolimerização no mesmo período. O hidróxido de sódio apresentou os melhores resultados, ele despolimerizou 95% do PET de granulometria maior em 7 horas e 98% do PET de granulometria menor em 5 horas. O ácido tereftálico obtido foi purificado e caracterizado e foi constatado nele um pureza superior a 99%.

As reações foram realizadas em um balão de vidro, com agitação magnética, acoplado a um condensador de refluxo. O condensador foi imerso em um banho de óleo. Após algum tempo a reação foi interrompida e por filtração separou-se a fase sólida da líquida. A fração sólida foi submetida a lavagem com água (250ml) e secagem (12h a temperatura ambiente e 5h a 75°C).

Observando-se os resultados da Tabela 3.1 notamos que os melhores resultados foram com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, escolheu-se estudar estes dois reagentes. Esta rota foi preferida em detrimento da oxidação do p-xileno, pois a última além de apresentar condições de reação severas utiliza matéria-prima que seria mais custosa que o PET, tendo em vista que o PET é uma matéria-prima barata e sua utilização traria benefícios ao meio ambiente, haja vista, que sua degradação pelo mesmo demora vários anos para ser

realizada.

Tabela 3.1 – Dados das hidólises do PET. Fonte: elaborada a partir de Mancini e Zanin (2002).

Hidrólise	Razão Molar PET:reagente:água	pH	Tempo reação	Despolimerização
Ácido Sulfúrico 7,5 M	1 : 12,26 : 54,46	0,6	5 dias	80%
Ácido Acético	1 : 12,26 : 56,28	2	5 dias	Aproximadamente 3%
Acetato de Sódio	1 : 12,26 : 90,85	9,3	5 dias	Aproximadamente 3%
Hidróxido de Sódio	1 : 12,26 : 90,85	13,5	7 h 5 h	95% maior 98% menor
Água	1:0:90,85	7,3	5 dias	Aproximadamente 3%

3.7 - AVALIAÇÃO MERCADOLÓGICA

3.7.1 - IMPORTAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

Na Figura 5.1 pode-se perceber que o valor de importação do ácido tereftálico aumentou ao longo dos anos atingindo seu valor máximo no ano de 2008 e nos anos subsequentes esse valor teve uma pequena queda, voltando a crescer em 2011.

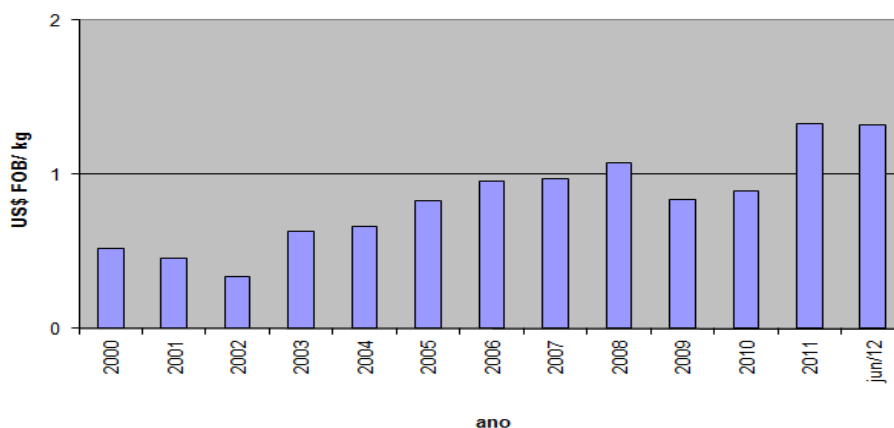


Figura 3.17 – Gráfico do valor de importação do ácido tereftálico (US\$ FOB/kg) versus ano. Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

Nota-se também que essa crescente de valores se deu a partir do ano de 2003, e que nos anos anteriores o valor de importação deste ácido estava em queda. A mobilidade no preço do ácido pode ser devido a flutuações de mercado, bem como alterações na oferta e demanda desta substância.

Analisando a Figura 5.2, podemos perceber que nos anos de 2000 a 2006 a demanda por ácido tereftálico no Brasil foi pequena, mantendo-se o peso líquido importado sempre abaixo de 50.000 toneladas. No ano de 2007 pode-se perceber um aumento significativo na importação desta substância, chegando-se a importar mais de 400.000 toneladas a partir de 2008. Isto se deve a paralisação da empresa fabricante de ácido tereftálico no Brasil, TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO), ocorrido em agosto de 2007, aumentando a dependência do Brasil ao mercado externo.

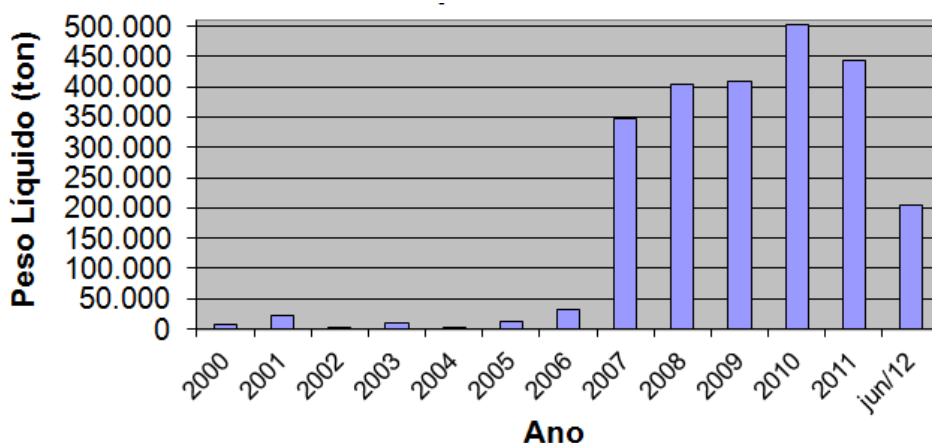


Figura 3.18 – Gráfico do peso líquido de ácido tereftálico importado (ton) versus ano. Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

3.7.2 – EXPORTAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

A Figura 3.20 apresenta os valores de exportação do ácido tereftálico a partir do ano 2000. Podemos perceber que o preço de exportação é parecido com o de importação até o ano de 2002. Em 2003 e 2004 não se observam exportações e, em 2005 o preço cai bastante. Em 2006 e 2007 ele fica maior que o valor de importação, entretanto, as quantidades exportadas são muito pequenas e não mexendo na balança comercial como visto na Figura 3.21. E após isso, não se observam mais exportações.

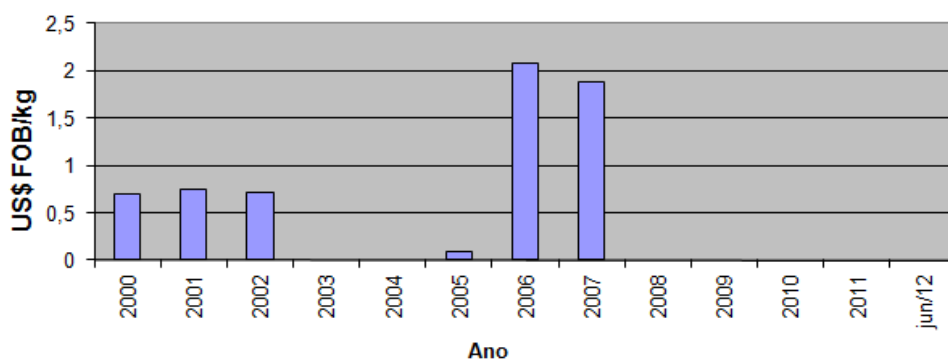


Figura 3.19 - Gráfico do valor de exportação (US\$ FOB/kg) do ácido tereftálico versus ano. Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

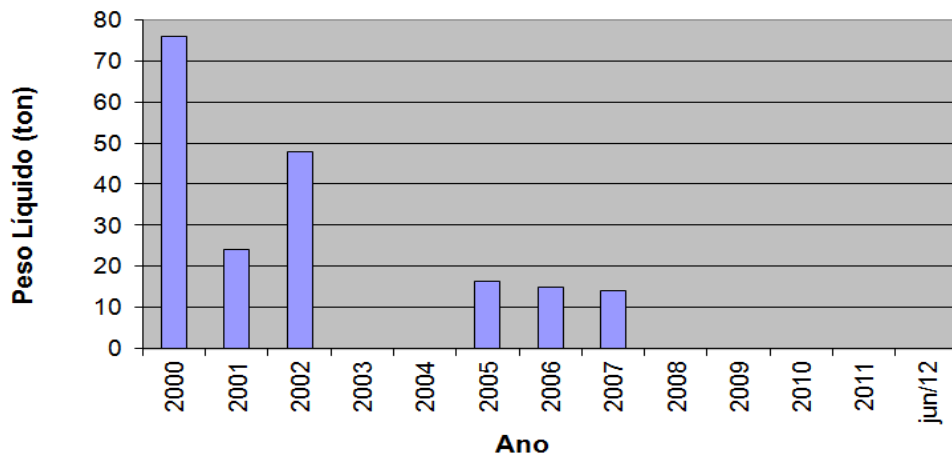


Figura 3.20 – Gráfico da quantidade de ácido tereftálico exportado versus ano.
 Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

3.7.3 - BALANÇA COMERCIAL

Ao analisarmos a Figura 3.22 podemos confirmar que a quantidade de ácido tereftálico importada é maior do que a exportada, ou seja, que esta substância apresenta balanço comercial desfavorável. A quantidade de ácido tereftálico produzida no Brasil não é suficiente para prover a demanda nacional desta substância, havendo-se a necessidade da importação de grandes quantidades deste composto, uma grande dependência do mercado externo, podendo justificar incentivos em investimentos na produção do mesmo no Brasil.

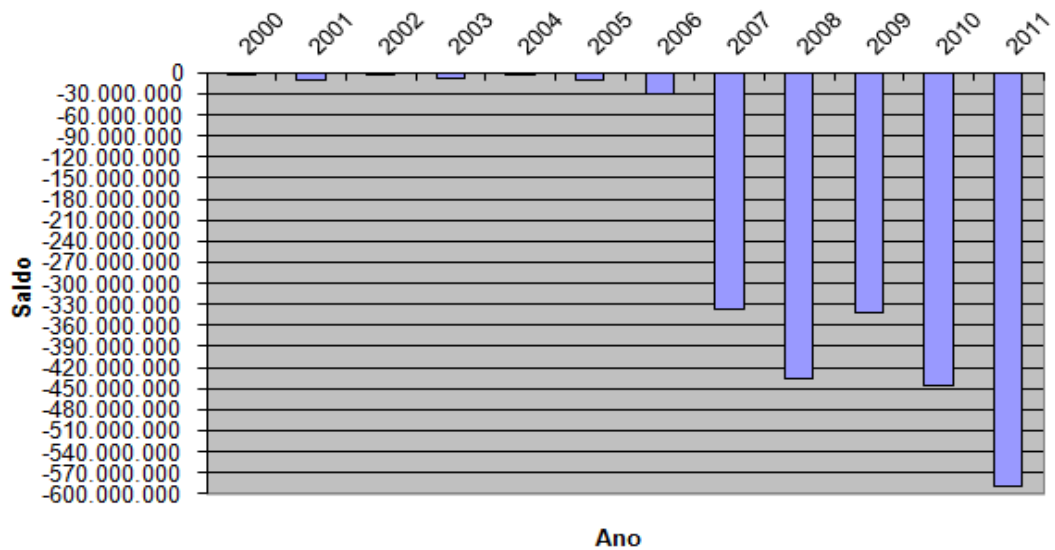


Figura 3.21 – Gráfico da balança comercial do ácido tereftálico versus ano.
 Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

3.7.4 - CONSUMO APARENTE

O consumo aparente é definido pela seguinte fórmula:

$$\text{Consumo aparente} = \text{produção} + \text{importações} - \text{exportações}$$

Analisando-se a Tabela 3.2 podemos perceber que o consumo aparente de ácido tereftálico permaneceu estável até 2006 e sofreu um aumento considerável após 2007 possivelmente confirmando o impacto do aumento nas importações gerado pela interrupção de produção interna. O consumo aparente está diretamente ligado com a economia do país, e um aumento deste significa pode significar um aquecimento na economia.

Tabela 3.2 – Dados de exportação, importação e consumo aparente do ácido tereftálico. Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

Ano	Produção (t)	Importação (t)	Exportação (t)	Consumo Aparente (t)
2000	247.836,0	6.927,3	76,0	254.687,3
2001	233.867,0	21.435,0	24,0	255.278,0
2002	237.252,0	3.432,0	48,0	240.636,0
2003	248.651,0	10.822,9	0,0	259.473,9
2004	255.712,0	204,0	0,0	255.916,0
2005	235.498,0	11.429,1	16,3	246.910,8
2006	206.240,0	31.160,0	15,0	237.385,0
2007	86.403,0	347.057,0	24,0	433.436,0
2008	0,0	405.023,9	0,0	405.023,9
2009	0,0	408.754,8	0,0	408.754,8
2010	0,0	502.319,3	0,0	502.319,3
2011	0,0	442.457	0,0	442.457,0
2012	0,0	204.383	0,0	204.383,0

3.7.5 - EMPRESAS

Produção Anual e Capacidade Instalada

Analisando a Tabela 3.3 podemos verificar que a produção anual de ácido tereftálico apresentou queda brusca no ano de 2007 e a partir de 2008 ela se tornou nula, o que explica o aumento da importação de ácido tereftálico importado a partir daquele ano.

Outra observação importante é o fato de a produção de ácido tereftálico, nos anos anteriores ao fechamento, estar sempre muito perto do limite da capacidade instalada (Tabela 3.4) da empresa nacional, excedendo-se esta capacidade no ano de 2004.

Tabela 3.3 – Produção de ácido tereftálico e vendas declaradas (t/a). Fonte: elaborado a partir de Aliceweb 2012.

Ano	Produção	Vendas Internas	Vendas Externas
2011	0,0	0,0	0,0
2010	0,0	0,0	0,0
2009	0,0	0,0	0,0
2008	0,0	0,0	0,0
2007	86.403,0	95.078,0	14,0
2006	206.240,0	207.266,0	15,0
2005	235.498,0	244.565,0	0,0
2004	255.712,0	255.027,0	0,0
2003	248.651,0	249.007,0	0,0
2002	237.252,0	249.051,0	48,0
2001	233.867,0	230.283,0	0,0
2000	247.836,0	237.268,0	50,0
Total	1.751.459,0	1.767.545,0	127,0

Tabela 3.4 – Capacidade instalada das empresas produtoras de ácido tereftálico. Fonte: elaborado a partir de Anuário ABIQUIM 2011.

Ano	Empresa	Capacidade instalada (t/ano)
2000	RHODIACO	250.000
2001	RHODIACO	250.000
2002	RHODIACO	250.000
2003	RHODIACO	250.000
2004	RHODIACO	250.000
2005	RHODIACO	250.000
2006	RHODIACO	250.000
2007	TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO) PARALISADA EM AGO/2007	250.000
2008	PETROQUÍMICASUAPE (iniciará produção 2012)	700.000
	TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO) PARALISADA EM AGO/2007	250.000
2009	PETROQUÍMICASUAPE (iniciará produção 2012)	700.000
	TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO) PARALISADA EM AGO/2007	250.000
2010	PETROQUÍMICASUAPE (iniciará produção 2012)	700.000
	TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO) PARALISADA EM AGO/2007	250.000
2011	PETROQUÍMICASUAPE (iniciará produção 2012)	700.000
	TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO) PARALISADA EM AGO/2007	250.000

3.7.6 - INVESTIMENTOS FUTUROS

Com base nos valores de importação de ácido tereftálico apresentados na Figura 5.2 a necessidade de investimentos futuros nessa área parecem ser cruciais para a melhora de nossa balança comercial. Na Tabela 3.5 são apresentados a previsão de produção nacional já estimando esse demanda.

Tabela 3.5 – Previsão da capacidade futura de produção de ácido tereftálico.
Fonte: elaborado a partir de Anuário ABIQUIM 2011

Empresa	Produto	Capacidade de produção (t/ano)	Conclusão
COMPERJ	Ácido Tereftálico	Futura: 500.000	2013
PETROQUÍMICA SUAPE (PETROQUISA)	Ácido Tereftálico	Futura: 700.000	2012

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - OBTENÇÃO DAS GARRAFAS PET

As garrafas PET são amplamente utilizadas como embalagens para bebidas, óleo de cozinha, produtos de limpeza entre outros. Para o presente trabalho foram utilizadas garrafas incolor de água e refrigerante. Das garrafas coletadas foram retirados os rótulos, as mesmas foram lavadas com água e detergente e armazenadas de forma a não ter contato com lixo.

4.1.1 - MOAGEM

Para a realização dos experimentos utilizou-se PET pós-consumo na forma de grãos. O PET granular foi obtido através da moagem das garrafas em Moinho de Facas Tipo Croton Modelo MA-580 da MARCONI. Para que as garrafas fossem moídas fez-se necessário a retirada do gargalo e do fundo das mesmas, devido a alta concentração de polímero nestes locais, haja vista que o moinho não teria capacidade de moer estas partes que são mais duras. Além da retirada dessas partes foi necessário a retirada da cola utilizada para aderir os rótulos às garrafas, com acetona. As garrafas foram picadas em pedaços bem pequenos com o auxílio de estilete e tesoura. A Figura 4.1 apresenta uma foto do moinho de facas utilizado para moer o PET pós-consumo.



FIGURA 4.1 – Moinho de Facas.

4.2.2 - TESTE GRANULOMÉTRICO

Depois de realizar a moagem, o PET granular foi submetido a sucessivos peneiramentos para avaliação da granulometria obtida da moagem. As peneiras utilizadas para o teste foram Mesh Tyler 9, 12, 14, 16, 24, 28, 35, 42, 60 e ASTM 20, Disponíveis no laboratório de Processos Inorgânicos da Escola de Química. A TABELA 4.1 abaixo apresenta as quantidades retidas em cada peneira assim como a quantidade total de PET moído. A quantidade total testada foi de 930 g, como observado na TABELA 4.1 o total retido nas peneiras foi de 909 g. Essa diferença se deve a perdas durante o ensaio granulométrico.

TABELA 4.1 – Granulometria das peneiras utilizadas no ensaio granulométrico e quantidades retidas em cada malha.

Peneira	Abertura (mm)	Quantidade retida (g)
Mesh Tyler 9	2,00	1
Mesh Tyler 12	1,41	-
Mesh Tyler 14	1,18	1
Mesh Tyler 16	1,00	6
ASTM 20	0,84	25
Mesh Tyler 24	0,71	98
Mesh Tyler 28	0,59	113
Mesh Tyler 35	0,42	473
Mesh Tyler 42	0,35	25
Mesh Tyler 60	0,25	120
Fundo	-	47
Total	-	909

O PET retido na peneira com Mesh Tyler 35 possui granulometria de 0,42 – 0,59 mm. Segundo Mancini e Zanin (2002), quanto menor a granulometria no PET, maior a área superficial de reação, logo será a faixa escolhida para a hidrólise do PET, além disso, foi a faixa que apresentou maior quantidade de PET.

4.2 - MAPEAMENTO DO PROCESSO

4.2.1 - HIDRÓLISE ÁCIDA

A hidrólise foi realizada em balão de vidro de duas bocas, com fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo. Foram utilizados dois termômetros, um para controlar a temperatura do banho e outro para controlar a temperatura da reação. Em uma das bocas do balão foi fixado o condensador de refluxo e na outra foi colocada uma rolha com um termômetro fixo a ela para

o controle da temperatura. A reação foi realizada com aquecimento e agitação magnética.

Para iniciar-se a reação pesou-se o PET moído (2,94g). A solução ácida foi preparada em Becker de vidro e o PET pesado anteriormente foi adicionado a solução mexendo-se a mistura com auxílio de bastão de vidro, a mistura foi adicionada ao balão juntamente com o agitador magnético. A mistura PET + solução ácida de ácido sulfúrico 7,5M foi realizada em Becker, pois, quando o PET é adicionado diretamente no balão e em seguida a solução é vertida, parte do PET granular fica retida na parede do balão e esta não reage, ocasionando menor conversão.

A hidrólise ácida foi testada a 135°C, em 5h de reação. Para interromper a reação retirou-se o balão do banho de silicone e colocou-o em um banho de água a temperatura ambiente. Após o meio reacional ter se resfriado, separou-se a fase líquida da fase sólida por meio de filtração a vácuo. Para tal utilizou-se frasco de kitassato acoplado a um funil de placa de vidro sinterizada com abertura de 4µm. Após a filtração, o material retido no funil (ácido tereftálico+PET) foi lavado com água destilada até pH 7 (230 mL, aproximadamente) para retirada de resquícios de ácido sulfúrico e o sólido lavado foi então colocado em uma placa de vidro para secagem. O sólido secou por 24h a temperatura ambiente e, posteriormente, por 5h em estufa a 74°C.

A fase líquida (EG+solução ácida) foi reservada para posterior recuperação do etileno glicol.

Ao sólido seco proveniente da filtração do meio reacional procedeu-se a purificação para recuperação do ácido tereftálico. O sólido foi dissolvido com adição de 120mL de solução de NH₄OH 5M observando a mudança do pH até 11. Essa mistura foi filtrada, com o mesmo aparato mencionado anteriormente,

o sólido retido (PET não reagido) foi lavado com 50mL de água destilada, até pH 7, após a lavagem ele foi seco e reservado para cálculo da conversão.

A fase líquida da purificação (tereftalato dissódico) foi acidificada com H_2SO_4 5M para obtenção do ácido tereftálico purificado. Foram adicionados aproximadamente 25mL de solução de ácido sulfúrico, até pH 1. Após a acidificação, o meio foi filtrado e o sólido obtido foi lavado com 110mL de água destilada, até pH 6, esse sólido foi seco a temperatura ambiente e depois em estufa e o sólido obtido (AT) foi reservado para análise de pureza, caracterização por FTIR e cálculo de rendimento.

4.2.2 - HIDRÓLISE BÁSICA

A hidrólise básica foi realizada da mesma forma que a hidrólise ácida, utilizando-se o mesmo aparato para a reação, tendo como diferenças apenas a forma de filtração e purificação do ácido tereftálico.

A reação foi realizada a uma temperatura de 100°C, com duração de 5h. A quantidade de PET pesada foi a mesma que da hidrólise ácida (2,94g) e a base utilizada foi o NaOH 7,5M.

Terminada a reação, o aquecimento foi desligado e o meio reacional foi colocado em banho de água fria para resfriamento da reação. Feito isto o meio reacional foi filtrado em papel de filtro com funil de Buchner acoplado a um kitassato. A fase líquida (EG+solução básica+tereftalato dissódico dissolvido) foi acidificada para retirada do AT presente na forma de tereftalato dissódico em seguida neutralizada e armazenada para tentativa de recuperação do EG. A acidificação da fase líquida foi realizada lentamente e utilizando-se banho da água fria, pois, ao realizar a acidificação sem esses cuidados a mistura aquecia e liberava um gás, provavelmente decorrente do etileno glicol que estava sendo degradado. A fase sólida, composta por tereftalato dissódico ($TPA-Na_2$) foi

solubilizado em 88mL de água destilada, e a solução aquosa de tereftalato dissódico foi acidificada com 8mL de H₂SO₄ 5M até pH 1.

Nas reações subsequentes, feitas no planejamento de experimentos, o AT foi precipitado com ácido clorídrico. Feita a precipitação, o sólido foi lavado com 110mL de água destilada para retirar todo o resíduo de ácido, após a lavagem o sólido foi colocado em placa de petri e seco por 24h a temperatura ambiente e por 5h em estufa a 120°C. O sólido seco foi macerado em gral e pistilo, passado em peneira de U.S. Mesh 50 (0,30mm) e reservado para análise de pureza, caracterização por FTIR e cálculo do rendimento.

4.2.3 - RECUPERAÇÃO DO ETILENO GLICOL

Para tentar recuperar o Etileno Glicol foram realizados diferentes procedimentos. Primeiro realizou-se uma evaporação em rota vapor. A rota evaporação foi realizada com banho à 90°C. O líquido residual no rota evaporador foi reservado para caracterização em FTIR.

O outro procedimento testado para a recuperação do etileno glicol foi uma microdestilação. Desta foram obtidos três cortes, um a 100°C, outro a 104°C e o resíduo. Apenas o Líquido que saiu a 104°C e o resíduo foram enviados para caracterização por FTIR.

4.3 - PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Com base nos resultados das hidrólises ácida e básica e devido ao fato da oxidação do p-xileno apresentar condições de reação mais severas e utilizar matéria-prima que seria mais cara que o PET, foi escolhido o método de despolimerização a partir da hidrólise básica. Além da hidrólise básica apresentar maiores valores de conversão do PET e de rendimento de AT, o seu processo apresenta menos etapas que a hidrólise ácida, gastando menos

reagente e gerando menos efluente para ser tratado ou descartado posteriormente.

A partir disto foi realizado um planejamento de experimentos envolvendo o método de análise fatorial para avaliação inicial das faixas e influencias das variáveis. E, em seguida, um planejamento envolvendo o método de superfície de resposta foi realizado para chegar-se a um modelo mais representativo que permitissem valores conclusivos de parâmetros de otimização. Para cada reação calculou-se o rendimento de AT e a conversão de PET a AT, como explicitado no ANEXO B, e apenas com o melhor resultado foi realizado a caracterização e análise da pureza, uma vez que os reagentes e parâmetros foram os mesmos variando-se apenas os valores dos parâmetros de reação.

4.3.1 - Planejamento 1

Este planejamento foi feito com fatorial 3 a 2, 3 (três) variáveis e 2 (dois) níveis, utilizando ponto central em triplicata. Os parâmetros testados foram Temperatura: 80° e 100°C, Tempo: 2h e 5h e razão NaOH/PET: 7 e 20, com pontos centrais: 90°C, 3,5h e 13,5 respectivamente. O planejamento feito no Design-Expert 7.0. gerou a Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Valores dos parâmetros para o planejamento 1.

Corrida	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão NaOH:PET
1	90	3,5	13,5
2	80	5,0	20,0
3	100	5,0	20,0
4	100	2,0	20,0
5	100	5,0	7,0
6	80	2,0	7,0
7	80	5,0	7,0
8	90	3,5	13,5
9	100	2,0	7,0
10	80	2,0	20,0
11	90	3,5	13,5

Os 11 (onze) experimentos foram realizados nos padrões descritos anteriormente. Mantendo-se fixa, em todas as reações, a concentração de NaOH em 4,5M. O AT foi obtido utilizando-se HCl. Com os resultados de conversão e rendimento de cada reação foi possível criar um novo planejamento, reduzindo-se a faixa dos parâmetros e montando um planejamento mais focado nos parâmetros que apresentaram melhores resultados.

4.3.2 - Planejamento 2

No planejamento 2 foi utilizado o Método Superfície de Resposta, com 3 (três) variáveis e 3 (três) pontos centrais. Sendo estudados os seguintes parâmetros: Temperatura: 90° – 105°C, Tempo: 2 – 5h, NaOH/PET: 4 – 12. Estes dados foram lançados no Design Expert 7.0, gerando a Tabela 4.3.

As 17 (dezesete) reações foram realizadas como descrito na reação básica, usando-se NaOH 4,5M em todas as reações, no entanto, as reações onde a temperatura era de 110°C, foi observado que a temperatura não ultrapassou 105°C.

TABELA 4.3 – Valores dos parâmetros para o planejamento 2.

Corrida	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão NaOH:PET
1	105	2,00	4,00
2	95	6,02	8,00
3	78	3,50	8,00
4	95	3,50	8,00
5	95	3,50	8,00
6	95	0,98	8,00
7	105	2,00	12,00
8	95	3,50	1,27
9	85	2,00	12,00
10	85	5,00	4,00
11	105	5,00	4,00
12	85	5,00	12,00
13	95	3,50	14,73
14	110	3,50	8,00
15	85	2,00	4,00
16	95	3,50	8,00
17	105	5,00	12,00

Devido as substâncias utilizadas se concluiu que para aumentar a temperatura seria necessário o uso de pressão, o que não foi feito pois se optou por não fazer para não aumentar o custo do processo. Apenas uma reação não foi realizada, a corrida 8 (oito). Isto ocorreu porque a quantidade de sólido (51,02g de PET) era muito maior que a quantidade de líquido (75mL de solução básica), portanto não foi possível realizar a completa mistura do meio reacional, assim como não se conseguiu realizar a agitação da reação.

Para purificação do AT foi utilizado HCl concentrado.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - RESULTADOS DAS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA

5.1.1 - HIDRÓLISE ÁCIDA

A reação foi conduzida a 135°C. Mancini, 2007 e Yoshioka, 2001; realizaram hidrólise ácida de PET utilizando respectivamente ácido sulfúrico 7,5M com temperatura de 135°C e o mesmo ácido a 3 - 9M com temperatura compreendida entre 150°-190°C.

Na temperatura de 100°C o meio reacional começou a escurecer e manteve-se escuro por toda a reação e após terminada a reação o meio apresentou-se levemente viscoso. Durante toda a reação a fase sólida manteve-se visível. O sólido produzido a partir da hidrólise ácida do PET também se apresentou escuro. Sabe-se que o ácido sulfúrico extrai água de compostos orgânicos e inorgânicos, portanto o mesmo pode ter desidratado o PET, o AT e o EG. Isto explicaria a tonalidade escura e, esta camada escurecida no PET atrapalharia a hidrólise causando o baixo rendimento e conversão da reação. O rendimento de AT obtido foi de 60,57% e a conversão do PET foi 95,06%. O sólido proveniente da reação foi enviado para análise de FTIR. Comparando-se o espectro da amostra com o espectro do AT obtido do SciFinder podemos ter a certeza de que o produto obtido na hidrólise ácida do PET é o ácido tereftálico.

A Figura 5.6 mostra o espectro do sólido obtido na reação e a Figura 5.2 apresenta o espectro do ácido tereftálico. Observando-se as Figuras 5.1 e 5.2 podemos perceber que os espectros estão muito parecidos, e as bandas estão em regiões muito próximas. Uma prova disso são as bandas características do ácido tereftálico, a banda atribuída ao final -OH ligado a carbonila encontrada entre 3400 e 2200 cm⁻¹, além do próprio pico da carbonila que se localiza em

1680 cm^{-1} . Confirmando assim que o sólido sintetizado através da hidrólise ácida do PET é realmente o ácido tereftálico. [36]

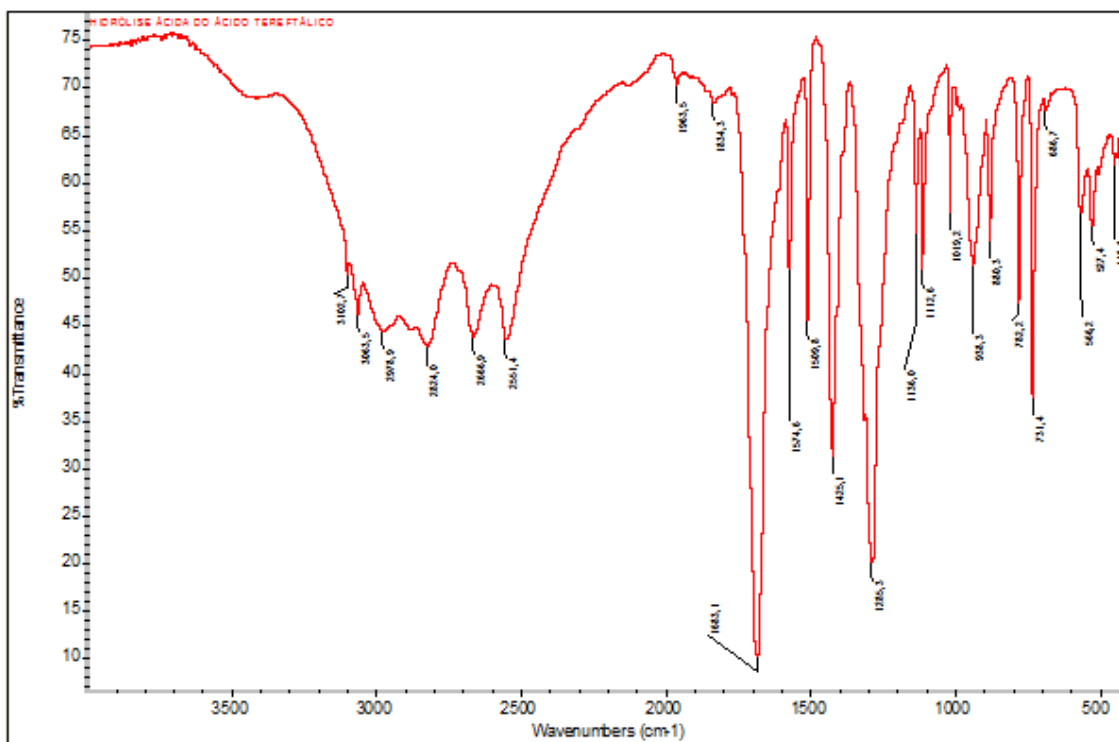


Figura 5.1 – Espectro de FTIR do sólido obtido na Hidrólise Ácida.

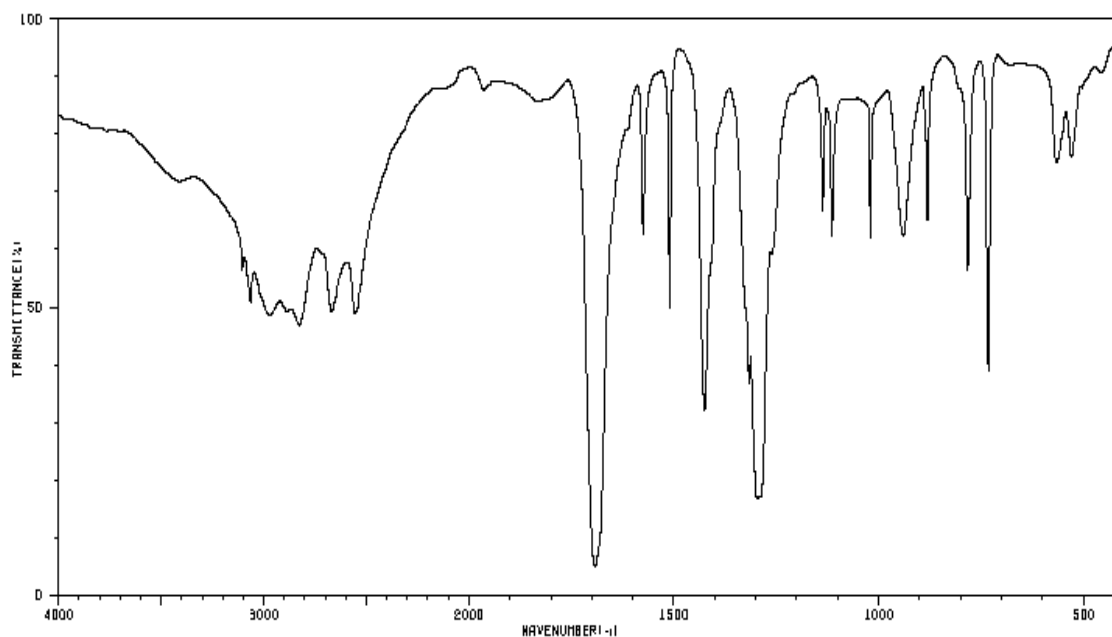


Figura 5.2 – Espectro FTIR do Ácido Tereftálico (Fonte: SciFinder).

Optou-se por realizar a tentativa de recuperação do etileno glicol somente quando a rota de despolimerização fosse escolhida. Primeiramente foi realizada a hidrólise ácida e a básica, com os dados de rendimento, conversão e complexidade de cada uma das reações decidiu-se pela rota de trabalho.

5.1.2 - HIDRÓLISE BÁSICA

A hidrólise básica foi conduzida a 100°C, diferentemente da hidrólise ácida, o meio reacional da hidrólise básica manteve com o mesmo aspecto inicial por toda às 4h de reação.

Fonseca *et al.* (2008), utilizou uma concentração de NaOH igual a 1,67M, com temperatura de 60°C-100°C em ambiente pressurizado com tempo máximo de duração de 4h. Spaseska e Civkaroska (2010), utilizou NaOH 4,4M além do uso de um catalisador (brometo de trioctil-metil-amônio), ele utilizou as temperaturas 80°C e 120°C e tempos de reação de 3 e 5h. Karayannidis *et al.* (2002), com auxílio de pressão fizeram o uso de NaOH 1,125M, varrendo as temperaturas de 120° - 200°C e um tempo de reação compreendido entre 1 – 7h. Por último, Mancini *et al.* (2002), utilizou NaOH 7,5M, com 5h de reação e uma temperatura de 100°C. Com base nos autores mencionados anteriormente foram escolhidos os parâmetros da hidrólise básica.

A temperatura de 100°C, o meio reacional não entrou em ebulição, provavelmente devido ao NaOH dissolvido no meio. Uma vez que é inserido um soluto na água, a sua temperatura de ebulição é alterada.

Concluída a reação foi realizado o FTIR do sólido obtido após purificação. O produto foi analisado por FTIR e foram feitos cálculos de rendimento e conversão. O rendimento foi 82% de AT e a conversão foi 96% do PET. A Figura 5.3 apresenta o espectro de IV do sólido obtido da purificação.

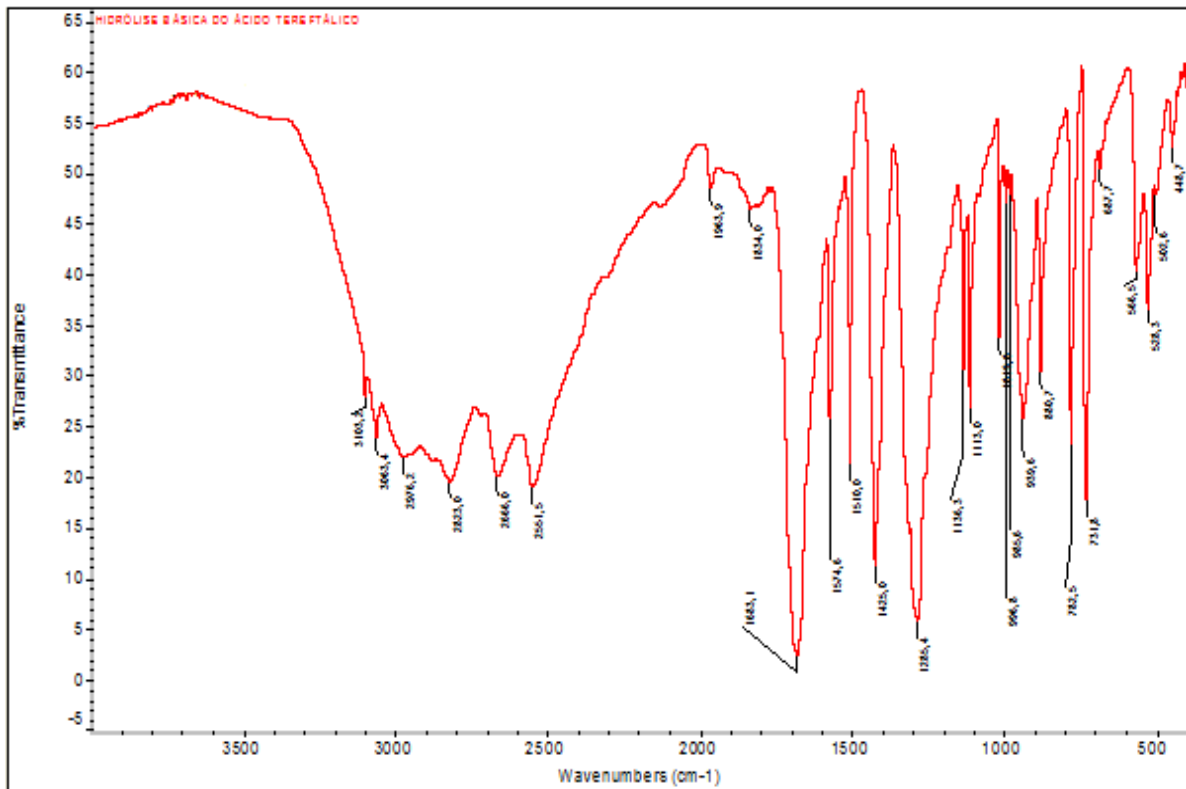


Figura 5.3 – Espectro de FTIR do sólido obtido da hidrólise básica.

Comparando-se a Figura 5.3 com a Figura 5.2, percebe-se que as bandas características do ácido tereftálico, final -OH ligado a carbonila e carbonila. Em ambas as Figuras, estas bandas são bastante semelhantes, o que prova o sucesso na síntese do ácido tereftálico a partir da hidrólise básica do PET.

Na recuperação do AT da fase líquida, no momento da adição do ácido, o meio apresentou formação de espuma e significativo aquecimento. Para minimizar a formação da espuma e manter o meio a temperatura ambiente, a recuperação do AT foi realizada em banho de água fria e o ácido foi adicionado lentamente, desta forma não houve mais a formação de espuma nem o aquecimento do meio.

5.1.3 – COMPARAÇÃO ENTRE AS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA

Comparando-se os resultados de rendimento do ácido tereftálico obtido pela via ácida e pela via básica apresentado resumidamente na tabela 5.1 nota-se que a reação utilizando hidrólise básica obteve-se melhores resultados de rendimento do AT, ou seja, uma quantidade maior de AT foi produzida a partir da rota básica.

Tabela 5.1 – Resumo de resultados das Hidrólises do PET.

Tipo de Hidrólise	Rendimento AT %	Conversão PET %
Ácida	60,6%	95,1%
Básica	82%	96%

Sabendo-se que a rota básica forneceu melhores resultados para a obtenção do AT, tentou-se obter o EG a partir desta mesma reação. Uma vez que a quantidade de etileno glicol obtida nesse processo é muito baixa, foi necessário realizar uma reação, mantendo-se as proporções mas dobrando-se a quantidade de reagentes. (PANG *et al.* 2008)

Fazendo-se o cálculo teórico das quantidades de AT e EG esperadas, com base na hidrólise do PET, Figura 5.4, comprovamos que a quantidade de EG é realmente muito baixa.

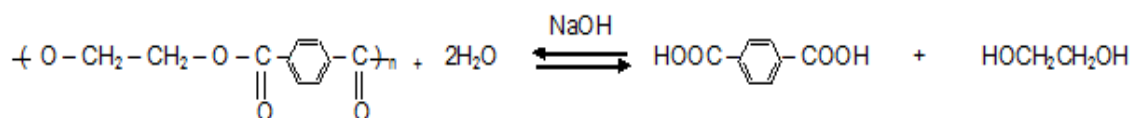


Figura 5.4 – Despolimerização PET.
Fonte: adaptado de SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010.

$$1 \text{ mol PET} = 1 \text{ mol EG}$$

$$192\text{g PET} = 62\text{g EG}$$

$$2,94\text{g PET} = X = 0,95\text{g EG}$$

$$d(\text{EG}) = 1,11\text{g/ml}$$

$$1,11\text{g EG} = 1\text{ml}$$

$$0,95\text{g EG} = X$$

$$X = 0,85\text{ml de Etileno Glicol formados teoricamente}$$

Uma reação com o dobro do volume do meio reacional foi feita de forma idêntica a outra, mudando-se apenas o ácido utilizado para purificação do ácido tereftálico. Nesta reação foi utilizado o HCl P.A., para verificar se o produto obtido após purificação seria afetado por esta mudança. A Figura 5.5 mostra os espectros das duas hidrólises básicas e da hidrólise ácida para comparação dos mesmos. Observando estes três espectros juntos percebe-se que não há diferenças entre os ácidos tereftálicos sintetizados em cada método, e que a mudança no ácido utilizado na purificação não altera o produto formado.

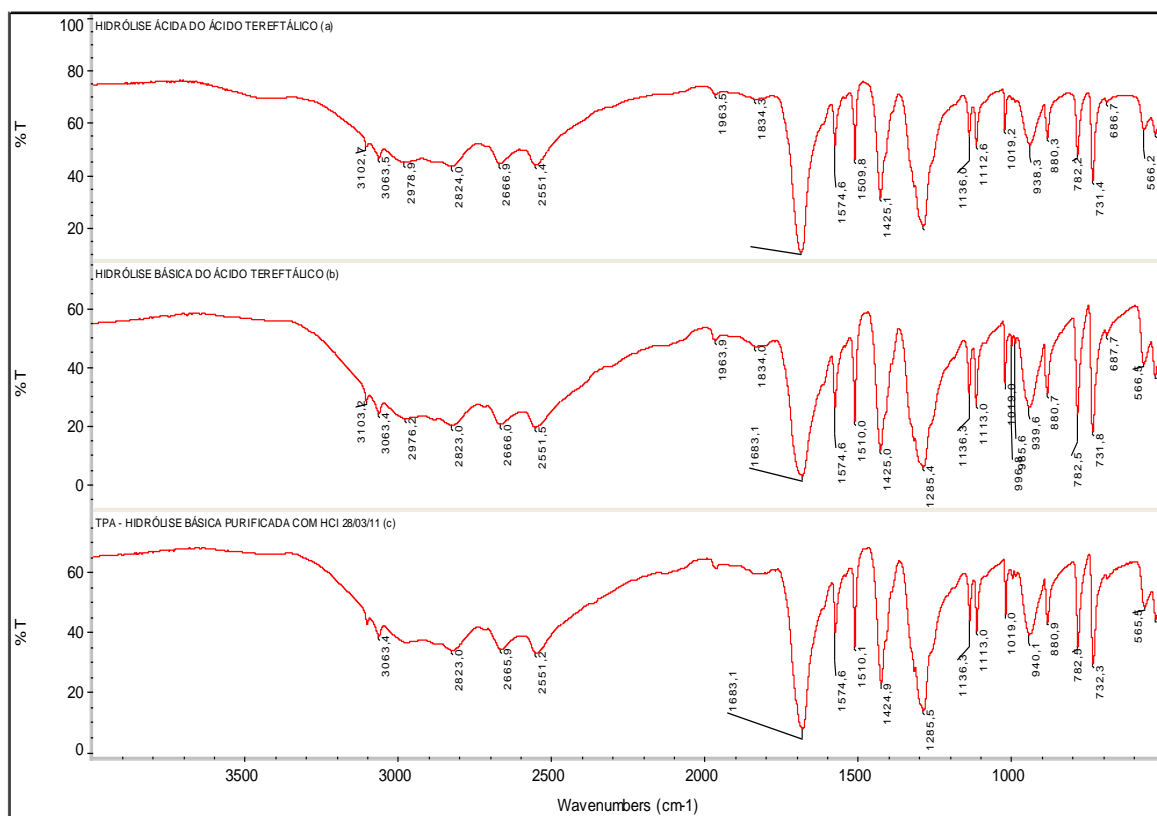


Figura 5.5 – Espectros dos sólidos obtidos das hidrólises: (a) ácida; (b) básica, utilizando H_2SO_4 ; (c) básica, utilizando HCl.

A fase líquida obtida da segunda hidrólise básica foi neutralizada com HCl, até pH 7 para se tentar realizar a recuperação do etileno glicol. Neste caso, inicialmente o método utilizado foi a evaporação em rotaevaporador a 90°C. Como resíduo da rotaevaporação obteve-se um sólido fino com aspecto salino e um líquido levemente viscoso em pequena quantidade. O sal muito provavelmente é NaCl. O líquido residual foi analisado em equipamento de FTIR. A Figura 5.6 apresenta o espectro deste líquido residual e de outras substâncias possíveis.

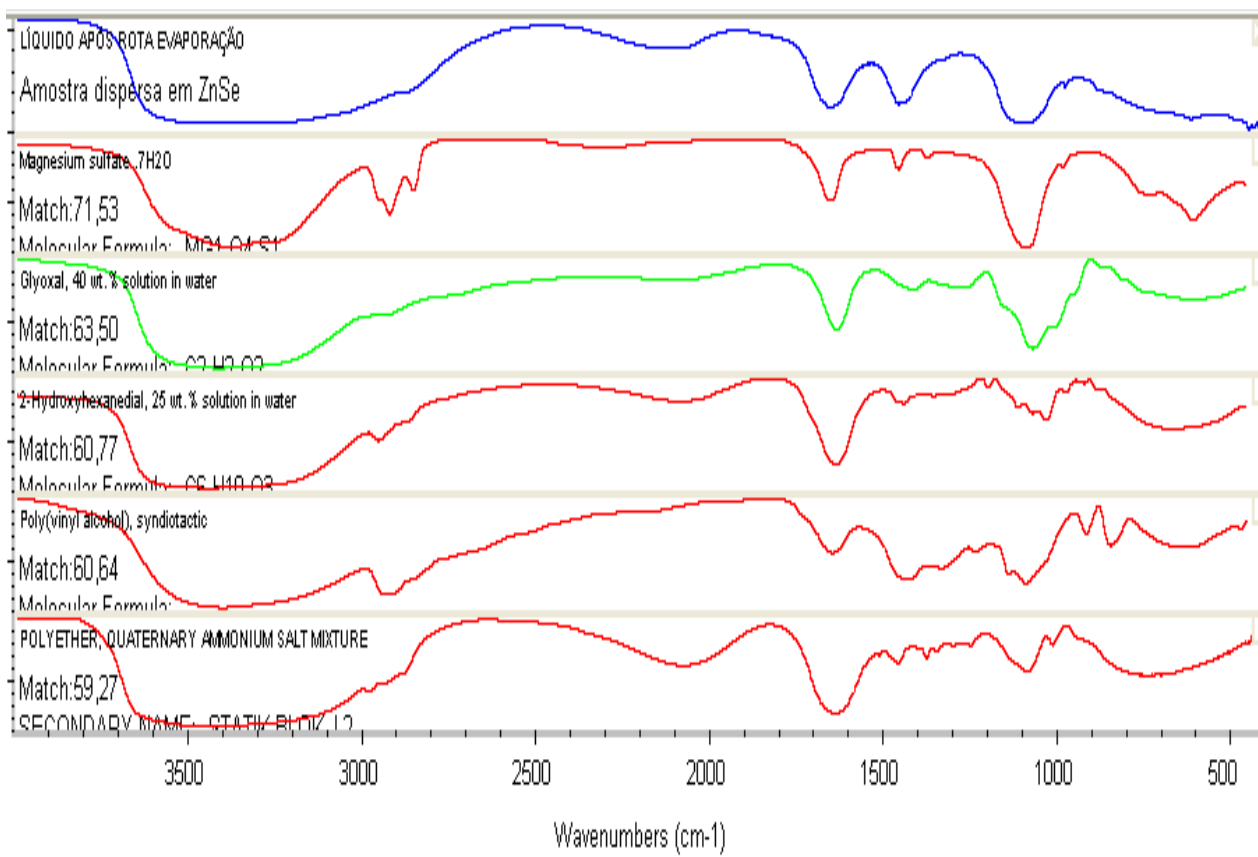


Figura 5.6 – Espectro FTIR do líquido residual do rotaevaporador comparando-o com espectros de possíveis substâncias.

O espectro do líquido residual foi comparado com o espectro de algumas substâncias já existentes no banco de dados do equipamento. Através destas comparações e observando-se o espectro do etileno glicol não foi possível perceber a presença do etileno glicol através deste método. O ponto de ebulição do Etileno Glicol é 197,3°C, como a temperatura do banho não ultrapassou os 90°C o etileno glicol, provavelmente, estava presente no líquido residual do rotaevaporador. Para verificar a presença no EG seria necessário realizar cromatografia ou RMN, no entanto não foi possível realizar tais testes.

Com base nos dados obtidos resolveu-se estudar a rota básica mais profundamente.

5.2 - PLANEJAMENTO 1

A partir dos resultados das hidrólises ácida e básica foi realizado o primeiro planejamento de experimentos. Todas as reações foram realizadas conforme dito no tópico materiais e métodos. O ácido tereftálico obtido foi pesado para cálculo de rendimento e conversão. A Tabela 5.6 apresenta os valores de rendimento de AT e conversão do PET.

TABELA 5.2 – Valores de Rendimento AT e Conversão PET.

Corrida	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão NaOH:PET	Rendimento TPA (%)	Conversão Pet (%)
1	90	3,5	13,5	46	59
2	80	5,0	20,0	63	70
3	100	5,0	20,0	82	92
4	100	2,0	20,0	68	75
5	100	5,0	7,0	89	94
6	80	2,0	7,0	38	81
7	80	5,0	7,0	59	64
8	90	3,5	13,5	66	75
9	100	2,0	7,0	71	76
10	80	2,0	20,0	32	49
11	90	3,5	13,5	62	73

Analisando a Tabela 5.2 observamos que o experimento com melhores resultados foi a corrida 5, com rendimento de 89% e conversão de 94%. Os parâmetros dessa reação foram: $T = 100^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{h}$ e razão NaOH:PET = 7.

Os resultados dos pontos centrais do planejamento, corridas 1, 8 e 11 apresentaram discrepância na corrida 1. Devido a esta diferença e tendo dois resultados coincidentes, optou-se por descartar este resultado (corrida 1). O provável motivo desta reação ter apresentado resultados discrepantes seria algum erro experimental como por exemplo, parte do PET ter ficado grudado nas paredes do balão não permitindo que o mesmo participasse da reação.

Os dados, excluindo-se os resultados da corrida 1, foram lançados no Design Expert 7.0 gerando dois modelos, um para cada resposta, ou seja, um para os dados de rendimento de AT e outro para os dados de conversão de PET, que serão apresentados e analisados separadamente.

Primeiramente analisaremos a resposta da conversão do PET, a Figura 5.7 apresenta a lista de efeitos referentes a conversão do PET.

	Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-temperatura	18.25	666.12	44.03
M	B-tempo	9.75	190.12	12.57
M	C-razão NaOH/PET	-7.25	105.13	6.95
M	AB	7.75	120.13	7.94
M	AC	5.75	66.13	4.37
M	BC	9.25	171.13	11.31
M	ABC	-9.75	190.13	12.57
e	Curvature	-1.43	2.03	0.13
e	Lack Of Fit		0.000	0.000
e	Pure Error		2.00	0.13
	Lenth's ME	34.98		
	Lenth's SME	68.21		

Figura 5.7 - Lista de efeitos do modelo.
Fonte: Design Expert 7.0.

Percebe-se que o parâmetro com maior contribuição no modelo é a Temperatura (A) seguida pelo Tempo de Reação (B) e o que a razão NaOH/PET possui uma menor contribuição. Fato este confirmado por Spaseska *et al.* 2010 que mostra que a temperatura possui grande influência na conversão do PET.

A contribuição da temperatura é positiva, ou seja, quanto maior a temperatura de reação maior a conversão do PET, o tempo também apresenta uma contribuição positiva. Já a razão NaOH:PET apresenta uma contribuição negativa, significando que, a conversão do PET diminui com o aumento da razão de NaOH:PET.

Outro ponto importante a ser analisado é que todas as interações são importantes, o que quer dizer que os parâmetros escolhidos interferem uns nos

outros, então o acerto da melhor condição passa uma avaliação de todos os fatores e interações.

O resultado de soma de quadrados da curvatura mostra que a mesma não é significativa para o modelo e que os dados obtidos podem ser descritos por um modelo linear.

A Figura 5.8 apresenta a análise ANOVA do modelo, pode-se perceber que o modelo é estatisticamente significativo para o intervalo de confiança de 95% bem como todos os termos individualmente, confirmados pelos valores de Prob > F serem menores que 0,05.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Response 2 conversão						
These Rows Were Ignored for this Analysis.						
1						
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Model	1508.88	7	215.55	107.11	0.0093	significant
A-temperatura	666.12	1	666.12	330.99	0.0030	
B-tempo	190.12	1	190.12	94.47	0.0104	
C-razão NaOH/	105.13	1	105.13	52.24	0.0186	
AB	120.13	1	120.13	59.69	0.0163	
AC	66.13	1	66.13	32.86	0.0291	
BC	171.13	1	171.13	85.03	0.0116	
ABC	190.13	1	190.13	94.47	0.0104	
Residual	4.03	2	2.01			
Lack of Fit	2.03	1	2.03	1.01	0.4980	not significant
Pure Error	2.00	1	2.00			
Cor Total	1512.90	9				

Figura 5.8 – ANOVA para a conversão de PET.
Fonte: Design Expert 7.0.

Na Figura 5.9, a correlação do modelo da conversão apresenta valores acima de 0,98 e com baixo desvio (1,42) confirmando a adequação do modelo aos dados obtidos.

Std. Dev.	1.42	R-Squared	0.9973
Mean	74.90	Adj R-Squared	0.9880

Figura 5.9 - Correlação do modelo.
Fonte: Design Expert 7.0.

A Figura 5.10 mostra o gráfico de valores preditos versus valores atuais cálculos pelo modelo. Pode-se perceber que os valores estão perfeitamente encaixados numa reta, não havendo necessidade de retirar nenhum resultado do modelo e mostrando a adequação do mesmo aos dados.

Design-Expert® Software
conversão

Color points by value of
conversão:

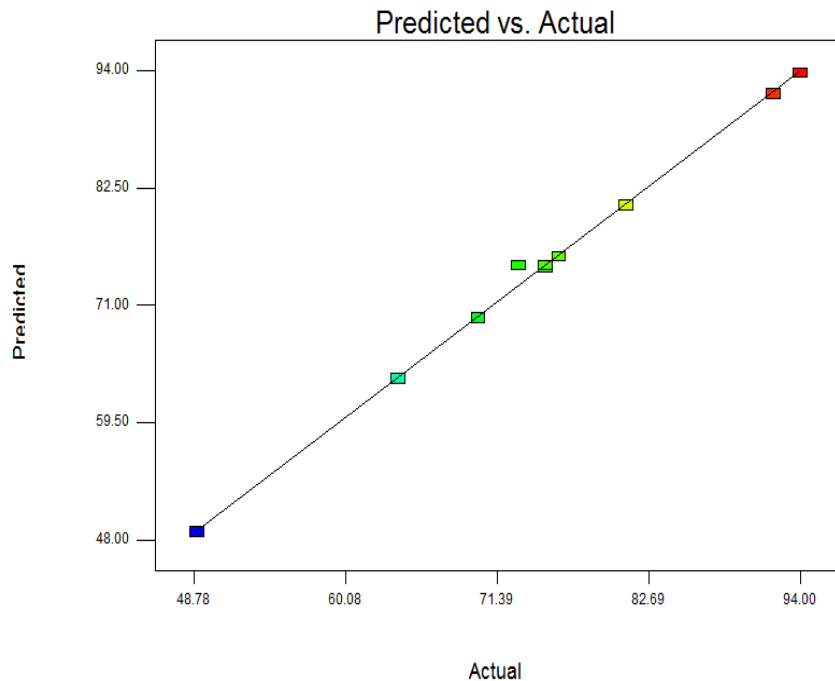


Figura 5.10 - Gráfico do modelo Predito versus Atual.
Fonte: Design Expert 7.0.

O modelo representativo da conversão na faixa estudada foi:

$$\begin{aligned} \text{conversão de PET} = & +75.13 && \\ & +9.13 && * A \\ & +4.87 && * B \\ & -3.63 && * C \\ & +3.88 && * A * B \\ & +2.88 && * A * C \\ & +4.63 && * B * C \\ & -4.87 && * A * B * C \end{aligned}$$

O mesmo procedimento anterior foi conduzido para a resposta rendimento. Neste caso, analisando-se a lista de efeitos apresentada na Figura 5.11 pode-se observar a mesma ordem de importância e influência dos parâmetros individuais com maior influência da Temperatura.

	Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-temperatura	29.50	1740.50	63.90
M	B-tempo	21.00	882.00	32.38
M	C-razão NaOH/PET	-3.00	18.00	0.66
M	AB	-4.50	40.50	1.49
e	AC	-1.50	4.50	0.17
M	BC	1.00	2.00	0.073
M	ABC	-3.50	24.50	0.90
e	Curvature	3.11	3.60	0.13
e	Lack Of Fit		0.000	0.000
e	Pure Error		8.00	0.29
	Lenth's ME	11.80		
	Lenth's SME	23.02		

Figura 5.11 - Lista de efeitos.
Fonte: Design Expert 7.0.

A análise de ANOVA para a resposta rendimento (Figura 5.12) também apresentou o modelo completo significativo estatisticamente só que neste caso, somente a temperatura e o tempo foram significativos individualmente, os demais termos não se mostraram significativos dentro da faixa de estudo

escolhida. Isso quer dizer que para o rendimento as variáveis individuais são totalmente independente entre si diferentemente da conversão.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2707.50	6	451.25	84.08	0.0020	significant
A-temperatura	1740.50	1	1740.50	324.32	0.0004	
B-tempo	882.00	1	882.00	164.35	0.0010	
C-razão NaOH/	18.00	1	18.00	3.35	0.1644	
AB	40.50	1	40.50	7.55	0.0709	
BC	2.00	1	2.00	0.37	0.5847	
ABC	24.50	1	24.50	4.57	0.1222	
Residual	16.10	3	5.37			
Lack of Fit	8.10	2	4.05	0.51	0.7049	not significant
Pure Error	8.00	1	8.00			
Cor Total	2723.60	9				

Figura 5.12 – ANOVA para o rendimento de AT.
Fonte: Design Expert 7.0.

Na Figura 5.13, a correlação do modelo do rendimento apresenta valores acima de 0,99 e com baixo desvio (2,32) confirmando a adequação do modelo aos dados obtidos.

Std. Dev.	2.32	R-Squared	0.9941
Mean	62.80	Adj R-Squared	0.9823

Figura 5.13 – Correlação.
Fonte: Design Expert 7.0.

Outra análise importante é o gráfico atual x predito, apresentado na Figura 5.14, que mostra que o modelo se ajusta aos dados, mas de uma forma menos exata que no caso da resposta anterior conversão. Observam-se claramente desvios de alguns pontos de valor intermediário no rendimento.

Design-Expert® Software
rendimento

Color points by value of
rendimento:

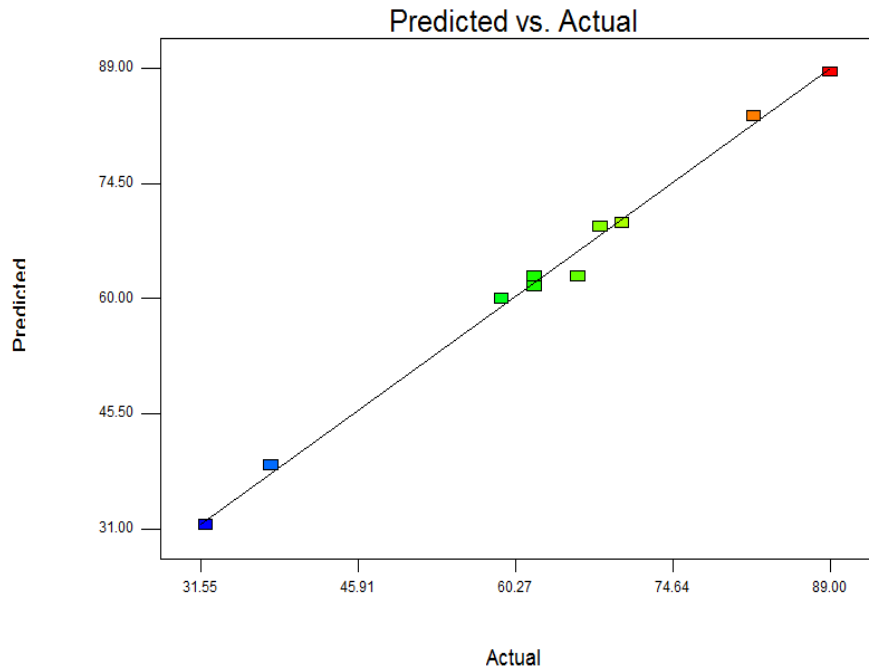


Figura 5.14 – Gráfico Predito versus Atual.
Fonte: Design Expert 7.0.

O gráfico Box-Cox, na Figura 5.15, é uma parábola, reafirmando que o modelo apresentado não necessita de transformação na inclusão da resposta para a geração de um modelo mais ajustado.

Design-Expert® Software
rendimento

Lambda
Current = 1
Best = 0.04
Low C.I. = -1.65
High C.I. = 2.98

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

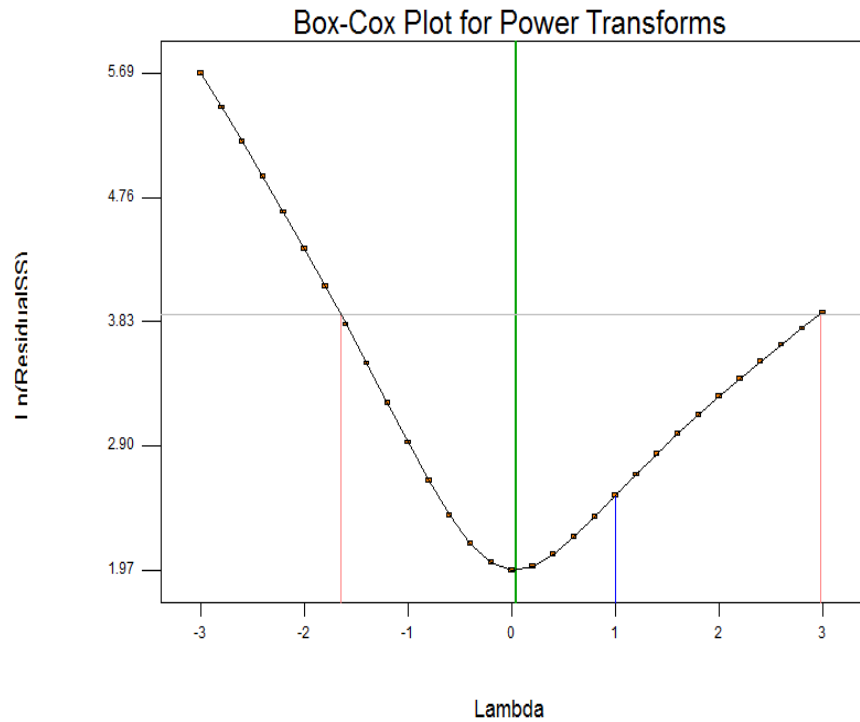


Figura 5.15 – Box-Cox.
Fonte: Design Expert 7.0.

O modelo representativo do rendimento na faixa estudada foi:

rendimento de AT =

+62.75	
+14.75	* A
+10.50	* B
-1.50	* C
-2.50	* A * B
-1.00	* A * C
+0.75	* B * C
-1.75	* A * B * C

Com base nos resultados obtidos nas duas respostas se resolveu mexer nas faixas dos parâmetros para obtenção de melhores resultados e possibilitar a otimização dos modelos visando um AT com melhores rendimento e pureza.

5.3 - PLANEJAMENTO 2

Da mesma forma que no primeiro planejamento foram calculados o rendimento e a conversão de cada dos experimentos e estes valores foram lançados no programa para geração de modelos adequados aos dados que viriam a ser otimizados. A Tabela 5.6 apresenta os resultados do segundo planejamento.

Observando-se a Tabela 5.3 notamos que o melhor rendimento e conversão se deram na corrida 17, e que os segundos melhores valores estão muito parecidos, corridas 11 e 14. Na corrida 17 foi utilizada a maior razão NaOH:PET, igual a 12 (doze), com rendimento e conversão próximo dos 100%, no entanto, a corrida 14, que utilizou uma razão menor que a última teve boa conversão, 96%, e rendimento razoável, 92%. E a corrida 11 teve conversão e rendimento quase iguais com uma razão menor e um tempo maior.

TABELA 5.3 – Valores de rendimento e conversão.

Corrida	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão NaOH:PET	Rendimento TPA (%)	Conversão Pet (%)
1	105	2,00	4,00	72	77
2	95	6,02	8,00	88	94
3	78	3,50	8,00	48	52
4	95	3,50	8,00	76	80
5	95	3,50	8,00	79	83
6	95	0,98	8,00	50	55
7	105	2,00	12,00	88	93
8	95	3,50	1,27		
9	85	2,00	12,00	58	62
10	85	5,00	4,00	64	67
11	105	5,00	4,00	92	95
12	85	5,00	12,00	72,25	77,35
13	95	3,50	14,73	81,72	86,73
14	110	3,50	8,00	91,62	96,12
15	85	2,00	4,00	50,42	53,99
16	95	3,50	8,00	78,61	83,09
17	105	5,00	12,00	97,69	98,68

Em todas as reações que foram conduzidas com temperatura inferior a temperatura de ebulição do meio, $T = 105^{\circ}\text{C}$, o rendimento de AT não chegou a

90%, confirmando a influência forte da temperatura em relação aos outros parâmetros e de como é necessário que a temperatura seja igual ou superior a 105°C para que sejam obtidos melhores resultados.

As variáveis tempo e razão de NaOH:PET podem assumir diferentes valores podendo ser manipuladas de forma a se obter um melhor rendimento.

Os resumos das avaliações estatísticas para escolha dos modelos mais adequados para cada resposta foram colocados nas Tabelas 5.4 e 5.5

Tabela 5.4 Resumo dos dados estatísticos para a conversão de PET. Fonte: elaborado a partir de Design Expert 7.0.

Tipo de Modelo	SOMA DE QUADRADOS		LACK OF FIT		R ²	R ² AJUSTADO
	Valor de F	Prob > F	Valor de F	Prob > F		
LINEAR	64,15	<0,0001	7,04	0,1307	0,9413	0,9266
2 FI	0,22	0,8790	9,35	0,1000	0,9453	0,9089
QUADRÁTICO	1,14	0,4046	10,22	0,0911	0,9652	0,9131
CÚBICO	10.22	0,0911			0,9984	0,9876

Avaliando-se os resultados de conversão apresentados na Tabela 5.8 pode-se perceber que para a soma de quadrados, o único modelo válido é o modelo linear. Para o lack of fit nenhum modelo seria válido, pois, Prob>F com valor superior a 0,05 e para a correlação todos os modelos seriam válidos, pois apresentam valor de R² superior a 0,9%, sendo assim, o modelo mais adequado para o rendimento é o modelo linear assumindo um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 5.5 Resumo dos dados estatísticos para o rendimento de AT. Fonte: elaborado a partir de Design Expert 7.0.

Tipo de Modelo	SOMA DE QUADRADOS		LACK OF FIT		R ²	R ² AJUSTADO
	Valor de F	Prob > F	Valor de F	Prob > F		
LINEAR	71,41	<0,0001	7,51	0,1231	0,9470	0,9337
2 FI	0,26	0,8527	9,85	0,0952	0,9512	0,9186
QUADRÁTICO	1,55	0,2954	9,49	0,0976	0,9275	0,9313
CÚBICO	9,49	0,0976			0,9986	0,9897

Avaliando-se os resultados de rendimento apresentados na Tabela 5.9 pode-se perceber que para a soma de quadrados, o único modelo válido é o modelo linear. Para o lack of fit nenhum modelo seria válido, pois, Prob>F com valor superior a 0,05 e para a correlação todos os modelos seriam válidos, pois apresentam valor de R² superior a 0,9%, sendo assim, o modelo mais adequado para o rendimento é o modelo linear assumindo um intervalo de confiança de 95%.

Nos dois casos os modelos mais adequados são lineares e podem ser representados

rendimento de AT =

+73.88	
+13.37	* A
+8.89	* B
+4.68	* C

conversão de PET =

+78.03	
+13.30	* A
+8.61	* B
+4.86	* C

A otimização dos modelos nas faixas estudadas conduz a experimentos similares ao da corrida 17, devido a isto não foi realizada nova reação para a otimização da reação.

5.4 - RECUPERAÇÃO DO ETILENO GLICOL

A segunda tentativa de se recuperar o etileno glicol foi feita através da reação de maior rendimento e conversão, a corrida 17. Foi feito uma microdestilação da fase líquida neutralizada, após a recuperação do ácido tereftálico solúvel no meio líquido, e as duas fases enviadas para análise de FTIR estão mostradas na Figura 5.34, 5.35 e 5.36.

De acordo com Karayannidis *et al.* 2002, na hidrólise ácida o etileno glicol é oxidado a ácido oxálico. Segundo Sato *et al.* 2006, o rendimento do etileno glicol é rapidamente diminuído com o aumento da temperatura e tempo de tratamento, e o mesmo diminui em presença de AT e ácido sulfúrico. Sato afirma que as moléculas de etileno glicol são convertidas a acetaldeído (desidroxilação) e dietilenoglicol por protons.

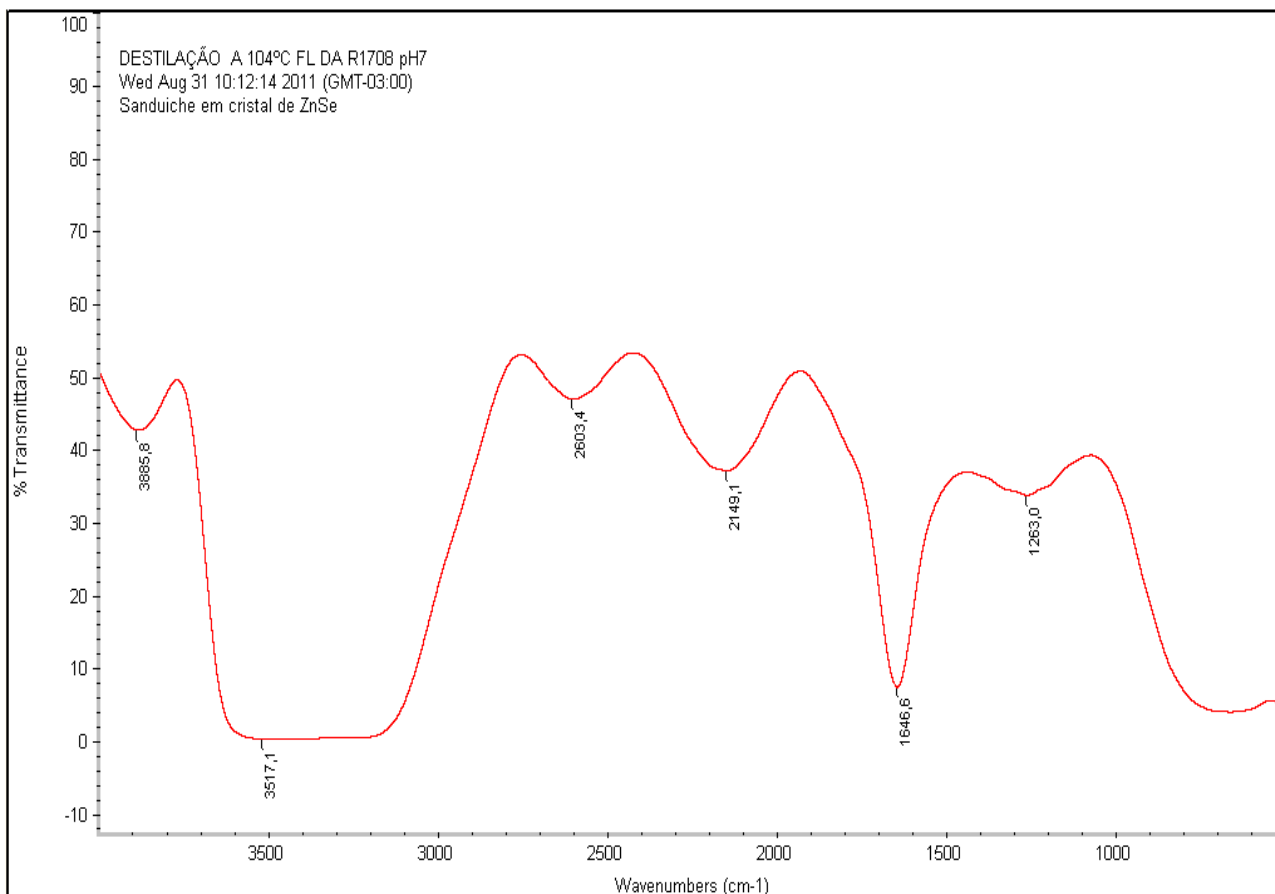


Figura 5.16 – Espectro de FTIR do corte da microdestilação feito a 104°C.

Analisando os espectros das Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 percebe-se que o corte a 104°C é referente a água. O resíduo da microdestilação, ainda contém bastante água, mas existe a possibilidade de apresentar etileno glicol, apesar do espectro do resíduo também estar bem parecido com o do glicerol.

Através do FTIR não foi possível confirmar com certeza a presença do EG, como seu ponto de ebulição é de 197,3°C e o último corte foi realizado a 104°C o EG ficou no resíduo da microdestilação. Seria necessário realizar testes de cromatografia e RMN para verificar sua existência, no entanto não foi possível realizá-los.

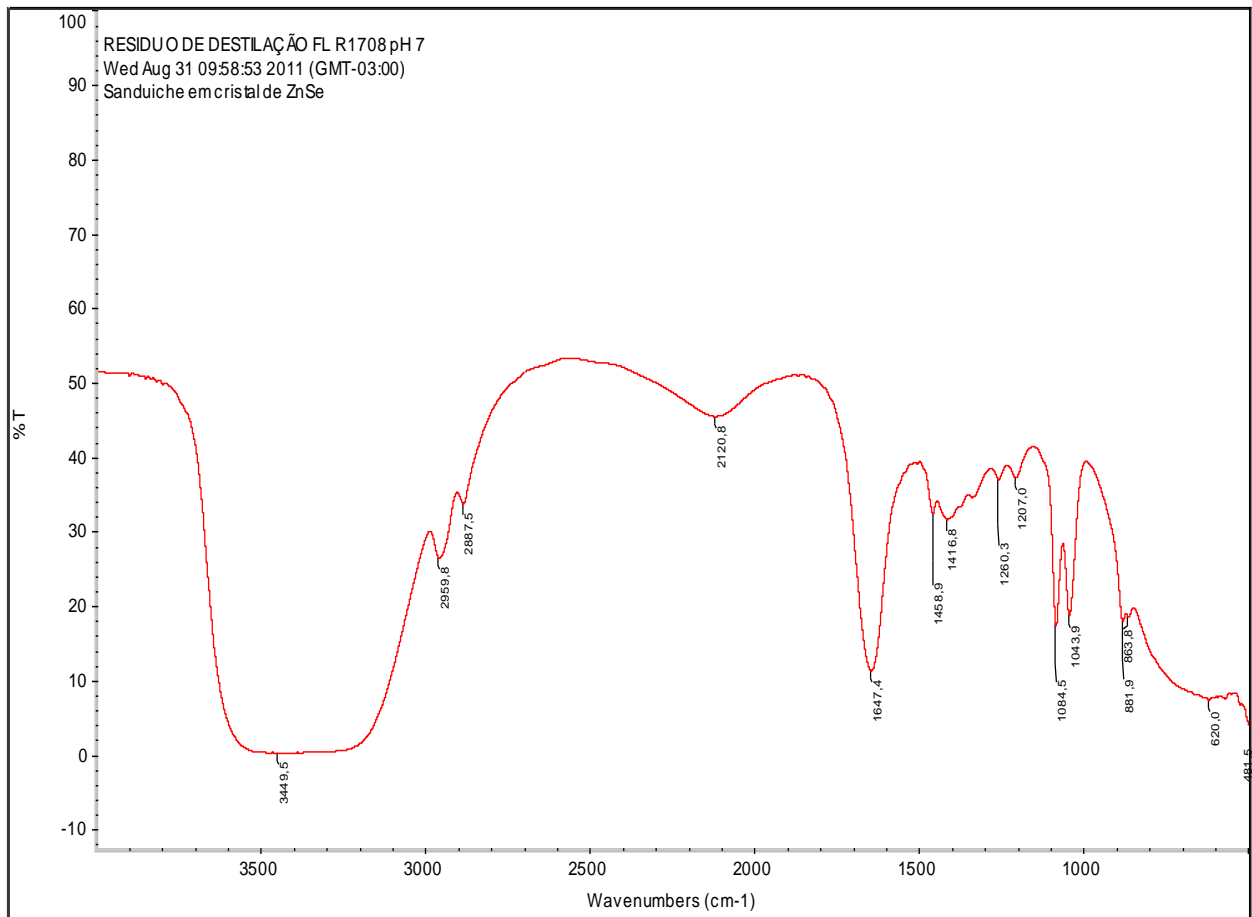


Figura 5.17 – Espectro FTIR do resíduo da microdestilação.

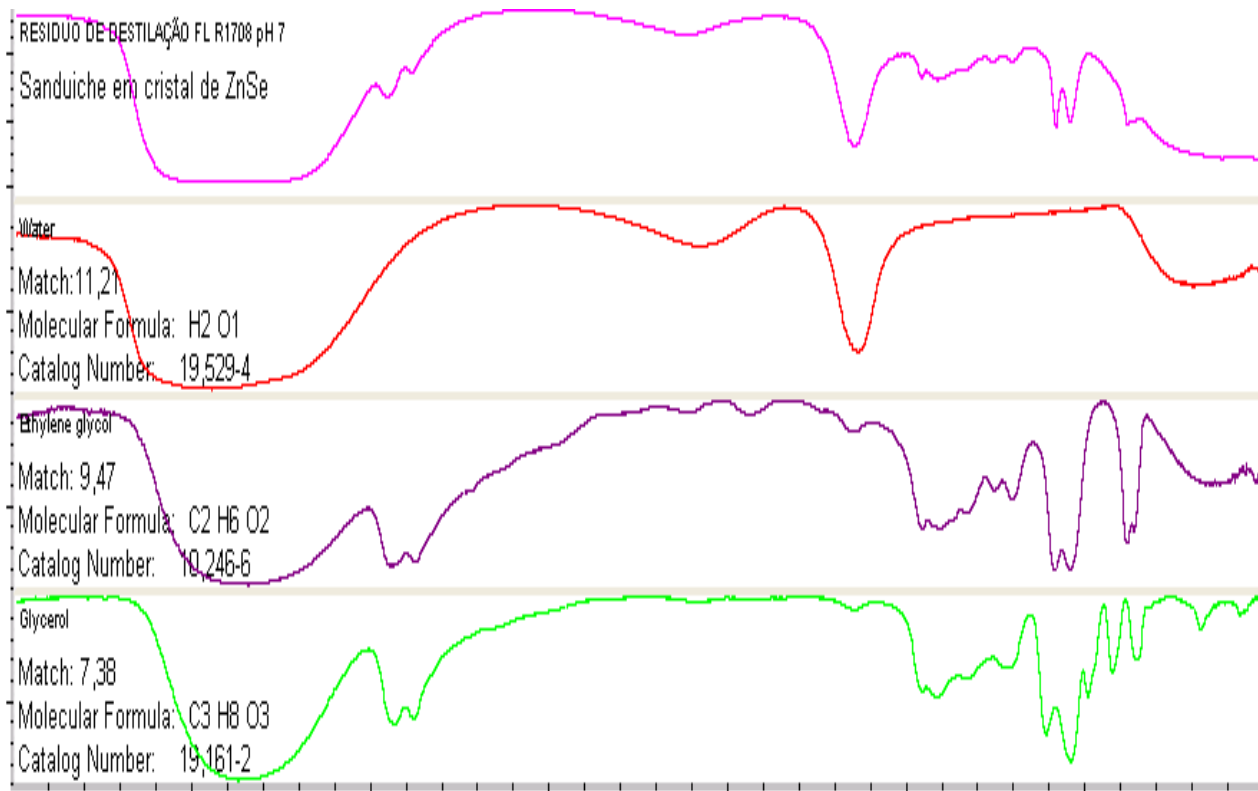


Figura 5.18 – Espectro FTIR do resíduo da microdestilação comparando-se com possíveis substâncias da biblioteca do equipamento.

6 – CONCLUSÃO

A paralisação da empresa fabricante de ácido tereftálico no Brasil, TEREFTÁLICOS (antiga RHODIACO), acarretou num aumento da quantidade de AT importado tornando a balança comercial do ácido tereftálico desfavorável, com a quantidade importada muito maior do que a exportada.

A quantidade de ácido tereftálico produzida no Brasil não é suficiente para prover a demanda nacional, havendo-se a necessidade da importação de grandes quantidades deste composto, o que justifica investimentos na produção do mesmo.

A produção de ácido tereftálico esta muito perto do limite da capacidade instalada da empresa nacional. Este é mais um indicativo da necessidade de investimentos na produção de ácido tereftálico, bem como a busca por novos meios de obtenção desta substância.

Dentre os dois principais métodos de obtenção do ácido tereftálico, oxidação do p-xileno (rota comercial) e reciclagem química do PET (hidrólise), a hidrólise se mostrou mais interessante, pois, a oxidação do p-xileno apresenta condições de reação mais severas e utiliza matérias-primas mais caras que o PET.

A hidrólise básica apresentou maiores valores de conversão do PET e de rendimento de AT e o seu processo apresentou menos etapas que a hidrólise ácida, envolvendo menor gasto de reagente e gerando menos efluente para ser tratado ou descartado posteriormente.

Os dados desse processo foram adequadamente descritos por modelos lineares, sendo o melhor experimento com resultado de 98% de rendimento de

AT e 99% de conversão do PET, com parâmetros: $T= 105^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{h}$ e razão $\text{NaOH}:\text{PET} = 12$.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar novos planejamentos de experimento que abranjam novas faixas para as variáveis e outros métodos de hidrólise.

Buscar alternativas para a recuperação do etileno glicol.

Realizar testes de RMN e Cromatografia para avaliar a existência do EG.

Avaliar os custos do processo.

8 - BIBLIOGRAFIA

ABIPET - <http://www.abipet.org.br/index.html> (acessado em 19/07/2011)

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET, 8º Censo da Reciclagem de PET no Brasil 2011. (JUN2012)

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria Química Brasileira. (2011)

ALICEWEB – alicesweb.desenvolvimento.gov.br (acessado em 10/08/2012)

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J.; Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW) – A Review. Waste Management, v.29, p.2625-2643. (2009)

BRYANT, H.S *et al.* Mobil's Process for TPA. Chemical Engineering Progress, v.7, n.9, p. 69-75, 1971.

CANEVAROLO, Jr; SEBASTIÃO, V.; Ciência dos Polímeros. Segunda Edição Revisada e Ampliada, Artliber Editora. (2006)

CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem – www.cempre.org.br (acessado dia 01/12/2011)

DE PAOLI, Marco A.; Degradação e Estabilização de Polímeros, 2ª Versão, Editora Chemkeys. (2008)

FONSECA, R. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; A Kinetic Study of the Depolymerisation of Poly(ethylene terephthalate) by Phase Transfer Catalysed Alkaline Hydrolysis, *Chem Technol Biotechnol*, v. 84, p. 92-99. (2009)

HUNDLEY, John G. *et al.* Multistage oxidation in a single reactor. Patente Americana n. 4769487. (1988)

KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGoustis, A. P.; ACHILIAS, D.S; Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*, v. 21, nº 4, p. 250-259. (2002)

LIN, R. *et al.* Process for the production of purified terephthalic acid. Patente Americana n. 7196215B2. 2007.

MANO, Eloisa B.; DIAS, Marcos L; OLIVEIRA, Clara M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1ª edição, Editora Edgard Blucher. (2004)

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N.; *Química Orgânica*. Décima Edição. Fundação Calouste Gulbenkian.(1993)

MANCINI, Sandro M.; *Estudos de Hidrólise de PET Pós-consumo no Estado Sólido Visando a Reciclagem Química*, Universidade Federal de São Carlos. (2001)

MANCINI, Sandro D.; ZANIN, Maria; Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, nº 1, p. 34-40. (2002)

MANCINI, Sandro D.; ZANIN, Maria; Post Consumer Pet Depolymerization by Acid Hydrolysis. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 46, p. 135–144. (2007)

MATAR, Sami; HATCH, Lewis F.; *Chemistry of Petrochemical Processes*, Second Edition, Gulf Publishing Company. (2000)

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELI, A.; Review of conventional and novel polymerization processes for polyester. *Progress in polymer science*, v.31, p.1009-1037. (2006)

PARK, C.M. *et al.*: Production of fiber-grade terephthalic acid. Patente Americana n. 4053506, 1975.

PASZUN, DANIEL; SPYCHAJ, TADEUSZ; Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 3, p. 1373. (1997)

PARSHALL, George. *Homogeneous Catalysis*, Editora John Wiley & Sons. Nova Iorque. (1992)

PAVEL, D.; AWAJA. F.; Recycling of PET, *European Polymer Journal*, v.41, p.1453-1477. (2005)

PITAT, J.; HOLCIK, V.; BACAK, M. A Method of Processing Waste of Polyethylene Terephthalate by Hydrolysis. GB Patent 822 834. (1959)

REVISTA PLÁSTICO MODERNO, Edição Especial 40 anos (Novembro 2011) - www.plastico.com.br/ – acessado dia 20/12/2011

ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Marcia A. S.; DE PAOLI, Marco A.; Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, p. 121-132. (2009)

RUDIN, Alfred; *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Academic Press. (1999).

SATO, Osamu; ARAI, Kunio; SHIRAI, Masayuki; Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2, 6-naphthalene dicarboxylate) Using Water at High Temperature: Effect of Proton on Low Ethylene Glycol Yield. *Catalysis Today*, v. 111, p. 297-301. (2006)

SCIFINDER – www.cas.org/products/scifinder

SCOTT, L. S. *et al.* Process for the Production of Fiber-Grade Terephthalic Acid. Patente Americana n. 4158738. (1979)

SPASESKA, D.; CIVKAROSKA, M.; Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from the Postconsumer Soft-Drink Bottles. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 45, p. 379-384. (2010)

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B.; *Química Orgânica 2*, 7ª Edição, Editora LTC. (2000)

www.gruppomg.com/index.php?mi=1 (acessado em 07/11/2011)

www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html (acessado em 10/08/2011)

www.oxiteno.com.br (acessado em 10/10/2011)

www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php (acessado em 07/11/2011)

www.ultra.com.br/Ultra/ (acessado em 11/10/2011)

ANEXO A

ESPECTRÔMETRO FTIR

Um espectrômetro FTIR possui três componentes básicos: o interferômetro de Michelson, a fonte e o detector.

Interferômetro de Michelson

Michelson inventou o interferômetro de duplo feixe. Suas aplicações ficaram limitadas até que as Transformadas de Fourier passaram a ser utilizadas com o advento da computação. Este nome é agora usado para qualquer interferômetro, no qual, um feixe colimado é dividido e depois os dois meio feixes sejam recombinados por um divisor de feixe.

O interferômetro de Michelson é constituído de um divisor de feixes (beamsplitter), espelho fixo e espelho móvel. Preserva a informação de frequência e intensidade. A Figura A.1 mostra um esquema do interferômetro de Michelson.

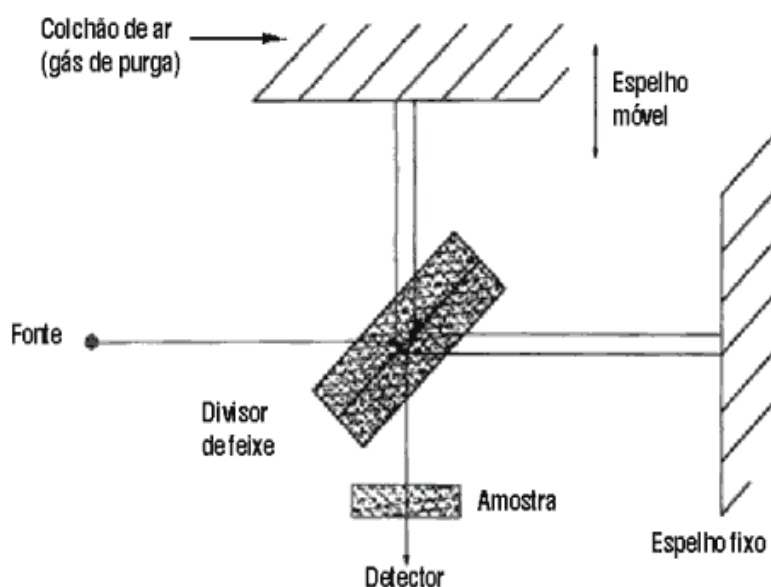


Figura A.1 – Interferômetro de Michelson

O componente essencial de um interferômetro é o divisor de feixe, ele divide o feixe de radiação em duas partes, metade do feixe é direcionada para um espelho fixo e a outra parte para um espelho móvel, que introduz a variável da diferença de caminho. Os feixes são então recombinados e esse feixe combinado passa através da amostra sendo dirigido ao detector.

Quando os meio-feixes são recombinados, um perfil do batimento é obtido se a diferença de caminho varia. Para uma frequência única tem-se uma onda senoidal com máximo quando os dois feixes estão exatamente em fase, e mínima quando estão 180° graus defasados. O espaço entre os máximos corresponde a uma mudança na diferença de caminho igual a um comprimento de onda.

Quando não se coloca a amostra, obtém-se um espectro de feixe simples, cujo perfil geral é determinado pelas características do divisor de feixe. Normalmente os interferômetros operam memorizando inicialmente este sinal de fundo e, em seguida, subtraindo-o do espectro da amostra, registrando então a razão entre eles.

Operação do interferômetro

- A radiação da fonte de infravermelho é direcionada para o interferômetro e atinge o divisor de feixes, que é um disco de brometo de potássio recoberto com um filme muito fino de germânio e com refletância aproximadamente igual à transmitância usada para gerar e recombinar os dois meio-feixes no interferômetro. No divisor o feixe é dividido em duas partes de energias aproximadamente iguais.
- Aproximadamente 50% da luz são transmitidas através do filme e atinge o espelho fixo. A radiação restante é refletida no divisor de feixes e direcionada para o espelho móvel.
- Os feixes são refletidos nos dois espelhos e recombinam-se no divisor de feixes. No divisor, ocorrem interferências destrutivas e construtivas, dependendo da posição do espelho móvel em relação

ao espelho fixo (retardamento).

- O feixe resultante passa através da amostra, onde ocorrem as absorções, e continua até o detector.

Mecanismos de deslocamento no interferômetro

O equipamento opera essencialmente com feixe simples. Isto requer maior estabilidade do equipamento. Os parâmetros para operar nestas condições são: estabilidade da fonte, resposta do detector e alinhamento do interferômetro. Se ocorrerem flutuações em quaisquer destes parâmetros as medidas de transmitância podem ficar imprecisas. O interferograma consiste em registro da energia da fonte, a qual foi modulada pelo interferômetro. A eficiência desta modulação depende da perfeição com que os meios feixes dos dois braços do interferômetro coincidem quando são recombinados no divisor de feixe, ou seja, depende do alinhamento do interferômetro.

As tolerâncias no alinhamento do interferômetro dependem dos comprimentos de onda envolvidos, e os efeitos de desalinhamento são mais marcantes nos comprimentos de onda limites da faixa de operação.

O alinhamento inicial do interferômetro é ajustado para maximizar a energia do feixe simples. Se o alinhamento variar, haverá uma redução substancial da energia podendo haver perda na sensibilidade. A forma do espectro de feixe simples será alterada e cancelada quando a razão entre espectros de amostras e sinal de fundo for estabelecida. Quando isto ocorre, o interferômetro deve ser realinhado.

O sistema se torna menos estável quando o alinhamento se deteriora. Em um interferômetro de Michelson convencional existe a possibilidade de o alinhamento ser afetado pelo movimento do espelho, o que é chamado erro de alinhamento dinâmico.

Qualquer trepidação no sistema de espelhos afetará o alinhamento. Este tipo de erro pode ocorrer devido a imperfeições no mecanismo ou da influência de vibrações externas. Este tipo de desalinhamento pode provocar aumento de ruído, erro nos valores de transmitância e perda de resolução.

Para melhores resoluções usa-se um sistema de monitoramento e

correção de alinhamento durante o deslocamento. E para aumentar a estabilidade podem-se usar refletores cúbicos angulares ao invés de espelhos planos. Com eles os efeitos de trepidação dos espelhos são eliminados, mas qualquer movimento lateral poderá causar desalinhamento.

Fonte

Geralmente, a fonte de radiação de IV é constituída de óxidos de terras raras moldados em forma adequada, eles emitem radiações na região do IV quando aquecidos a altas temperaturas.

A radiação infravermelha no FTIR é produzida por uma fonte aquecida eletricamente, comercialmente conhecida como um Globar (um pequeno bastão de carbeto de silício). O Globar é operado a uma temperatura de aproximadamente 1300K.

Detector

Os detectores mais utilizados na espectroscopia FTIR são o de sulfato de triglicina (DTGS) e o de tolureto de cádmio e mercúrio (DMCT).

4. Detector DTGS: É um sistema piroelétrico operando a temperatura ambiente. É o detector mais comum em FTIR, de resposta mais rápida do que os tradicionais termopares, desde que se opere com modulações de frequência de até 1 kHz.
5. Detector DMCT: Possui capacidade fotocondutiva e opera a temperatura do nitrogênio líquido, usado quando se necessita de alta velocidade ou maior sensibilidade. Este detector não opera com energia total e requer atenuadores quando usado com amostras de alta transmitância. Ele tem resposta mais rápida, possibilitando considerável diminuição do nível de ruído.

Interferograma

Durante a geração do interferograma os efeitos de índice de refração são indesejáveis, para evitar tais efeitos os meios feixes no interferômetro devem passar através da mesma espessura de brometo de potássio (divisor de feixes). As diferenças de caminho devem ser as mesmas, o que significa que qualquer convergência do feixe deve ser limitada.

Dependendo da resolução desejada à convergência poderá ser alta ou baixa. Para altas resoluções são necessárias baixas convergências, isto para evitar variações na diferença de caminho para diferentes partes do feixe. Para tal restringe-se o diâmetro do feixe com uma abertura chamada de Jacquinot.

O interferograma resulta do registro do sinal do detector como função da diferença de caminho entre os dois feixes. Para gerá-lo, os dois meio feixes que retornam ao divisor devem ser exatamente sobrepostos. Além disso, o sinal deve ser tomado em intervalos precisos correspondentes a passos iguais na diferença de caminho ótico. Para se obter valores médios, vários interferogramas devem ser obtidos com medidas efetuadas exatamente nos mesmos pontos. Isto é possível ao se usar o laser de hélio-neônio como referência.

Um detector próprio mede o interferograma produzido pelo laser, dando um sinal senoidal com máximas separadas de comprimento de onda do laser. O sinal é usado para disparar a tomada do sinal de infravermelho de maneira reprodutível. Mesmo que o sinal de laser monitore com precisão mudanças na diferença de caminho, ele não identifica o sentido no qual o espelho se move, sendo assim perde-se informação ao fim de cada deslocamento.

O ponto referencial é obtido utilizando-se luz branca, um detector e produzindo um sinal interferométrico em conjunção com a diferença de caminho zero da radiação de infravermelho. Este sinal é usado como um ponto de referência para iniciar a contagem do sinal de laser.

O espectro de frequência normal é obtido do interferograma pela Transformada de Fourier. Este processo analisa o interferograma como a soma de uma série de ondas senoidais com frequências discretas. Um número exato de ciclos completos que se ajustam no interferograma desde a diferença de caminho zero até a máxima diferença de caminho é usado pela Transformada de

Fourier. Estas frequências serão os pontos no espectro final.

A varredura, na espectroscopia FTIR, corresponde ao deslocamento mecânico do espelho móvel. Por exemplo, considerando a resposta do detector para uma única frequência, da fonte de IV, que passa através do divisor de feixes.

A resultante dos dois feixes será uma sequência de interferências construtivas e destrutivas, dependendo da posição do espelho móvel em relação ao espelho fixo. Durante uma varredura as interferências podem ocorrer da seguinte forma:

- Interferência Construtiva: A posição do espelho móvel é tal que a distância entre o divisor de feixes e o ele é exatamente a mesma que a distância entre o divisor de feixes e o espelho fixo. Desta forma os dois feixes refletidos percorrem exatamente a mesma distância e, conseqüentemente estão em fase entre si. Como resultado, os dois feixes interferem-se construtivamente e o detector observa um máximo de intensidade. Esta posição do espelho móvel é chamada de Zero Path Difference ou ZPD.

- Interferência Destrutiva: À medida que o espelho se afasta do ZPD, a distância entre o divisor de feixes e o espelho móvel aumenta em relação à distância entre o divisor de feixes e o espelho fixo. Quando a primeira distância for $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda da luz observada, a diferença entre os caminhos óticos dos dois feixes é de $\frac{1}{2}\lambda$. Os dois feixes estão agora 180° fora de fase e neste ponto da varredura a interferência será destrutiva, provocando um mínimo na resposta do detector.

- Interferência Construtiva: Continuando a varredura, o espelho atinge uma posição onde a distância entre o divisor e o espelho móvel é metade do comprimento de onda maior que a distância entre o divisor e o espelho fixo. Neste momento, a distância dos percursos entre os feixes é um comprimento de onda completo. Os dois feixes ficam novamente em fase e a interferência construtiva ocorre novamente.

Interferências

A cada $\frac{1}{4}$ de comprimento de onda, em uma varredura, repete-se a interferência construtiva e destrutiva. Como a tomada de dados é feita continuamente, obtém-se uma senoide.

Na técnica interferométrica uma única frequência de radiação resulta em uma onda co-seno. Entretanto, esta é modulada por uma frequência determinada pela velocidade do espelho móvel. Como a Transformada de Fourier de uma única frequência é uma onda co-seno, então o interferômetro está fazendo a Transformada do sinal. Este processo ocorre a cada frequência emitida da fonte de infravermelho.

Todas as ondas co-seno têm um máximo no ZPD. Esta é a única posição em todo o movimento do espelho móvel onde os caminhos óticos são iguais, de forma que todas as frequências estão em fase simultaneamente. Produzindo então um sinal intenso no ponto ZPD do interferograma com decaimento rápido de cada lado.

O interferômetro codifica as frequências iniciais em uma forma que o detector observa no tempo. E uma Transformada de Fourier converte os dados do domínio do tempo (medido) para o domínio da frequência (desejado).

É importante saber que cada ponto do interferograma representa a soma dos componentes de cada onda modulada. Cada ponto contém informação de toda a região do infravermelho na qual o detector é sensível.

Vantagens do Espectrômetro de FTIR

Simplicidade mecânica

No sistema FTIR apenas o espelho móvel possui movimento. Devido a isto o desgaste do aparelho é pequeno e o sistema possui alta confiabilidade.

Aumento da velocidade e sensibilidade

Todas as frequências são medidas simultaneamente em um interferômetro, já no espectrofotômetro dispersivo elas são medidas sucessivamente. Devido a isto, o sinal do interferograma é chamado de "multiplexado". Uma única varredura de um espectrômetro FTIR fornece uma

medida de igual sensibilidade e em menor tempo em relação a do espectrômetro dispersivo.

Como estes espectrômetros possuem alta velocidade mantendo a sensibilidade da análise é possível determinar mais amostras por unidade de tempo e monitorar reações químicas e bioquímicas medidas em tempo real.

Mais energia

A abertura localizada na entrada do interferômetro para limitar o feixe até um máximo aceitável para a resolução escolhida é chamada de abertura de Jacquinot. Esta abertura permite aos interferômetros trabalharem com valores de energia maiores, a uma mesma resolução, se compararmos aos sistemas dispersivos. A energia utilizável destes é restringida pelas fendas (são frestas por onde o feixe disperso atravessa, a largura da fenda determina o quanto de radiação que chega ao detector em qualquer instante é monocromática).

A área do feixe de um sistema FTIR é 75 a 100 vezes maior que a largura da fenda de um espectrômetro dispersivo. Por isso o sistema FTIR tem mais energia e, como consequência, maior sensibilidade. Para aquisições de dados em resoluções de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ou menores, a energia de um FTIR é limitada somente pelo tamanho dos espelhos e pelo próprio interferômetro.

Laser interno de referência

O laser de hélio-neônio age como referência interna em cada deslocamento e a escala de frequência de um interferômetro se deve a ele. A frequência dele é muito precisa e de boa estabilidade em longo prazo.

O laser interno de He-Ne, em espectrômetros FTIR, é usado para monitorar a posição do espelho móvel durante a varredura. Como o seu comprimento de onda é conhecido ele se torna um padrão interno de calibração eliminando a necessidade de calibração externa.

A exatidão do sistema FTIR garante que quaisquer diferenças entre dois espectros são diferenças reais e não devido a problemas de calibração. A repetibilidade e a exatidão do comprimento de onda no interferômetro baseiam-se na estabilidade da frequência do laser e são superiores as dos instrumentos dispersivos.

Elimina a luz espúria

O interferômetro, no FTIR, modula cada frequência de IV. Logo, não há luz espúria. Devido a isto, a relação entre absorbância e concentração é válida, também, para bandas que absorvem fortemente. O que é uma vantagem na preparação de mostras para análise quantitativa.

Menor aquecimento da amostra

A amostra fica afastada da fonte, fazendo com que seu aquecimento seja menor e parte da energia retorne a fonte.

Bandas de emissão não aparecem no espectro

A amostra é geralmente posicionada depois do interferômetro e antes do detector. Desta forma a radiação de frequências de IV emitida pela amostra não é modulada e, portanto, não detectada. Sendo assim nenhuma banda de emissão aparece no espectro.

Resolução constante

No FTIR, a resolução é a mesma para todos os comprimentos de onda, já em um equipamento dispersivo, a resolução varia de acordo com a abertura das fendas. E como não existem mudanças de redes ou filtros, não acontece descontinuidades no espectro.

INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS

São necessários alguns requisitos básicos para a interpretação de um espectro de infravermelho. São eles:

O espectro deve possuir boa resolução e ter intensidade adequada;

No espectro da amostra deve ser registrado um pico de posição bem conhecida.

Para moléculas complexas, um caminho possível é associar os grupos funcionais às frequências de vibração, montando uma estrutura prévia da

molécula e comparando com espectros de referência.

Podem-se considerar três regiões de investigação:

- Região acima de 1300 cm^{-1} é a chamada região dos grupos funcionais onde ocorrem as frequências características de estiramento;
- Região entre 909 e 650 cm^{-1} , região típica de compostos aromáticos e hidrocarbonetos halogenados;
- Região entre 1300 e 909 cm^{-1} , é chamada região de “impressão digital” onde, em geral, tem-se complexo modo de absorção, que é único para cada espécie molecular. É uma região importante na confirmação de absorções encontradas em outras regiões.

ANEXO B

CÁLCULO DE RENDIMENTO E CONVERSÃO

A cada reação pesou-se a massa de PET inicial (PET_0), a quantidade de PET não reagido (PET_1) e a massa de ácido tereftálico produzida (AT). Através do balanço de massa da reação, foi calculada a massa teórica de ácido tereftálico que seria produzida (AT_{TEOR}). De posse destes dados foram calculados o rendimento do ácido tereftálico e a conversão do PET.

$$\text{Rendimento (\%)} = (AT \cdot 100) / AT_{TEOR}$$

$$\text{Conversão (\%)} = [(PET_0 - PET_1) \cdot 100] / PET_0$$

Planejamento 1				
Reação	PET_0 (g)	PET_1 (g)	AT (g)	AT_{TEOR} (g)
1	4,8011	1,9545	1,8966	4,1500
2	3,2418	0,9614	1,7270	2,8000
3	3,2417	0,2670	2,2854	2,8027
4	3,2418	0,8186	1,8970	2,8028
5	9,2518	0,5375	7,1412	7,9989
6	9,2511	5,1230	3,0687	7,9983
7	9,2508	5,1230	4,7405	7,9981
8	4,8013	1,1957	2,7490	4,1511
9	9,2507	2,2201	5,6719	7,9980
10	3,2404	1,6631	0,8838	2,8016
11	4,8017	1,2746	2,5840	4,1515

Planejamento 2				
Reação	PET ₀ (g)	PET ₁ (g)	AT (g)	AT _{TEOR} (g)
1	16,2028	3,7559	10,0438	14,0087
2	8,1037	0,5152	6,1922	7,0063
3	8,1044	3,1934	3,3972	7,0069
4	8,1038	1,6392	5,3011	7,0064
5	8,1051	1,4123	5,5357	7,0075
6	8,1019	3,6560	3,5341	7,0048
7	5,4028	0,4006	4,1121	4,6712
8				
9	5,4027	2,0378	2,7022	4,6712
10	16,2040	5,3457	8,9186	14,0097
11	16,2034	15,3402	12,9024	14,0092
12	5,4084	1,2252	3,3782	4,6760
13	4,4066	0,5846	3,1135	3,8099
14	8,1013	0,3144	6,4171	7,0042
15	16,2006	7,4538	7,0623	14,0068
16	8,1019	1,3702	5,5063	7,0048
17	5,4021	0,0715	4,5625	4,6706