



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CARLOS EDUARDO DE OLIVEIRA LACERDA

**RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-
CONSUMO VIA HIDRÓLISE**

Recife

2019

CARLOS EDUARDO DE OLIVEIRA LACERDA

**RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-
CONSUMO VIA HIDRÓLISE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas.

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

L131r Lacerda, Carlos Eduardo de Oliveira.
Reciclagem química do Poli(tereftalato de etileno) – pet pós-consumo via
hidrólise / Carlos Eduardo de Oliveira Lacerda. – Recife, 2019.
121 f, il., fig., tabs., abrevs. e sigls.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas.
Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências, Apêndices e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Ácido tereftálico. 3. Cinética química. 4.
Hidrólise. 5. Planejamento experimental. 6. Poli(tereftalato de etileno). 7.
Reciclagem química. I. Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Almeida,
Yêda Medeiros Bastos de (Orientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG-2019/419

CARLOS EDUARDO DE OLIVEIRA LACERDA

**RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-
CONSUMO VIA HIDRÓLISE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 14/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Fernando Hallwass (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Samara Alvachian Cardoso Andrade (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Marcos José Lacerda e Daise Conceição de Oliveira, por terem me educado e oferecido as ferramentas necessárias para que eu crescesse e me tornasse uma pessoa íntegra. Pelo amor, carinho e dedicação nesses 32 anos de vida.

Agradeço a todos os meus familiares e amigos pelo carinho, amizade, companheirismo e todo suporte necessário ao longo desses mais de quatro anos de Doutorado.

Agradeço a Matheus Vieira do Nascimento pelo suporte essencial e de suma importância nas etapas finais e decisivas do meu Doutorado.

Agradeço as professoras Glória Maria Vinhas e Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela orientação no projeto, pela dedicação e paciência durante o processo de escrita e correção do trabalho. Agradeço também a ajuda essencial de Tiago Lopes de Araújo, técnico do laboratório, por toda a ajuda e parceria nesses anos de pesquisa.

Agradeço a todos os demais membros do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização por todo o apoio durante o projeto.

Agradeço a Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) e ao Laboratório de Combustíveis (LAC - LITPEG) pelo suporte nas análises espectroscópicas.

Agradeço também aos órgãos de auxílio à pesquisa, CNPq e CAPES, pelo auxílio financeiro concedido durante todo esse período do doutorado.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar variáveis importantes no processo de reciclagem química do PET pós-consumo na forma de *flakes* por meio da hidrólise, utilizando NaOH, KOH, H₂SO₄ e HNO₃. O estudo foi baseado em planejamentos experimentais 2², onde as variáveis independentes foram a concentração da solução utilizada para despolimerizar o PET e o tempo reacional, e a variável dependente foi o rendimento de PTA obtido, analisado por gravimetria. Depois de selecionada a melhor das quatro rotas, foi realizado um estudo cinético da despolimerização do PET. Os experimentos que geraram melhores resultados foram aqueles com os maiores valores das variáveis independentes, alcançando 100 % de rendimento para as reações com NaOH, 90 % de rendimento para as reações com KOH e 50 % de rendimento para as reações com HNO₃. Já para o H₂SO₄, a reação de despolimerização do PET não ocorreu nas condições estudadas. As análises estatísticas dos planejamentos mostraram que nos experimentos com NaOH e com HNO₃, a concentração da solução foi a variável que mais influenciou no processo, enquanto que nos experimentos com KOH, a variável tempo foi a que mais influenciou. As análises estatísticas também mostraram que os modelos obtidos para explicar os valores experimentais foram significativos e preditivos com 95 % de confiança. As amostras de PTA obtidas foram analisadas através de técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H RMN) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (¹³C RMN), mostrando que elas se assemelham bastante ao PTA obtido comercialmente por via petroquímica. O estudo cinético mostrou que os resultados de rendimento de PTA em função do tempo se ajustaram bem a um polinômio de segunda ordem nas três temperaturas estudadas (80, 100 e 120 °C). A reação de despolimerização do PET é uma reação de primeira ordem e foi considerada homogênea. As constantes de velocidade para as três temperaturas foram de 0,0024, 0,0110 e 0,0243 min⁻¹ respectivamente. Nas condições estudadas a energia de ativação foi de 66,02 kJmol⁻¹ e o tempo de meia vida foi de 289, 63 e 29 minutos para as três temperaturas, respectivamente.

Palavras-chave: Ácido tereftálico. Cinética química. Hidrólise. Planejamento experimental. Poli(tereftalato de etileno). Reciclagem química.

ABSTRACT

This work aimed to investigate important variables in the process of chemical recycling of post-consumer PET in the form of flakes by hydrolysis, using NaOH, KOH, H₂SO₄ e HNO₃. The study was based on 2² factorial design, where the independent variables were the concentration of the solution used to depolymerize the PET and the reaction time, and the dependent variable was the obtained TPA yield, analyzed by gravimetry. After the best of the four routes was chosen, a kinetic study of PET depolymerization was performed. The experiments that generated the best results were those with the highest values of the independent variables, reaching 100 % yield for the reactions with NaOH, 90 % yield for the reactions with KOH and 50 % yield for the reactions with HNO₃. As for H₂SO₄, the PET depolymerization reaction did not occur under the studied conditions. Statistical analyzes of the experiments showed that in the NaOH and HNO₃ experiments, the concentration of the solution was the most influential variable in the process, whereas in the KOH experiments, the time variable was the one that influenced the most. Statistical analyzes also showed that the statistical models obtained to explain the experimental values were significant and predictive with 95 % confidence. The obtained TPA samples were analyzed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (¹³C NMR) Spectroscopy, showing that they closely resemble to the TPA commercially obtained by the petrochemical route. The kinetic study showed that the TPA yield results, as a function of time, fit well with a second order polynomial at the three studied temperatures (80, 100 and 120 °C). The PET depolymerization reaction is a first order reaction and was considered homogeneous. The rate constants for the three temperatures were 0.0024, 0.0110 and 0.0243 min⁻¹ respectively. Under the studied conditions, the activation energy was 66.02 kJmol⁻¹ and the half-life was 289, 63 and 29 minutes for the three temperatures, respectively.

Keywords: Chemical recycling. Factorial design. Hydrolysis. Kinetics. Polyethylene terephthalate. Terephthalic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Segmentos da indústria petroquímica.....	16
Figura 2 – Estrutura química do PET.....	20
Figura 3 – Reação de formação de um poliéster.....	21
Figura 4 – Reações de síntese do PET.....	22
Figura 5 – Fluxograma de reciclagem química do PET.....	31
Figura 6 – Reação de hidrólise do PET.....	32
Figura 7 – Reação de metanólise do PET.....	40
Figura 8 – Reação de glicólise do PET.....	42
Figura 9 – Reação de aminólise do PET.....	47
Figura 10 – Reação de amonólise do PET.....	48
Figura 11 – Reação de etanólise do PET.....	53
Figura 12 – Mecanismo de hidrólise de ésteres promovida por bases.....	68
Figura 13 – Mecanismo de hidrólise de ésteres promovida por ácidos.....	69
Figura 14 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2 ² com NaOH.....	74
Figura 15 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2 ² com NaOH.....	75
Figura 16 – Curvas de nível do planejamento experimental 2 ² com NaOH.....	75
Figura 17 – Gráfico de erros do planejamento experimental 2 ² com NaOH.....	76
Figura 18 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2 ² com KOH.....	78
Figura 19 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2 ² com KOH.....	79
Figura 20 – Curvas de nível do planejamento experimental 2 ² com KOH.....	80
Figura 21 – Gráfico de erros do planejamento experimental 2 ² com KOH.....	80
Figura 22 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2 ² com HNO ₃	82
Figura 23 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2 ² com HNO ₃	83
Figura 24 – Curvas de nível do planejamento experimental 2 ² com HNO ₃	83
Figura 25 – Gráfico de erros do planejamento experimental 2 ² com HNO ₃	84
Figura 26 – Espectros FTIR do PTA comercial (azul), do PTA obtido com NaOH (vermelho), obtido com KOH (verde), obtido com H ₂ SO ₄ (roxo) e obtido com HNO ₃ (laranja).....	86
Figura 27 – Espectro de ¹ H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com NaOH, em DMSO- <i>d</i> ₆	88

Figura 28 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com NaOH, em $\text{DMSO}-d_6$	89
Figura 29 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com KOH, em $\text{DMSO}-d_6$	90
Figura 30 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com KOH, em $\text{DMSO}-d_6$	91
Figura 31 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com H_2SO_4 , em $\text{DMSO}-d_6$	92
Figura 32 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com H_2SO_4 , em $\text{DMSO}-d_6$	93
Figura 33 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com HNO_3 , em $\text{DMSO}-d_6$	94
Figura 34 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com HNO_3 , em $\text{DMSO}-d_6$	95
Figura 35 – Rendimento em função do tempo para a despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L.....	96
Figura 36 – Cinética de despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L em 80 °C (a), 100 °C (b) e 120 °C (c).....	98
Figura 37 – Relação linear entre $\ln k$ e $1/T$ para a cinética de despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físicas e químicas do PET.....	23
Tabela 2 –	Matriz de um planejamento experimental com $k = 3$	56
Tabela 3 –	Ensaio do planejamento experimental 2^2	65
Tabela 4 –	Resultados do planejamento experimental 2^2 com NaOH com $T = 118 \pm 2$ °C.....	70
Tabela 5 –	Resultados do planejamento experimental 2^2 com KOH com $T = 118 \pm 2$ °C.....	71
Tabela 6 –	Resultados do planejamento experimental 2^2 com HNO_3 com $T = 110 \pm 2$ °C.....	72
Tabela 7 –	Comparação entre os rendimentos médios obtidos.....	73
Tabela 8 –	Análise de variância dos resultados com NaOH.....	77
Tabela 9 –	Análise de variância dos resultados com KOH.....	81
Tabela 10 –	Análise de variância dos resultados com HNO_3	84
Tabela 11 –	Atribuições das bandas do espectro de PTA.....	86
Tabela 12 –	Resultados dos experimentos para construção das curvas cinéticas.....	96
Tabela 13 –	Valores de Energia de Ativação encontrados na literatura.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

^1H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
^{13}C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHET	Tereftalato de Bis-hidroxietila
CV	Coeficiente de Variação
DEG	Dietileno Glicol
DET	Dietil Tereftalato
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido Hexa-Deuterado
DMT	Dimetil Tereftalato
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
DTA	Análise Térmica Diferencial
EG	Etilenoglicol
EHET	Etil-(2-hidroxietil) Tereftalato
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
HOD	Água Residual
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ME	Metilcelosolve
MHET	Monoetil-(2-hidroxietil) Tereftalato
MQ	Média Quadrática
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PTA	Ácido Tereftálico
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SQ	Soma Quadrática
TEG	Tetraetileno Glicol
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
U-ATR	Refletância Total Atenuada Universal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	15
2.2	POLÍMEROS.....	16
2.2.1	Microplásticos.....	18
2.3	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	19
2.4	RECICLAGEM DO PET.....	25
2.5	RECICLAGEM QUÍMICA DO PET.....	30
2.5.1	Hidrólise do PET.....	31
2.5.1.1	<i>Hidrólise alcalina do PET.....</i>	33
2.5.1.2	<i>Hidrólise ácida do PET.....</i>	36
2.5.1.3	<i>Hidrólise do PET em diferentes meios racionais.....</i>	38
2.5.2	Metanólise do PET.....	39
2.5.3	Glicólise do PET.....	41
2.5.4	Aminólise e amonólise do PET.....	46
2.5.5	Reciclagem química do PET em condições supercríticas.....	48
2.5.5.1	<i>Reações utilizando água supercrítica.....</i>	49
2.5.5.2	<i>Reações utilizando metanol supercrítico.....</i>	50
2.5.5.3	<i>Reações utilizando etanol supercrítico.....</i>	52
2.5.5.4	<i>Reações utilizando etilenoglicol supercrítico.....</i>	55
2.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	55
2.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
2.7.1	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier.....	57
2.7.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	58
2.8	CINÉTICA QUÍMICA.....	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	MATERIAIS.....	62
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.2.1	Reações de hidrólise.....	62
3.2.2	Planejamento experimental.....	64
3.2.3	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier.....	65

3.2.4	Ressonância Magnética Nuclear.....	65
3.2.5	Cinética química.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1	RESULTADOS DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS.....	67
4.2	AValiação estatística.....	73
4.2.1	Reações com NaOH.....	73
4.2.2	Reações com KOH.....	78
4.2.3	Reações com HNO ₃	82
4.3	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	85
4.3.1	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier.....	85
4.3.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	88
4.4	CINÉTICA QUÍMICA.....	95
5	CONCLUSÕES.....	102
	REFERÊNCIAS.....	104
	APÊNDICE A - Massas de PTA obtido nos experimentos de despolimerização do PET.....	115
	APÊNDICE B - Massas de PET nos experimentos de despolimerização com NaOH 10 mol/L.....	116
	APÊNDICE C - Valores de conversão do PET.....	117
	ANEXO A - Pontos de percentagem da distribuição F, 5 %.....	118

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, grandes desafios vêm sendo enfrentados por muitos países no sentido de controlar e organizar a geração e a disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Anualmente, milhões de toneladas desses resíduos são gerados pela população e pelas indústrias. No ano de 2017, o Brasil gerou aproximadamente 78,4 milhões de toneladas desses resíduos, o que representa um acréscimo de 1,0 % em relação ao volume do ano anterior, índice superior à taxa de crescimento populacional do país no período, que foi de 0,75 %. Enquanto isso, a geração per capita de RSU registrou alta de 0,48 % no mesmo período (ABRELPE, 2017). Ainda segundo a ABRELPE (2017), a região que mais contribuiu para a geração de RSU foi a região Sudeste com 52,92 %, seguida da região Nordeste com 22,38 %.

Como consequência dessa conjuntura, há uma necessidade de constante ampliação das atividades relacionadas à gestão desses resíduos, e ações que possam atenuar a concentração de lixo, tais como a redução, a reutilização e a reciclagem. Entre os produtos que a sociedade descarta, estão as embalagens plásticas, que são as mais criticadas. O uso dessas embalagens é preocupante, face às implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional após o uso, gerando um acúmulo no meio ambiente (ABIPET, 2010; ABRELPE, 2017).

Os plásticos são utilizados desde a produção de produtos básicos, como roupas e cosméticos, até em produtos de alta tecnologia, como aviões e bicos de foguetes. Mesmo no campo da medicina, os produtos plásticos desempenham um papel crucial como ferramentas assépticas e descartáveis que garantem o mais alto nível de higiene (HAMID *et al.*, 2018).

Dentro do grande universo de embalagens plásticas disponíveis atualmente, destaca-se o poli(tereftalato de etileno) - PET. Esse polímero tem como uma de suas principais aplicações a confecção de embalagens para bebidas. Portanto, o aumento do consumo de bebidas gaseificadas no mercado vem contribuindo para o maior descarte de embalagens desse polímero. Por ter um grande volume em relação ao seu peso, esses materiais ocupam extenso espaço em aterros (ABRELPE, 2017; WANG *et al.*, 2019).

Além disso, essas embalagens caracterizam-se por apresentar vida útil curta, pois o tempo entre a obtenção do artefato, disponibilização no mercado, utilização e sua deposição no lixo é de apenas alguns dias. Conforme Santos (2008), o plástico impulsionou o crescimento de produtos descartáveis, por isso, o processo de reciclagem se torna uma alternativa muito importante no que tange as questões econômicas e ambientais.

A indústria recicladora do PET no Brasil, através da reciclagem mecânica, é economicamente viável, sustentável e funcional. O setor de reciclagem responde por cerca de um terço do faturamento de toda a indústria brasileira do PET. Além disso, contribui para a geração de empregos, renda e todos os demais benefícios de uma indústria consolidada. Novos investimentos vêm sendo implantados nessas indústrias, resultado de um crescimento anual constante (em média, superior a 11 %, desde 2000). Esta evolução tem sido impulsionada, também, pela criação de novas aplicações para o PET reciclado (ABIPET, 2010).

Dentre os processos de reciclagem de polímeros tem-se a reciclagem química, que é bastante interessante do ponto de vista industrial, pois, através desta, são obtidos monômeros e oligômeros utilizados na produção de novos polímeros. Quando submetido a uma reação de hidrólise, o PET é convertido em ácido tereftálico (PTA) e etilenoglicol (EG), monômeros precursores da resina de PET virgem (GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

Esta pesquisa teve como objetivo obter ácido tereftálico (PTA) a partir da reciclagem química do PET pós-consumo empregando reações de hidrólise tanto em meio ácido (H_2SO_4 e HNO_3) como em meio alcalino (NaOH e KOH), sem a necessidade de catalisadores adicionais, e utilizando condições brandas de temperatura, pressão ambiente e baixo tempo reacional.

Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar, dentre as quatro rotas da hidrólise, as melhores condições reacionais para despolimerização do PET pós-consumo utilizando planejamentos experimentais onde as variáveis independentes foram o tempo reacional e a concentração do meio, mantendo fixa a temperatura;
- Caracterizar o PTA obtido através das técnicas de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN);
- Realizar estudo cinético com a melhor entre as quatro rotas, utilizando três temperaturas diferentes (80, 100 e 120 °C).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será discutido o levantamento bibliográfico e a fundamentação teórica do trabalho, partindo da indústria petroquímica e obtenção de polímeros; propriedades, aplicações e reciclagem do poli(tereftalato de etileno); e finalizando com as técnicas utilizadas para avaliar os resultados obtidos.

2.1 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

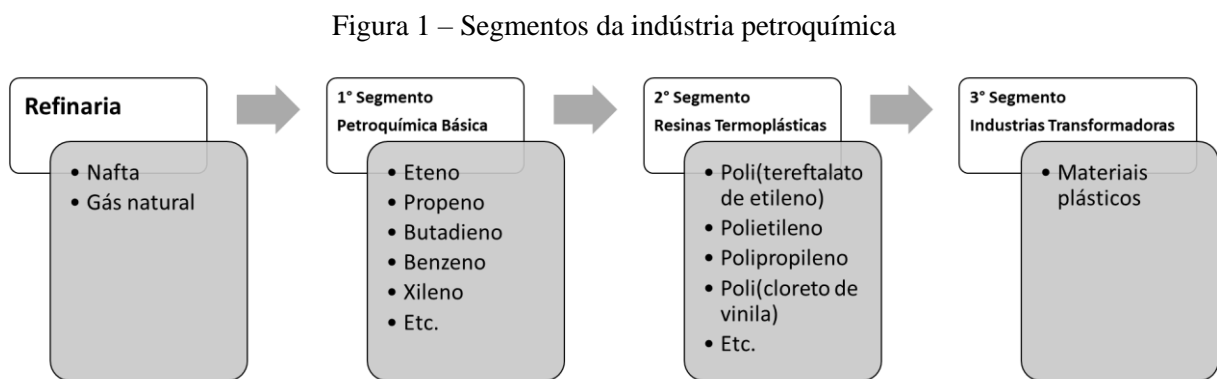
O petróleo é uma matéria-prima de suma importância à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Através dele é produzida gasolina, óleo diesel, combustível de aviação, gás de cozinha, borrachas, lubrificantes, tecidos sintéticos, plásticos, tintas e até mesmo energia elétrica. É formado pela combinação de moléculas de carbono e hidrogênio em níveis variáveis, e por isso é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos. O petróleo é encontrado em profundidades variadas, tanto no subsolo marítimo quanto no terrestre (GAUTO, 2011).

A indústria petroquímica é uma atividade relativamente nova, iniciando-se na década de 50. O acetileno, derivado do carvão, era o produto básico da química orgânica, posição hoje que é ocupada pelo eteno ou etileno. Por possuir uma tripla ligação, altamente reativa, o acetileno era o ponto de partida para a produção dos mais diferentes compostos orgânicos, tais como a acrilonitrila, o acetato de vinila e os primeiros polímeros termoplásticos. O rápido desenvolvimento mundial da indústria do petróleo, na primeira metade do século passado, deu lugar à substituição do acetileno pelo etileno, marcando o início da indústria petroquímica (GOMES, DVORSAK e HEIL, 2005; PERRONE, 2010).

A cadeia petroquímica é dividida em três segmentos. O primeiro segmento, também chamado de primeira geração, é formado por empresas que utilizam principalmente nafta de petróleo e gás natural para produzir produtos petroquímicos básicos: as olefinas (eteno, propeno e butadieno), os aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e etc. Tais produtos são resultantes das correntes petrolíferas (nafta, gás natural, etano, etc.) que passam por processos químicos, tais como craqueamento, reforma a vapor, pirólise, entre outros. As indústrias de primeira geração são comumente chamadas de centrais de matéria-prima (GOMES, DVORSAK e HEIL, 2005).

O segundo segmento é responsável por intermediários (polímeros), decorrentes do processamento dos produtos da primeira geração, tais como: poli(tereftalato de etileno), polietileno, polipropileno, polibutadieno, poli(cloreto de vinila), entre outros. Esses produtos são produzidos na forma sólida, em grânulos (*flakes* ou *pellets*) ou em pó, e são transformados pelas empresas do terceiro segmento para que cheguem ao consumidor final, na forma de recipientes, materiais de embalagens, sacos, filmes e garrafas, tecidos, detergentes, tintas, autopeças, brinquedos e bens de consumo eletrônicos. Além desses três segmentos, existem outros que estão direta ou indiretamente vinculados à produção, como siderúrgicas, empresas metal-mecânicas e aquelas que fornecem algum tipo de produto ou serviço destinado ao abastecimento desta cadeia (CERQUEIRA e HEMAIS, 2001).

Os segmentos da indústria petroquímica estão resumidos no fluxograma da Figura 1.



Fonte: O Autor (2019).

2.2 POLÍMEROS

O principal foco da indústria de segunda geração são os polímeros sintéticos, largamente utilizados como matéria-prima de vestimentas, embalagens, tintas, dentre outras facilidades cotidianas. O primeiro polímero sintético foi desenvolvido por Leo Baekeland e James Swinburne em 1907, uma resina fenol-formaldeído que recebeu o nome de Baquelite (MILES e BRISTON, 1975).

Polímeros são substâncias caracterizadas pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidades constitucionais, os meros) ligados uns aos outros por ligações covalentes. Essa macromolécula possui um conjunto de propriedades que não variam

acentuadamente com a adição ou remoção de uma ou algumas unidades constitucionais de suas cadeias (DE PAOLI, 2008).

Uma macromolécula é uma molécula que apresenta alta massa molar. Essa massa molar elevada, que pode ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica, pode ser resultante da complexidade da molécula ou da existência de unidades constitucionais repetitivas. Durante o processo de polimerização, nem todas as cadeias de polímeros crescem até um mesmo comprimento, resultando em uma distribuição de comprimentos de cadeias ou de massas molares. Portanto, normalmente uma massa molar média é especificada para cada polímero. Essa massa molar média pode ser determinada pela medição de propriedades físicas como viscosidade e pressão osmótica (DE PAOLI, 2008; CALLISTER JR, 2012).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua natureza (naturais ou sintéticos), quanto à fusibilidade (termoplásticos e termofixos), quanto à disposição espacial dos meros (isotático, sindiotático e atático), quanto à estrutura molecular (linear, ramificada, com ligações cruzadas e em rede ou reticulada), quanto à morfologia no estado sólido (amorfo, semicristalino) e quanto ao método de obtenção (por adição e por condensação) (CALLISTER JR, 2012).

Os polímeros termoplásticos amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados. Esses processos podem ser repetidos várias vezes e são totalmente reversíveis, e não ocorrem transformações químicas no meio destes. Apesar disso, se um termoplástico fundido tem a temperatura elevada excessivamente, ocorre uma degradação irreversível. Nos termoplásticos, os átomos e moléculas são unidos de extremidade a extremidade em uma série de longas e únicas cadeias de carbono. Estas cadeias longas de carbono são independentes das outras. Essa estrutura da cadeia principal construída unicamente de átomos de carbono torna os termoplásticos resistentes à degradação ou clivagem hidrolítica das ligações químicas. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeia flexível são termoplásticos. Exemplos comuns de termoplásticos incluem polietileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila) (CALLISTER JR, 2012; AL-SABAGH *et al.*, 2016).

Já os polímeros termofixos são polímeros em rede, e se tornam permanentemente duros durante sua formação e não amolecem com aquecimento subsequente. Esses polímeros em rede possuem ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes e, durante os tratamentos térmicos, essas ligações prendem as cadeias umas às outras para resistir aos movimentos de vibração e de rotação da cadeia em temperaturas elevadas. Portanto, os

materiais não amolecem quando são aquecidos. Uma vez que a cadeia principal de plásticos termofixos é composta de heteroátomos, é possível que eles sejam potencialmente susceptíveis de serem degradados pela clivagem hidrolítica de ligações químicas tais como ligações éster ou ligações amida. Como exemplos de termofixos, têm-se as borrachas vulcanizadas, as resinas epóxi, as resinas fenólicas e algumas resinas poliéster (CALLISTER JR, 2012; AL-SABAGH *et al.*, 2016).

Como principais polímeros obtidos por polimerização por adição têm-se: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), politetrafluoretileno (PTFE), poli(metacrilato de metila) (PMMA), polioximetileno (POM), poliacronitrila (PAN) e poli(acetato de vinila) (PVA). Como principais polímeros obtidos por condensação têm-se: a classe dos poliésteres, sendo o poli(tereftalato de etileno) - PET o mais conhecido, poliamidas, polifenol, policarbonatos, poliuretanas, silicones, entre outros (GAUTO, 2011).

Tem-se ainda os chamados copolímeros, materiais formados por mais de um monômero diferente, com melhores propriedades ou combinações de propriedades que aquelas encontradas nos homopolímeros. Dependendo do processo de polimerização e das frações relativas desses tipos de unidades repetitivas, são possíveis diferentes sequências de arranjos ao longo das cadeias poliméricas. São classificados então como copolímeros aleatórios, alternados, em bloco ou enxertados (CALLISTER JR, 2012).

A segunda geração petroquímica brasileira, especificamente, produz polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), PP, PET, PVC e PS. O grupo de empresas e produtos que correspondem à segunda geração da petroquímica brasileira é bastante superior ao grupo da primeira geração, responsável pelas matérias-primas (GOMES, DVORSAK e HEIL, 2005).

2.2.1 Microplásticos

Microplástico é o termo utilizado para classificar qualquer partícula de plástico com menos de 5 mm. Nos últimos anos, bastante atenção tem sido dada aos microplásticos, devido ao acúmulo no meio ambiente por todo o globo, causando diversos problemas, desde os lugares mais populosos, como a China e a Índia, até as áreas mais remotas como a Antártida. Dentre os diversos estudos que são realizados todos os anos, a maioria se concentra na poluição dos ecossistemas marinhos e de água doce. Os microplásticos podem entrar no mar e no oceano

através de vias terrestres, onde migram com o escoamento da água, canais fluviais e atividades como pesca, navegação e esportes marítimos (HAMID *et al.*, 2018).

A composição dos microplásticos depende da geografia do local, e pode conter PE, PP, PS, PET, PVC, PEAD, PEBD, nylon, poliésteres, entre outros polímeros. São classificados como primários, que são oriundos de plásticos feitos com o único propósito de utilização, ou seja, *pellets* ou microesferas encontradas em produtos de higiene pessoal e itens de lavanderia; e secundários, formados pela quebra de plásticos maiores sob condições ambientais (HAMID *et al.*, 2018).

O acúmulo de microplásticos pode ser causado tanto pela ação do homem, com os rejeitos plásticos dispostos de maneira inapropriada no meio ambiente, rejeitos de esgoto e rejeitos industriais, como pela ação da própria natureza, podendo a natureza influenciar nesse acúmulo de forma mais intensa que a ação do homem. Os principais fatores ambientais que afetam a abundância e a distribuição de microplásticos são: correntes de ondas, ciclones, direções do vento e condições hidrodinâmicas dos rios. Então, quanto mais intensos forem esses fatores ambientais, maior será o acúmulo de microplásticos (HERRERA *et al.*, 2017; BRACH *et al.*, 2018).

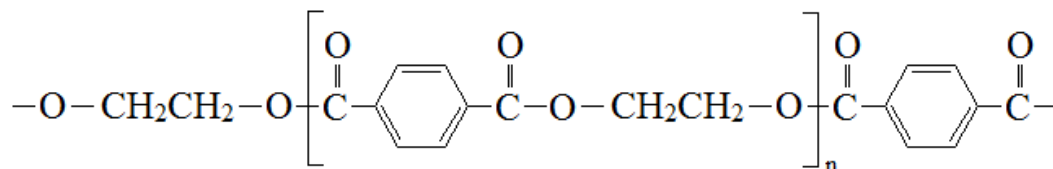
Como, até então, não foram descobertas vias enzimáticas para digerir os microplásticos, os plásticos ingeridos permanecem bio-inertes no sistema do organismo (HAMID *et al.*, 2018). A transferência de produtos químicos perigosos e microplásticos para as cadeias alimentares representa uma grande ameaça para a saúde humana. Muitos estudos sobre a ingestão de microplásticos por uma ampla gama de organismos marinhos relatam que esses organismos são geralmente consumidos diretamente por humanos. O consumo de organismos marinhos infectados pode causar toxicidade direta de plásticos provenientes de produtos químicos perigosos. Produtos químicos tóxicos como o dietil hexil ftalato e outras toxinas podem causar câncer, defeitos congênitos e problemas no sistema imunológico (AUTA, EMENIKE e FAUZIAH, 2017; HAMID *et al.*, 2018).

2.3 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli(tereftalato de etileno) - PET (Figura 2) é um poliéster termoplástico, sendo um dos polímeros mais produzidos e consumidos no mundo, alcançando uma produção de mais de 30,3 milhões de toneladas no ano de 2017. O principal país produtor do PET em 2017 foi a

China com um montante de 30,8 %, seguido pelo resto da Ásia com 21 % (HO *et al.*, 2018; PLASTICS INSIGHT, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Figura 2 – Estrutura química do PET



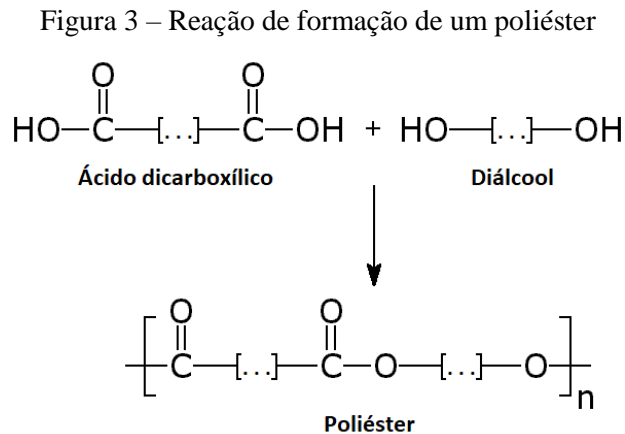
Fonte: O Autor (2019).

O PET é um plástico naturalmente transparente e semi-cristalino, usado amplamente para produtos empregados no nosso dia-a-dia (GUO *et al.*, 2016; PLASTICS INSIGHT, 2018). O PET é solúvel em hexafluor-isopropanol, ácido trifluoracético, triclorofenol, fenol/tetraclorofenol 50:50, fenol/triclorobenzeno 60:40 e insolúvel em água, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e outros (MANO, DIAS e OLIVEIRA, 2004). O termo poliéster é utilizado para descrever uma categoria de materiais que se obtém por meio de uma reação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico (MILES e BRISTON, 1975).

A caracterização como termoplástico confere ao PET a possibilidade de reprocessamento por diversas vezes, pois quando submetido ao aquecimento, o PET amolece e funde, podendo ser novamente moldado sem perdas significativas de suas propriedades. O PET é utilizado principalmente como fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro, filmes biorientados e polímeros para engenharia (ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

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. 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, será formado um polímero de rede espacial, altamente reticulado (MORRISON e BOYD, 2011; SOLOMONS, FRYHLE e JOHNSON, 2018).

A reação de formação de um poliéster é apresentada na Figura 3.

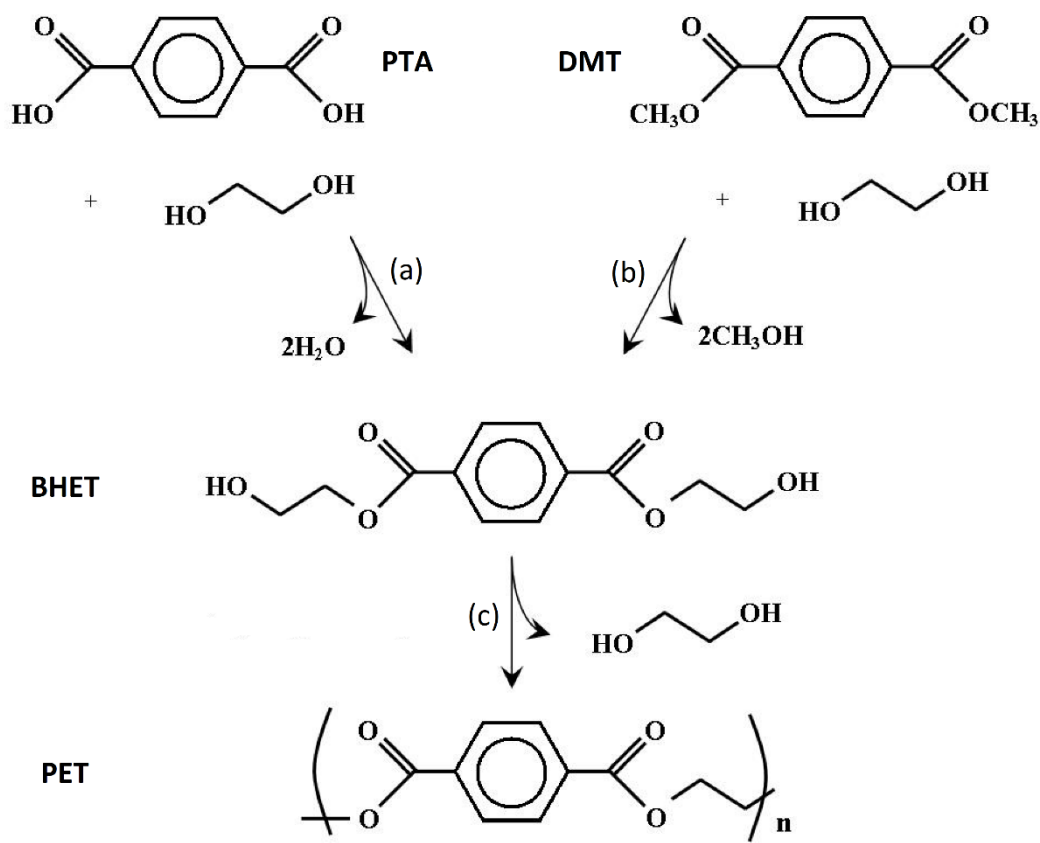


Fonte: O Autor (2019).

Existem duas rotas de obtenção do PET: através da esterificação do ácido tereftálico (PTA) com o etilenoglicol (EG), produzindo tereftalato de bis-hidroxietila (BHET); e outra que utiliza o dimetil tereftalato (DMT) (resultado da condensação de ácido tereftálico com metanol) em substituição ao PTA (transesterificação). O processo de transesterificação foi muito utilizado nos primeiros anos de produção de PET, devido à fácil purificação do DMT por destilação. No entanto, a maioria dos processos para a produção de PET passou a utilizar PTA como a matéria-prima, quando PTA altamente purificado foi obtido pela primeira vez em escala industrial por recristalização no final dos anos 1960 (GOMES, DVORSAK e HEIL, 2005; PARK e KIM, 2014).

A Figura 4 apresenta as reações de síntese do PET.

Figura 4 – Reações de síntese do PET



(a) esterificação; (b) transesterificação; (c) reação de condensação

Fonte: Webb *et al.* (2013).

O PTA é um pó branco, insolúvel em água (10 mg/L a 10 °C), clorofórmio, éteres e ácido acético, que sublima acima de 300 °C. Possui fórmula molecular de $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, massa molar de 166 g/mol e é produzido pela oxidação do para-xileno, derivado do petróleo. A rota que utiliza o DMT para produção do PET é pouco eficaz e antiga. Assim, a imposição por derivados do petróleo para produção de PTA, que é quase totalmente destinado à produção de PET, tem crescido significativamente (MANO, DIAS e OLIVEIRA, 2004; GOMES, DVORSAK e HEIL, 2005; PARK e KIM, 2014).

O grande sucesso do PET é devido a sua relação entre as propriedades térmicas e mecânicas, e o custo de produção, além de possuir excelentes propriedades físicas e químicas, pois possui boa resistência à tração e ao impacto, e baixa absorção de água (Tabela 1). Além disso, o PET possui resistência química, leveza, boa processabilidade, capacidade de tingimento e estabilidade térmica. O PET é inerte e dúctil, possui brilho e transparência, propriedades de barreira a gases, atoxicidade, capacidade de acondicionar grandes volumes e garante um

fechamento que assegura total higiene e preservação do produto evitando desperdícios. Sendo assim, o PET é amplamente utilizado em fibras, recipientes para alimentos, resinas para engenharia e, especialmente, em garrafas de refrigerantes, que representam mais de 60 % do consumo total. Além disso, o PET é 100 % reciclável, sendo uma alternativa moderna e sintonizada com os anseios do consumidor e com seus aspectos de proteção ao meio ambiente (AWAJA e PAVEL, 2005; GEORGE e KURIAN, 2014; GUO *et al.*, 2016; HO *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do PET

Propriedade	Método de teste	Valor
Massa molar (da unidade de repetição)	---	192 g/mol
Massa específica	---	1,41 g/cm ³
Temperatura de transição vítrea	DSC	69-115 °C
Temperatura de fusão	DSC	265 °C
Entalpia de fusão	DSC	166 J/g
Força de ruptura	Tênsil	50 MPa
Resistência à tração (módulo de Young)	---	1700 MPa
Resistência ao impacto	ASTM D256-86	90 J/m
Absorção de água (depois de 24 h)	---	0,5 %

Fonte: AWAJA e PAVEL (2005).

De acordo com Callister Jr. (2012), este polímero foi desenvolvido pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941. Nos anos seguintes, intensas pesquisas levaram à produção em larga escala do poliéster, relacionadas principalmente às aplicações têxteis. Desta forma, o poliéster foi se tornando um excelente substituto para o algodão, sendo uma alternativa viável para essas fibras até os dias atuais.

O surgimento das primeiras embalagens de PET no mundo foi no início da década de 1970 (ABIPET, 2010). No Brasil, o PET foi empregado primeiramente na indústria têxtil em 1988, e a partir de 1993 passou a ser utilizado no mercado de embalagens (PIVA e WIEBECK, 2004).

Em 2015, 20,6 mil toneladas de resina de PET foram utilizadas globalmente, sendo 26,4 % para fabricação de garrafas para bebidas carbonatadas; 26 % para fabricação de garrafas de água; 18,4 % para garrafas de outras bebidas; 13,9 % para chapas e filmes; 9,3 % para embalagens de alimentos; e 6% para demais embalagens (PLASTICS INSIGHT, 2016).

Mesmo existindo no mercado diversos tipos de PET contendo pequenas concentrações de co-monômeros, destinados às mais diversas aplicações, o PET é classificado como um homopolímero, que é um polímero proveniente de uma única unidade repetitiva monomérica.

Um exemplo de co-monômero utilizado no PET é o dietileno glicol (DEG), cuja concentração da ordem de 1 a 3 % em massa, controla o grau de estabilidade do PET e melhora as propriedades de barreira ao dióxido de carbono, no caso de garrafas de embalagem de bebidas carbonatadas. Tal concentração é baixa o suficiente para não classificar o PET como copolímero (DE PAOLI, 2008).

De suas principais aplicações, como foi mencionado, o PET é classificado principalmente como grau fibra ou grau garrafa. Estes graus diferem em massas molares, viscosidades intrínsecas, grau de cristalinidade e aparências óticas. O PET grau fibra tem uma massa molar média de 15.000 a 20.000 g/mol e uma viscosidade intrínseca de 0,40 a 0,70 dL/g. A massa molar média do PET grau garrafa varia de 24.000 a 36.000 g/mol e a viscosidade intrínseca de 0,70 a 0,85 dL/g (AWAJA e PAVEL, 2005; BARTOLOME *et al.*, 2012).

Existe também o PETG, que é uma versão modificada da resina de PET, com acréscimo de glicol em sua composição no processo de polimerização. O PETG é mais claro, menos frágil e mais fácil de usar do que o material básico de PET. O glicol adicionado ao PET evita que ele cristalize e quebre. É amplamente utilizado para fabricar garrafas para água, e outros produtos plásticos utilizados no dia-a-dia. Além disso, PETG é altamente resistente e selável e pode ser facilmente esterilizado (PLASTICS INSIGHT, 2018).

O crescimento da produção deste polímero nas últimas décadas tem como consequência o alto índice de descarte do mesmo, especialmente em locais inapropriados, aumentando sua participação na composição do resíduo sólido urbano (RSU), gerando diversos problemas ambientais devido à difícil degradação em aterros sanitários e a impossibilidade de sua compostagem (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009; HO *et al.*, 2018). O PET é atualmente responsável por 8 % em peso e 12 % em volume do RSU mundial (GEORGE e KURIAN, 2014). Na Europa e na América, o aumento do consumo de PET é atribuído principalmente às garrafas, enquanto que na Ásia, o PET é largamente utilizado na produção de fibras (BARTOLOME *et al.*, 2012).

O grande volume de PET descartado diariamente gera não só poluição visual pela disposição inadequada nas ruas, como também sérios problemas de inundações pelo entupimento de galerias pluviais, causado pelo arraste desse material pela chuva, além de reduzir a vida útil de aterros sanitários. Além disso, o descarte inapropriado de embalagens plásticas prejudica a renda de cooperativas de recicladores (DI SOUZA, TORRES e RUVOLO-FILHO, 2008; ABIPET, 2010). Por outro lado, o PET também é considerado um dos materiais mais fáceis de reciclar, sendo o plástico com maior taxa de reciclagem, além de ser o material

com segundo maior valor agregado ao seu rejeito, perdendo apenas para o alumínio (BARTOLOME *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2019). Por ser um termoplástico e um polímero de condensação, o PET pode ser submetido à reciclagem mecânica ou química (ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

2.4 RECICLAGEM DO PET

Os polímeros em geral são atóxicos e, portanto, não causam danos ao corpo humano e nem perigo direto ao meio-ambiente. Entretanto, devido ao grande volume de descarte e ao fato de grande parte desses polímeros não serem degradáveis em condições ambientais normais, nem por micro-organismos, muitos plásticos são considerados nocivos ao meio ambiente (AWAJA e PAVEL, 2005; DE PAOLI, 2008; BARTOLOME *et al.*, 2012).

Diante dessa preocupação ambiental, somada a fatores econômicos (preço do petróleo e consequentemente o preço dos monômeros precursores da produção de polímeros), a reciclagem sistemática desses polímeros tem se tornado a melhor alternativa para solucionar estas questões (DI SOUZA, TORRES e RUVOLO-FILHO, 2008; ZHANG *et al.*, 2013; HO *et al.*, 2018).

É comprovado que produtos fabricados a partir de plásticos reciclados resultam em até 60 % de economia de capital em relação ao material sintetizado a partir da resina virgem. Entretanto, nem todo polímero apresenta as vantagens dos processos de reciclagem, que têm sido impulsionados nos últimos anos devido à conscientização ambiental da sociedade e considerações econômicas por parte da indústria (BARTOLOME *et al.*, 2012).

A reciclagem do PET colabora para a preservação ambiental, alcançando plenamente os três pilares do desenvolvimento sustentável: benefícios sociais, econômicos e ambientais. A reciclagem das embalagens de PET pós-consumo criou, em menos de 20 anos, todo um setor industrial baseado em regras determinadas pelo próprio mercado, as quais seguem o modelo da oferta e da procura. Desta forma, ao criar e desenvolver diversas aplicações para a matéria-prima resultante do processo de reciclagem, a indústria do PET determinou uma forte demanda pela sucata (ABIPET, 2010).

A indústria recicladora do PET no Brasil é economicamente viável, sustentável e funcional e a diversidade de usos permite que o valor pago pela sucata seja bastante atrativo

durante todo o ano. Para corroborar, o setor de reciclagem responde com cerca de um terço (1/3) do faturamento de toda a indústria brasileira do PET. Além disso, contribui com a geração de empregos, renda e todos os demais benefícios de uma indústria consolidada. Novos investimentos vêm sendo implantados nestas indústrias, resultado de um crescimento anual constante (em média, superior a 11% desde 2000). Esta evolução tem sido impulsionada, também, pela criação de novas aplicações para o PET reciclado (ABIPET, 2010).

A produção e uso das garrafas recicladas já trazem diversos benefícios ambientais. Sua reciclagem potencializa esses benefícios, pois a matéria-prima reciclada substitui material virgem em muitos outros produtos, nos segmentos mais diferentes, como construção civil, tintas, indústria automotiva e de transportes, pisos, etc. Não bastasse o reaproveitamento de centenas de milhares de toneladas de embalagens que seriam indevidamente destinadas, a reciclagem de PET economiza recursos naturais, água e energia. E para que tudo isso ocorra, cada membro da sociedade pode colaborar diretamente, bastando apenas que os resíduos plásticos sejam destinados adequadamente em locais que realizem atividade de reciclagem (ABIPET, 2010).

De acordo com Zaparolli (2008), a reciclagem da embalagem de PET, segundo uma avaliação de ciclo de vida realizada pelo Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), em comparação com a garrafa de material virgem, implica na economia de 97 % de energia e 86 % de água, redução de 53 % nos resíduos industriais e diminuição de 98 % nas emissões de gás carbônico, 96 % de óxido de nitrogênio e 92 % de monóxido de carbono.

Dados do 10º Censo da reciclagem do PET no Brasil apontaram que, em 2015, o Brasil consumiu 537.250 toneladas de resina PET para fabricação de embalagens, e reciclou cerca de 51 % dessas embalagens. Este cenário mantém o Brasil numa importante posição no cenário mundial (que reciclou 52 % do PET no mesmo período), estando atrás de países da Ásia, como a China (que reciclou 82 % do PET), e bem à frente dos Estados Unidos (que reciclou 30 % do PET) (ABIPET, 2016; BEROE, 2017).

Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é a produção de fibras de poliéster para indústria têxtil (multifilamento), onde é aplicada na fabricação de fios de costura, forrações, tapetes e carpetes, mantas de TNT (tecido não tecido), entre outras. Outra utilização muito frequente é na fabricação de cordas e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento). Outra parte é destinada à produção de filmes e chapas para boxes de banheiro, termo-formadores, placas de trânsito e sinalização em geral. Também é crescente o uso das embalagens pós-consumo recicladas na fabricação de novas garrafas para produtos não

alimentícios. As aplicações mais recentes estão na extrusão de tubos para esgotamento predial, cabos de vassouras e na injeção para fabricação de torneiras (CEMPRE, 2011).

É possível ainda utilizar os flocos da garrafa na fabricação de resinas alquídicas (que substituem uma parte do anidrido ftálico, um derivado de petróleo, no setor de tintas e vernizes), usadas na produção de tintas e também resinas insaturadas, para produção de adesivos e resinas poliéster. A aplicação da resina proporciona uma maior resistência da película dos esmaltes e vernizes, sendo esta inovação empregada pela empresa Tintas Iquine (ZAPAROLLI, 2008; CEMPRE, 2011).

Ainda de acordo com Zaparolli (2008), diversas outras indústrias incorporaram a resina PET reciclada ao seu processo, de forma a contribuir com o meio ambiente. A indústria pioneira no uso desta resina no setor foi a BASF. As garrafas, após coleta, são previamente processadas por uma recicladora e, além da melhoria no desempenho do produto final, tem como vantagem uma redução de custo e do consumo de matérias-primas não renováveis e a diminuição em 40 % da quantidade de água de reação utilizada na produção de resinas. A empresa Coral também usa a resina PET reciclada na composição de seus produtos.

O mais recente potencial de consumo da resina PET reciclada tem sido para a produção de embalagens que entram em contato com alimentos e bebidas. Esta aplicação foi autorizada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) a partir de 2007, atendendo a um regulamento do Mercosul (ANVISA, 2008). Desde então, empresas recicladoras têm buscado a homologação das técnicas de seus processos para obter autorização do órgão regulador de comercializar a resina reciclada grau alimentício.

A reciclagem de polímeros é classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. Além dessas classificações, há a chamada ordem zero, que está relacionada ao uso direto do material pós-consumo (BARTOLOME *et al.*, 2012). A reciclagem primária ocorre na própria linha de produção da indústria, e se refere à conversão de resíduos poliméricos industriais (a sucata) em outros produtos com características semelhantes àqueles dos produtos originais produzidos com os polímeros virgens, como por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento. O processo de reciclagem primária continua sendo o mais utilizado nas indústrias, por ser de simples execução e baixo custo (KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOUTIS e ACHILIAS, 2002; ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009; BARTOLOME *et al.*, 2012).

A reciclagem secundária (ou mecânica) utiliza resíduos sólidos urbanos e, através de um processo ou de uma combinação de processos, transforma resíduos poliméricos em produtos semelhantes aqueles obtidos com o polímero virgem, ou seja, diferentemente da reciclagem primária que é pós-industrial, essa é uma reciclagem pós-consumo. Como exemplo de reciclagem secundária tem-se a utilização de embalagens de polipropileno (PP) para obtenção de sacos de lixo, a reciclagem de PET para produção de carpetes e mais recentemente, segundo autorização da ANVISA, a utilização de resíduos diversos para a fabricação de embalagens que entrarão em contato com produtos alimentícios (KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOUTIS e ACHILIAS, 2002; ABDELAAL, SOBAHI e MAKKI, 2008; ANVISA, 2008; BARTOLOME *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2019). A reciclagem primária é a técnica de reciclagem de PET mais antiga, enquanto que a secundária começou a ser utilizada a partir de 1970 (BARTOLOME *et al.*, 2012).

A reciclagem mecânica do PET envolve uma série de tratamentos e operações: separação de PET de outros plásticos, lavagem para remover sujeiras e outros contaminantes (umidade, ácidos, rótulos e adesivos, cores, interação com metais, acetaldeídos, etc.), moagem e esmagamento para reduzir o tamanho de partícula de PET, extrusão por calor, peletização e reprocessamento em novos produtos à base de PET. Além de ser de baixo custo e de simples aplicação, a reciclagem mecânica do PET utiliza equipamentos estabelecidos, é flexível em termos de volume de matéria-prima e tem baixo impacto ambiental. Apesar disso, reciclar mecanicamente amostras complexas de PET ou amostras contaminadas é bastante difícil (SCHEIRS, 1998; AGUADO e SERRANO, 1999; PARK e KIM, 2014).

Atualmente existem algumas tecnologias específicas de reciclagem mecânica dependendo da aplicação. Quando o PET é reciclado para entrar em contato com alimentos, existem três processos diferentes, que envolvem etapas de limpeza e processamento: *Superclean*TM, onde o PET pós-consumo é submetido a uma etapa de lavagem rigorosa com produtos químicos em temperaturas de aproximadamente 260 °C, sob pressão, a fim de remover contaminantes, e depois o material é mantido sob vácuo e é filtrado; *flake-to-resin*, que consiste numa mistura da produção de PET virgem e reciclado, combinando alto vácuo (100 Pa), altas temperaturas (acima de 270 °C) e tempo reacional de aproximadamente 60 min, com uma descontaminação feita pela técnica *superclean*TM em apenas uma etapa; *bottle-to-bottle*, etapa adicional no processo de reciclagem mecânica, onde o plástico passa por um reator de policondensação a 270 °C por 15 h em atmosfera inerte ou vácuo, onde há a eliminação de contaminantes (CRUZ *et al.*, 2011)

Além de tudo isso, a principal desvantagem da reciclagem mecânica é a redução da massa molar ou viscosidade intrínseca, por degradação térmica e hidrolítica. Ambos os campos, acadêmico e industrial, exploram métodos para manter a massa molar ou viscosidade intrínseca durante o processo de reciclagem mecânica do PET pós-consumo (PARK e KIM, 2014).

A reciclagem terciária (também conhecida como reciclagem química) ocorre através de processos de solvólise (hidrólise, alcoólise, glicólise, aminólise, amonólise) ou por métodos térmicos (gaseificação, hidrogenação, pirólise a baixas e altas temperaturas) ou ainda por métodos termo-catalíticos (pirólise com utilização de catalisadores seletivos), e conduz a uma total despolimerização para obtenção de monômeros, ou uma despolimerização parcial, obtendo oligômeros e outros compostos. Polímeros como o PET, que apresentam heteroátomos em sua cadeia principal, são mais susceptíveis a esse tipo de reciclagem. A escolha do agente da solvólise irá depender da natureza do polímero base (KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOUTIS e ACHILIAS, 2002; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; BARTOLOME *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016; RAGAERT, DELVA e GEEM, 2017).

A reciclagem química do PET iniciou-se na década de 50, quase em paralelo com a sua fabricação em escala comercial. Inicialmente, a reciclagem química era aplicada nos resíduos de produção do PET. Nas últimas décadas, essa tecnologia vem se difundindo bastante passando a ser utilizada no PET pós-consumo, atraindo cada vez mais atenção (PASZUN e SPYCHAJ, 1997; WANG *et al.*, 2019).

A reciclagem quaternária (ou energética) refere-se à recuperação do conteúdo energético do polímero e é aplicada quando o reuso do resíduo polimérico não é prático ou economicamente viável. Um destes métodos é a incineração dos resíduos de PET (executada a temperaturas entre 350 e 1550 °C em intervalos de tempo de 0,5 a 18,5 h) com o calor liberado da combustão (recuperação direta de energia), que é de cerca de 50 MJ/kg. Outro método, a pirólise de resíduos de PET (executada a temperaturas entre 200 e 900 °C por 0,5 h), é aplicado para produzir um substituto do carvão (carbonização) ou compostos aromáticos e alifáticos como uma alternativa para os combustíveis fósseis (recuperação indireta de energia), sendo estas as formas mais eficazes de reduzir o volume de materiais orgânicos. Apesar de polímeros serem fontes de energia de alto rendimento, este método tem sido amplamente discutido devido ao risco à saúde causado pelas substâncias tóxicas liberadas no ar, como as dioxinas (KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOUTIS e ACHILIAS, 2002; SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; BARTOLOME *et al.*, 2012; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

De acordo com Karayannidis, Chatziavgoutis e Achilias (2002), das técnicas de reciclagem discutidas, a única aceitável de acordo com os princípios do desenvolvimento sustentável é a reciclagem química. Apesar de não ser a mais simples de ser executada devido à necessidade de muitas reações requererem condições severas como longo tempo reacional, altas temperaturas e pressões, conduz à formação das matérias-primas (monômeros) a partir dos quais os polímeros são produzidos (ABDELAAL, SOBAHI e MAKKI, 2008; ZHANG *et al.*, 2013; RAGAERT, DELVA e GEEM, 2017). Quando a reciclagem química do PET ocorre por meio da hidrólise, os produtos obtidos são o ácido tereftálico (PTA) e o etilenoglicol (EG) (SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010; ZHANG *et al.*, 2013; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

Mediante processos de purificação, os monômeros provenientes da reciclagem química podem tornar-se semelhantes àqueles produzidos pela indústria petroquímica. Logo, tem-se a importância da utilização destes reagentes em novos processos de polimerização para obtenção de polímeros semelhantes aos que seriam obtidos a partir do petróleo (ZANIN e MANCINI, 2009).

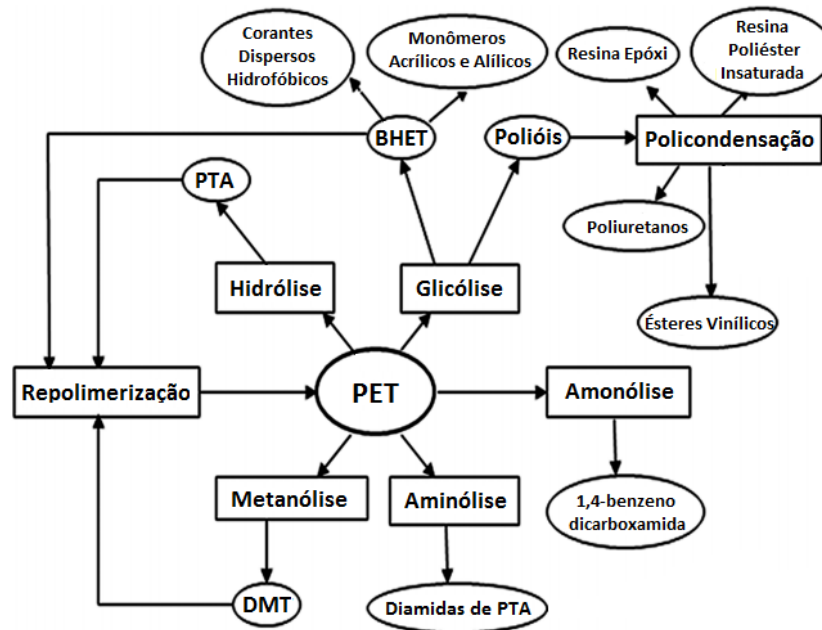
2.5 RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

Vários estudos sobre o processo de despolimerização do PET têm sido realizados, analisando a influência de diversas variáveis como temperatura, pressão, meio reacional, agitação e presença de catalisadores, visto que problemas como a penetração de reagentes químicos no interior da matriz polimérica devido a sua resistência a tais reagentes, e a difícil solubilização dos resíduos de plástico comprometem o rendimento da reação. Os catalisadores utilizados nas reações podem ser de origem básica, ácida ou neutra (MANCINI e ZANIN, 2002; CURTI e RUVOLO-FILHO, 2006; DI SOUZA, TORRES e RUVOLO-FILHO, 2008; SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010; VANINI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; GEORGE e KURIAN, 2014; ZHANG, 2014; RAGAERT, DELVA e GEEM, 2017).

Dependendo do processo utilizado para despolimerizar o PET, diversos produtos podem ser obtidos, como: ácido tereftálico (PTA), tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), dimetil tereftalato (DMT) e diamidas de PTA (GEORGE e KURIAN, 2014).

A Figura 5 mostra uma síntese dos diferentes métodos de despolimerização do PET e os produtos de alto valor agregado, derivados dessas reações.

Figura 5 – Fluxograma de reciclagem química do PET



Fonte: GEORGE e KURIAN (2014).

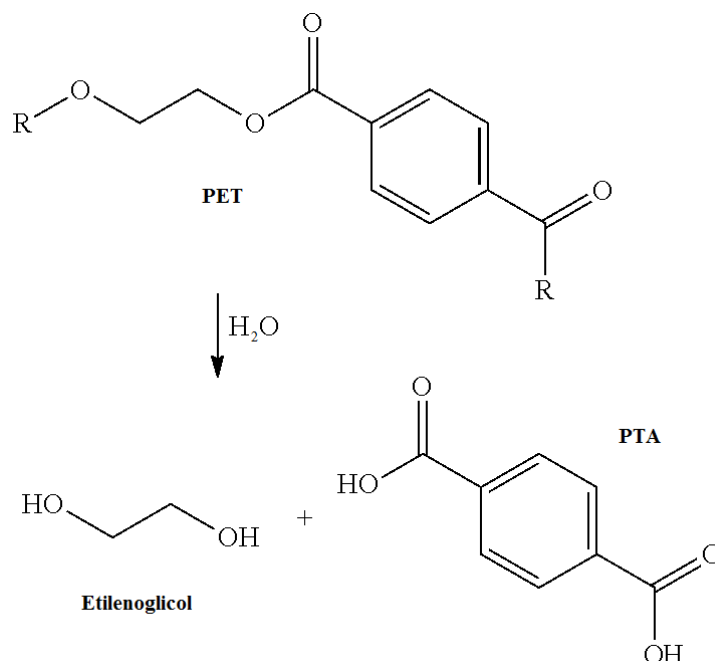
2.5.1 Hidrólise do PET

A hidrólise do PET pode ser neutra, ácida ou alcalina, e consiste na despolimerização total do PET, produzindo ácido tereftálico (PTA) e etilenoglicol (EG). Geralmente, a aplicação principal dos produtos de reação obtidos após a despolimerização é a síntese de novas resinas de PET virgem (GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016; WANG *et al.*, 2019).

A hidrólise do PET é realizada industrialmente em temperaturas elevadas, acima da temperatura de fusão cristalina do polímero ($> 265\text{ }^{\circ}\text{C}$), para que seja um processo viável do ponto de vista cinético e econômico. Alguns catalisadores são utilizados, sendo o principal o acetato de zinco (WAN, KAO e CHENG, 2001).

A Figura 6 mostra a reação de hidrólise do PET.

Figura 6 – Reação de hidrólise do PET



Fonte: O Autor (2019).

Dentre os processos de hidrólise do PET, catalisados por ácidos, bases ou catalisadores neutros, destacam-se aqueles ocorridos em meio alcalino, onde a ausência de íons hidrogênio para desestabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleofílico, normalmente um hidróxido (OH^-), ao invés da água, e o cátion da base, mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela autoionização da água, desloca a reação para formação dos produtos (MANCINI e ZANIN, 2002).

A estrutura e o tamanho do PET a ser despolimerizado devem ser bem definidos, pois, abaixo da faixa do ponto de fusão do PET (entre 255 e 265 °C), a hidrólise é uma reação heterogênea, ocorrendo na interface sólido-líquido, levando-se em consideração a redução do tamanho das partículas de PET ao longo do processo (CURTI e RUVOLO-FILHO, 2006). Assim, quanto menor o tamanho da partícula, maior será o rendimento e, portanto, partículas de PET em formato de *flakes* apresentam maior rendimento que partículas em formato de *pellets* (DI SOUZA, TORRES e RUVOLO-FILHO, 2008).

A hidrólise neutra do PET é geralmente conduzida com excesso de água a temperaturas elevadas (entre 115 e 420 °C) e pressões elevadas (entre 1 e 48 MPa), além de tempos de reação de até 7 horas. Por outro lado, a hidrólise ácida do PET é geralmente conduzida com excesso de ácido (ácido sulfúrico ou nítrico) em temperatura ambiente e pressão atmosférica, com tempos de reação entre 6 e 360 minutos. Já a hidrólise alcalina tem a vantagem econômica de

utilizar NaOH e KOH (reagentes de baixo custo) para reagir com o PET hidroliticamente, sem equipamento à alta pressão. A hidrólise alcalina também pode converter o etilenoglicol em CO₂ e ácido oxálico, o que agrega valor e torna o processo economicamente viável, porque o ácido oxálico é mais valioso do que o etilenoglicol. Além disso, o produto final é incolor mesmo quando se utiliza matéria-prima de garrafa de PET verde, o que implica que este processo oxida eficazmente o corante verde presente no PET (PARK e KIM, 2014; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

O alto custo do processo de hidrólise é associado à purificação do PTA. Um processo industrial de hidrólise de PET com até 40 % m/m de impurezas é o UnPET™, nos EUA, ou RECOPE™, na França. Nele, a despolimerização do PET é realizada em solução aquosa de NaOH e a mistura dos produtos é aquecida até 340 °C para evaporar o etilenoglicol, que é recuperado por destilação. O PTA é isolado e purificado à pressão ambiente e 100 °C (SPYCHAJ, 2002).

2.5.1.1 Hidrólise alcalina do PET

Dentre os processos de hidrólise alcalina do PET conhecidos, um dos mais comuns é o que utiliza solução aquosa de hidróxido de sódio como solvente da reação. Em temperaturas entre 70 e 150 °C, pressão atmosférica e tempos reacionais entre 6 minutos e 70 horas, o polímero é decomposto em EG e um sal dissódico, solúvel em água, que é convertido posteriormente em PTA a partir da acidificação com ácido sulfúrico (VANINI *et al.*, 2013; FONSECA, ALMEIDA e VINHAS, 2014; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016). A esterificação do PTA com etilenoglicol a uma temperatura entre 240 °C e 260 °C e uma pressão compreendida entre 300 e 500 kPa é uma das principais maneiras industriais de síntese de resina de PET, ou seja, tal processo contribui para a conservação do meio ambiente e para a redução da utilização de produtos petroquímicos crus (AWAJA e PAVEL, 2005; BARTOLOME *et al.*, 2012).

Mancini e Zanin (2002) estudaram a despolimerização do PET em diferentes meios: em água pura e em soluções aquosas de ácido acético 7,5 mol/L, ácido sulfúrico, acetato de sódio e hidróxido de sódio. As reações para obtenção do ácido tereftálico foram realizadas a 100 °C e em pressão atmosférica. Foram ainda quantificadas diferenças relativas à influência do tamanho da partícula na velocidade da reação. Como resultado, os autores observaram que a

água pura e soluções de ácido acético e acetato de sódio praticamente não degradaram o PET em 120 horas de reação, enquanto que a solução de ácido sulfúrico permitiu 80% de despolimerização no mesmo período. A reação com solução de hidróxido de sódio foi considerada melhor, pois apresentou os maiores rendimentos e os menores tempos de reação, despolimerizando 95 % do PET de granulometria maior (entre 2 e 1,19 mm) em 7 horas e 98 % do PET de granulometria menor (inferior a 1,19 mm) em 5 horas.

Karayannidis, Chatziavgoutis e Achilias (2002) estudaram a despolimerização do PET em solução aquosa utilizando NaOH e em solução não aquosa utilizando uma mistura de KOH e 2-metoxietanol (metilcelosolve). As reações em solução aquosa foram realizadas a 120, 150 e 200 °C, com duração de 1, 3, 4, 5 ou 7 horas e solução 1,125 mol/L de NaOH. O melhor resultado obtido pelos autores, 97,9 % de rendimento de PTA, foi com a reação a 200 °C e 1 h de duração, seguido pela reação a 150 °C e 7 h, com 84 % de rendimento. As reações em solução não aquosa foram realizadas em 120 °C e 2,5 h, com concentrações de KOH variando em 3, 4, 5, 6, 7 e 9 mol/L. O melhor resultado, 82,1 % de rendimento de PTA, foi obtido com solução 9 mol/L de KOH, seguido pela reação utilizando solução 7 mol/L de KOH, com 70,3 % de rendimento.

Foram realizados estudos em que a reação de despolimerização ocorreu com soluções de NaOH em etilenoglicol 1,1 mol/L. A cinética da reação foi desenvolvida abaixo da temperatura de fusão do PET, tratando-se de um processo heterogêneo que ocorre na superfície do PET e que depende da velocidade de agitação em que é realizada a reação (SOARES, 2002). Os autores também mostraram que a reação ocorre de forma mais rápida em amostras de polímero saturadas com água, ou seja, a água age como catalisador da reação.

Ruvolo-Filho e Curti (2006) também avaliaram a reciclagem química do PET pós-consumo utilizando solução de hidróxido de sódio em etilenoglicol. Os autores verificaram a influência da velocidade de agitação do meio reacional sobre o rendimento da reação e estudaram a cinética de despolimerização considerando a reação heterogênea. Foi deduzida uma equação cinética que descreveu os resultados experimentais, e estes apontaram que o meio alcalino usado foi bastante eficiente, pois em apenas 6 min, a 1360 rpm e 170 °C, foi possível obter 100 % de tereftalato dissódico, precursor do ácido tereftálico.

Di Souza, Torres e Ruvolo-Filho (2008) avaliaram o efeito de tensoativos e da concentração da solução sobre o rendimento da despolimerização do PET pós-consumo, quantitativamente, via gravimetria e análise térmica. A reação foi realizada em solução aquosa 7,5 mol/L de hidróxido de sódio nas condições de 100 °C e 1 atm. Os resultados mostraram que

o excesso de solução alcalina aumenta a velocidade de reação, duplicando o rendimento em reações com partículas de tamanhos maiores. E ainda, os tensoativos testados, dodecil sulfato de sódio (DDS) e Tweens, foram eficientes na catálise das reações equimolares com partículas grosseiras, porém não afetaram as reações com solução alcalina em excesso.

Issam, Sufia Hena e Nurul Khizrien (2012) estudaram a obtenção de um novo poli(éster-uretano) insaturado baseado em ácido tereftálico oriundo da despolimerização de PET pós-consumo. A reação de despolimerização foi executada com *flakes* de PET, *pellets* de NaOH e etilenoglicol na proporção de 1:2:1,5 a 190 - 200 °C por 20 minutos. Após a reação de despolimerização, os autores sintetizaram o 4,4-di(2,3-butenhidroxil) tereftalato reagindo o PTA resultante do PET com cis-2-buteno-1,4-diol. Então, através da reação do 4,4-di(2,3-butenohidroxil) tereftalato com o 4,4-metilenodifenildiisocianato, os autores obtiveram o poli(éster-uretano) insaturado. Os autores confirmaram as estruturas químicas dos polímeros obtidos empregando as técnicas de FTIR e ¹H RMN.

Fonseca, Almeida e Vinhas (2014) estudaram a hidrólise alcalina do PET utilizando soluções de NaOH 5,18, 8 e 10,82 mol/L em reações de 3, 5, 7 e 9 horas. Executando a reação numa temperatura de 70 °C obtiveram rendimentos de produção de PTA próximos a 100 %. O PTA obtido foi caracterizado através das técnicas de FTIR e ¹H RMN para confirmar sua estrutura.

Zanela, Muniz e Almeida (2018) estudaram a hidrólise alcalina do PET utilizando solução 10,82 mol/L de NaOH em uma reação de nove horas a 90 °C. Os autores obtiveram um rendimento de 97 % de PTA, e utilizaram as técnicas de ¹H RMN, FTIR e MEV para caracterização de sua estrutura.

Existem ainda as reações de despolimerização com o auxílio de catalisadores. Com a utilização de um catalisador adequado, a reação passa a ter uma velocidade maior pela diminuição da energia de ativação da reação. Aden *et al.* (1987) apud Zeck (2004) relataram que os catalisadores mais usados na despolimerização de PET são os acetatos de zinco (1 h - 90 % conversão), de manganês (2 h - 90 % conversão), de cobalto (3 h - 80 % conversão) e de chumbo (3,5 h - 75 % conversão). Os produtos obtidos podem ser empregados na síntese do próprio PET, além de outros compostos como poliuretanos e poliésteres insaturados.

Abdelaal, Sobahi e Makki (2008) analisaram a reação com os catalisadores sulfato de zinco (ZnSO₄), acetato de cálcio (Ca(ACO)₂) e cloreto de tetraetilamônio (TEAC), sendo este último o mais eficiente, alcançando um rendimento de 45,67 % em 120 h, frente a valores

inferiores a 30 % com os demais catalisadores. Spaseska e Civkaroska (2010) estudaram o catalisador brometo de trióxido de metil-amônio (TOMAB) que, em concentração mais elevada, permitiu uma diminuição da temperatura da reação de 120 °C para 80 °C. Vanini *et al.* (2013) analisaram a influência de um catalisador catiônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), que, numa proporção de volume de 4:1 da mistura NaOH/CTAB, reduziu o tempo de reação em 4 horas.

2.5.1.2 Hidrólise ácida do PET

Em 1976, Brown e O'Brien geraram uma patente do seu processo de obtenção de PTA e etilenoglicol pela hidrólise ácida de poliésteres. Na patente, os autores sugeriram o mecanismo de reação de ataque do ácido sulfúrico e utilizaram diferentes soluções de diferentes concentrações do ácido para testar a despolimerização dos poliésteres. Um rendimento de 80 a 83 % de PTA (com pureza de mais de 99 %) foi alcançado utilizando ácido sulfúrico com concentração superior a 87 %, em temperaturas entre 85 e 90 °C, e tempo reacional de 3 a 5 minutos.

Pusztaszeri (1982) também gerou uma patente com um processo semelhante, utilizando diversos tipos de rejeitos de PET. Nos exemplos descritos, obteve rendimentos de PTA (pureza superior a 99 %) entre 70 e 85 %, utilizando ácido sulfúrico concentrado (entre 95 e 97 %) em um tempo reacional de 2 a 5 minutos e temperatura ambiente de 25 °C.

Yoshioka, Sato e Okuwaki (1994) realizaram diversas reações com concentrações diferentes de ácido sulfúrico e alcançaram 100 % de rendimento utilizando solução 7 mol/L, em uma reação de 5 horas a 150 °C. Os autores utilizaram 0,2 g de PET e 30 mL do ácido. Após o término das reações, eles utilizaram solução 5 mol/L de amônia para remover o PTA do PET não hidrolisado.

Um estudo cinético foi realizado para avaliar a despolimerização do PET com ácido nítrico em diversos cenários, considerando a reação como heterogênea. Primeiro, os autores avaliaram o efeito da concentração do ácido nítrico na despolimerização do PET, a uma temperatura de 100 °C. Utilizaram concentrações de 7, 10 e 13 mol/L e tempo reacional de 16 horas, alcançando melhores resultados com a concentração de 13 mol/L (aproximadamente 80 % de perda de massa de PET). Em seguida, os autores avaliaram a influência do tamanho das partículas de PET, utilizando quatro granulometrias diferentes, solução 13 mol/L de ácido

nítrico e 100 °C de temperatura, concluindo que, quanto menor o tamanho das partículas de PET, mais eficiente será a reação de despolimerização (90 % de perda de massa utilizando partículas de PET com tamanho inferior a 75 µm). E por último, os autores avaliaram a influência da temperatura na reação, utilizando solução 13 mol/L de ácido nítrico, PET com granulometria de 75 - 106 µm e temperaturas de 70, 80, 90 e 100 °C, alcançando 100 % de perda de massa em aproximadamente 31 horas de reação a 100 °C (YOSHIOKA, OKAYAMA e OKUWAKI, 1998).

Yoshioka, Motoki e Okuwaki (2001) também realizaram uma cinética de despolimerização do PET considerando a reação como heterogênea, mas utilizando ácido sulfúrico. Primeiramente os autores avaliaram o rendimento em PTA com o decorrer do tempo, utilizando H₂SO₄ 4 mol/L e 150 °C, alcançando um rendimento de aproximadamente 100 % em 9 horas de reação. Em seguida, os autores testaram o efeito da concentração da solução de ácido sulfúrico em 150 °C. Utilizando a menor concentração (3 mol/L), alcançaram aproximadamente 93 % de rendimento em 12 horas de reação, e com a maior concentração (9 mol/L), alcançaram 100 % de rendimento em 2 horas de reação. Os autores também avaliaram o efeito da temperatura na taxa de hidrólise em solução 3 mol/L de H₂SO₄, utilizando temperaturas de 150, 170 e 190 °C, alcançando um rendimento de 95 % em 13 horas de reação, com a menor temperatura e um rendimento de 100 % em 1 hora de reação com a maior temperatura.

Kumar e Rao (2003) também estudaram a cinética heterogênea de despolimerização do PET em ácido nítrico. Após o fim das reações, o PTA foi removido do PET não hidrolisado através de lavagem com água e solução 6 mol/L de amônia. Então, o PET foi filtrado da solução de amônia, lavado com água, seco em forno, e pesado. Os autores utilizaram *flakes* e *pellets* de PET, temperaturas de 80, 90 e 100 °C e concentrações de HNO₃ de 9,5 e 13 mol/L. Eles obtiveram o melhor resultado (90 % de degradação do PET) utilizando *pellets* de PET, solução 13 mol/L de ácido nítrico e temperatura de 100 °C.

Outro estudo cinético com ácido sulfúrico foi realizado por De Carvalho, Muniz e Rubira (2006), utilizando 30 mL de H₂SO₄ comercial (96 %) e 3 g de PET. Os experimentos foram realizados a uma temperatura de 30 °C e tempos reacionais variando entre 5 e 120 minutos. Os autores não fizeram considerações acerca da natureza homogênea ou heterogênea da reação, e utilizaram as técnicas de ¹³C RMN, DSC e difração de raios-X para caracterizar o PET em diversos intervalos de tempo.

Recentemente, Wang *et al.* (2019) estudaram a reciclagem química do PET com uma solução aquosa de ZnCl₂ em diferentes concentrações. Os autores também utilizaram diferentes

temperaturas e tempos reacionais, para avaliar a cinética da reação, considerando como uma reação homogênea. Um rendimento de 98,3 % de PTA foi alcançado, com uma solução aquosa 70 % m/m de ZnCl_2 , temperatura de 180 °C e tempo reacional de 8 horas. Os autores utilizaram as técnicas de FTIR, ^1H RMN, ^{13}C RMN, TG, MEV e análise elementar para caracterizar o produto obtido. Com os cálculos cinéticos concluíram que a reação é de primeira ordem, e obtiveram uma energia de ativação de 50,55 kJ/mol. Além disso, os autores propuseram o mecanismo da reação, onde o íon Zn^{2+} ataca o oxigênio da carbonila, gerando uma carga negativa para o oxigênio; o oxigênio da água então se liga ao carbono da carbonila, promovendo uma substituição nucleofílica; e por fim, um próton da molécula de água é transferido para as ligações C-O, resultando na clivagem dessas ligações, que gera o PTA e o EG.

2.5.1.3 Hidrólise do PET em diferentes meios reacionais

Liu *et al.* (2009) estudaram a hidrólise de PET utilizando líquidos iônicos como solvente e catalisador. Os autores utilizaram cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] [Cl]) como solvente e hidrogenossulfato de 1-metil-3-(3-sulfopropil)-imidazol ([HSO₃⁻ Pmim] [HSO₄]) como catalisador. Então, analisaram a influência da temperatura, tempo e dosagens dos líquidos iônicos no resultado da hidrólise. As condições ótimas encontradas foram: m(PET) : m(H₂O) : m([Bmim][Cl]) : m([HSO₃⁻pmim][HSO₄]) = 3 : 4 : 6 : 0,6, temperatura de 170 °C e 4,5 h de reação. A conversão de PET e o rendimento de PTA foram de aproximadamente 100 % e 89 %, respectivamente. Além disso, os autores também avaliaram a influência do tamanho da partícula de PET. Testaram partículas de diâmetro de 2,50, 0,40 e 0,15 mm, e obtiveram os melhores resultados (100 % de conversão de PET e 88,2 % de rendimento de PTA) com o menor dos três diâmetros. Os autores apontaram ainda que, depois de serem separados facilmente do produto, os líquidos iônicos podem ser reutilizados oito vezes sem diminuição na conversão de PET e rendimento de PTA, ou seja, é mais uma alternativa ambientalmente amigável para a hidrólise do PET.

Outro estudo avaliou a hidrólise do PET na presença de diferentes politungstofosfatos de amônio quaternário como catalisadores, sendo o $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ o melhor deles. Os autores utilizaram 3,0 g de PET, 30 mL de água e 0,21 g de catalisador, numa reação de 2 h a 145 °C (condições ótimas de operação), e obtiveram 100 % de conversão de PET com um rendimento de 93 % de PTA com o referido catalisador. O PTA obtido foi avaliado por

FTIR e ^1H RMN e teve sua pureza confirmada. Os autores concluíram que esse catalisador exibiu uma atividade catalítica superior ao catalisador tradicional geralmente utilizado nessas reações, o ácido sulfúrico (ZHANG *et al.*, 2013).

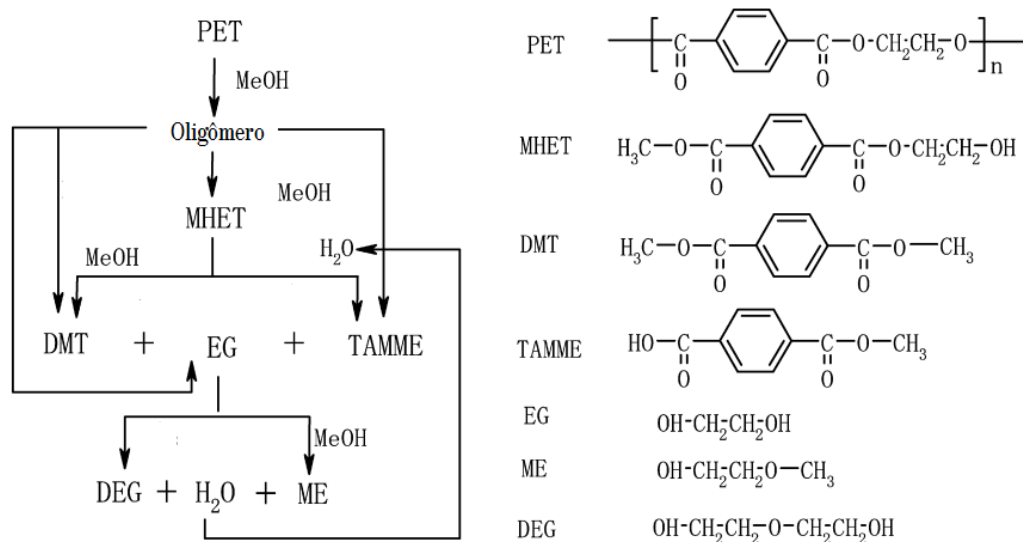
Num estudo posterior, Zhang (2014) estudou a cinética desta reação de hidrólise do PET na presença de diferentes politungstosfosfatos de amônio quaternário como catalisadores. A correlação entre os rendimentos dos produtos e a conversão do PET mostrou que a hidrólise das ligações de PET acontece através de um mecanismo de cisão de cadeia. O autor desenvolveu um modelo teórico simples para descrever a taxa de hidrólise, considerando a reação como homogênea. O resultado da cinética mostrou que a taxa de reação é de primeira ordem, tanto para a concentração de PET quanto para o catalisador. Isto sugere que a cadeia éster do PET foi hidrolisada sequencialmente, sendo que a energia de ativação para essa reação de hidrólise do PET foi de 68 kJ/mol.

2.5.2 Metanólise do PET

Outra forma de reciclagem química bastante importante é a metanólise. A metanólise é um tratamento simples de alcoólise, onde o PET é dissolvido e parcialmente glicolizado, resultando em dimetil tereftalato (DMT) e etilenoglicol. O DMT é purificado por cristalização seguido de destilação (SCHEIRS, 1998). As matérias-primas de PET típicas para metanólise são: películas pós-consumo, resíduos industriais, resíduos de fibras e sucatas de garrafa (PARK e KIM, 2014). A metanólise para despolimerização do PET foi descrita pela primeira vez por Heisenberg em 1962. Os produtos da reação são utilizados diretamente na produção de novas resinas de PET (GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

A Figura 7 mostra o esquema de metanólise do PET onde, além dos produtos principais (DMT e EG), são também detectadas algumas quantidades de monoetil-(2-hidroxietil) tereftalato (MHET), tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), éster monometílico de ácido tereftálico (TAMME), dietileno glicol (DEG) e metilcelosolve (ME) (GOTO, 2009).

Figura 7 – Reação de metanólise do PET



Fonte: GOTO (2009).

TAMME, DEG e ME são produzidos pelas reações colaterais. A dimerização do EG pode produzir DEG. ME pode ser produzido pela reação de EG e metanol e o TAMME pode ser produzido a partir do polímero, oligômero ou MHET na presença de água (GOTO, 2009).

Kurokawa *et al.* (2003) estudaram o efeito do tri-isopropóxido de alumínio (ATIP) como catalisador e a mistura de solventes metanol/tolueno, na metanólise do PET. Os autores realizaram a reação a 200 °C. Com a aplicação do catalisador ATIP, o rendimento do produto principal (DMT) foi aumentado para 67 % e com a aplicação do ATIP combinado com a mistura metanol/tolueno, o rendimento de DMT foi maximizado para 88 %.

Siddiqui, Redhwi e Achilias (2012) avaliaram a metanólise do PET pós-consumo através de irradiação de micro-ondas, como forma de economia de energia. Os autores utilizaram 0,5 g de PET, 1,0 mL de metanol e 1,0 % de acetato de zinco (em relação à massa de PET) como catalisador em um reator de escala laboratorial. Através da cristalização, seguida de lavagem com água, o dimetil tereftalato (DMT) foi recuperado do produto, e caracterizado através de FTIR, DSC e viscosimetria. Na primeira parte do estudo, os autores utilizaram temperaturas de 160, 170, 180, 190 e 200 °C, tempos reacionais de 5, 10, 30 e 55 min, e potencial de irradiação variado, obtendo 92,1 % de PET despolimerizado com 200 °C e 30 min, e 92,4 % de PET despolimerizado com 200 °C e 55 min. Na segunda etapa do estudo, os autores utilizaram potenciais de irradiação de 50, 80, 120, 150, 170 e 200 W, tempos reacionais de 2, 5, 10, 30 e 60 min e temperatura variável, obtendo 77,7 % de PET despolimerizado com 170 W e 10 min, e 88,0 % de PET despolimerizado com 200 W e 10 min. Comparando com outros

trabalhos, utilizando apenas aquecimento, concluíram que a irradiação melhorou a taxa de despolimerização e se mostrou uma alternativa viável para economia de energia.

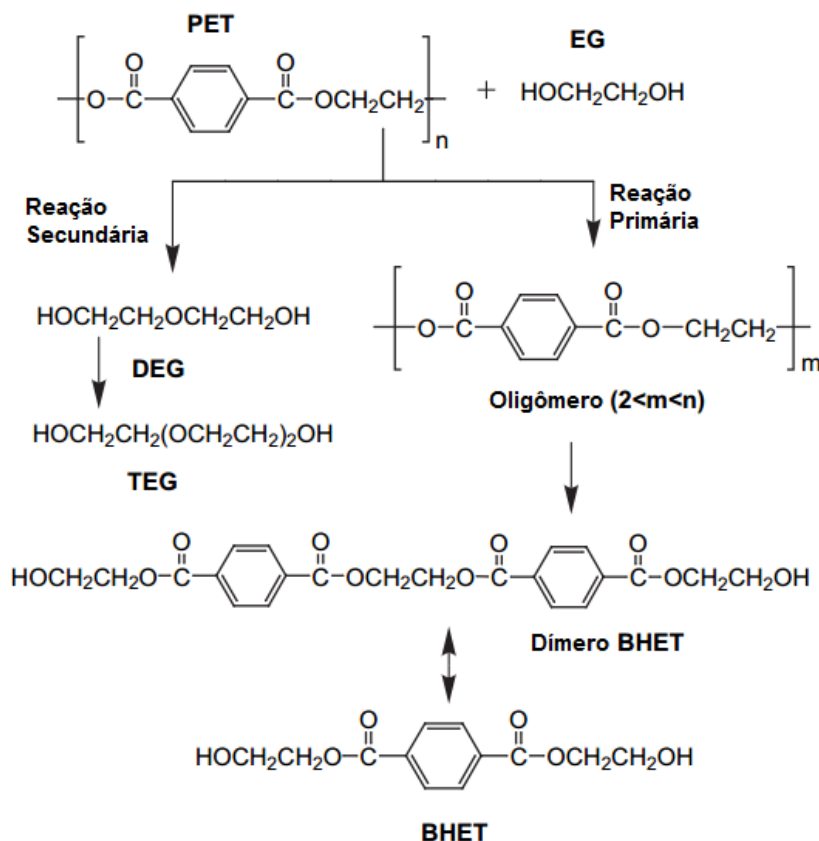
2.5.3 Glicólise do PET

Além da hidrólise e da metanólise, outro processo bastante comum de despolimerização do PET é a glicólise. A reciclagem química de PET por glicólise foi desenvolvida pela primeira vez por John T. McDowell e N. C. Kinston, em 1965, e desde então o processo tem sido amplamente utilizado em escala comercial. O PET é decomposto pela reação com um glicol na presença de catalisadores de transesterificação. Esta reação produz principalmente o tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), além de outros oligômeros de baixa massa molecular. Os principais processos de glicólise utilizam temperaturas entre 110 e 270 °C e tempos reacionais de até 15 horas. São vários os catalisadores que podem ser utilizados na glicólise do PET, como por exemplo: cloreto de lítio, cloreto de zinco, cloreto de magnésio, acetato de zinco, bicarbonato de sódio e líquidos iônicos, tendo cada um deles o seu próprio desempenho em condições diferentes de temperatura e pressão (PARK e KIM, 2014; KHOONKARI *et al.*, 2015; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

A glicólise tornou-se um processo de reciclagem do PET muito importante porque fornece produtos com valor comercial que podem ser usados diretamente, como resinas epóxi, resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturadas e dispersões de poliuretano (HO *et al.*, 2018).

A Figura 8 mostra o esquema de glicólise do PET, onde este é convertido principalmente em BHET, além de dietileno glicol (DEG) e tetraetileno glicol (TEG).

Figura 8 – Reação de glicólise do PET



Fonte: IMRAN *et al.* (2010).

Em uma reação sem catalisadores, são necessárias 4 a 5 horas para que o processo de conversão total comece, e só após 9 horas uma conversão satisfatória é alcançada. Mas, com o uso de catalisadores, dentro de alguns segundos do início da reação o mecanismo de despolimerização já é alcançado. Os sais metálicos, os líquidos iônicos e as hidrotalcitas são os catalisadores mais comuns e possuem propriedades e desempenhos únicos, em diferentes condições de temperatura e pressão. Além disso, recentemente, pesquisadores descobriram que enzimas podem ser usadas como biocatalisadores na despolimerização do PET (KHOONKARI *et al.*, 2015).

Mishra e Goje (2003a) estudaram a cinética de despolimerização do PET através da glicólise, considerando a reação como homogênea, e avaliaram como o tamanho da partícula afeta o processo. A reação do PET (10 g) com o etilenoglicol (EG) (40 mL) foi executada a 220 °C e 2 atm durante 40 - 180 minutos, utilizando partículas de PET em pó, com dimensão de 50 - 512,5 µm. Além disso, utilizaram acetato de zinco (0,001 mol) e acetato de chumbo (0,001 mol) como catalisadores. Inicialmente, os autores concluíram que, quanto menor o tamanho da partícula, maior será a despolimerização. Em seguida, concluíram que, com 130 minutos, a

reação já alcançou o grau máximo de despolimerização nessas condições, o valor de 0,91. Obtiveram um rendimento de dimetil tereftalato (DMT) e de EG de 94,5 e 91,5 % respectivamente.

Estudos executados por Karayannidis *et al.* (2005) tiveram como objetivo o uso de oligoésteres dióis insaturados, produzidos a partir da glicólise de PET, como matérias-primas potenciais para a produção de resinas alquídicas utilizadas como tintas ou revestimentos de esmaltes. As reações foram feitas utilizando 70 g de *flakes* de PET, razões molares de dietileno glicol (DEG) / PET de 1,20, 1,60 e 2,20, temperatura de 210 °C e duração de 4 h. Os oligoésteres dióis produzidos consistiram principalmente em três oligômeros. Um aumento na razão molar de DEG / PET levou a uma melhor despolimerização e a um aumento na quantidade de oligômeros com menor massa molecular. Os oligoésteres dióis produzidos foram misturados com anidrido maleico, anidrido ftálico e propileno glicol para formar resinas de poliéster insaturadas. Estas foram subsequentemente diluídas com estireno e curados à temperatura ambiente utilizando um sistema de peróxido de benzoila e N,N-dimetil-p-toluidina.

Os autores avaliaram as propriedades mecânicas dessa resina e concluíram que a substituição de DEG pelos produtos da glicólise do PET resultou em taxas de cura mais elevadas, em períodos de tempo mais curtos. Contudo, foi observado um aumento no valor do alongamento no ponto de ruptura da resina e uma diminuição na resistência à tração (KARAYANNIDIS *et al.*, 2005).

Xi, Lu e Sun (2005) alcançaram um rendimento de 85,6 % de BHET com alta pureza através de um sistema simples de glicólise, utilizando acetato de zinco como catalisador. A reação foi operada a 196 °C em atmosfera de nitrogênio, e os autores avaliaram o tempo reacional e a quantidade de catalisador utilizado. As condições ótimas encontradas foram de 3 h de reação, relação mássica de PET:EG de 1:5 e 1 % de acetato de zinco em relação à massa de PET. A pureza do monômero foi avaliada por FTIR, ¹H RMN, ¹³C RMN e DTA.

Assis e Felisberti (2006) estudaram a glicólise do PET proveniente de garrafas recicladas utilizando diferentes glicóis (dietileno glicol, dipropileno glicol e glicerol) para comparação de suas propriedades, obtendo polióis como produto. Também foi realizada a glicólise do PET com óleo de mamona e um oligoéster, alterando-se a ordem de adição dos reagentes para comparação de rotas e produtos. Como resultado, os autores verificaram que o tipo do glicol utilizado tem influência sob o tempo de glicólise e as propriedades do poliol obtido.

Atta *et al.* (2006) estudaram a despolimerização do PET com dietileno glicol (DEG) ou tetraetileno glicol (TEG) na presença de acetato de manganês, como catalisador, para preparar resinas para serem utilizadas em aplicações de revestimento de aço. A reação foi realizada em atmosfera de nitrogênio a 200 °C por 4 h e depois a 210 - 230 °C por 3 h, e as estruturas químicas das resinas foram confirmadas por ¹H RMN. Os autores obtiveram resinas com tempo de cura reduzido, boas propriedades de adesão ao aço e alta resistência a soluções aquosas alcalinas e ácidas. Essas resinas podem ser aplicadas em revestimentos para tanques de petróleo, embarcações e navios de carga, navios-tanque de produtos químicos em geral, bem como revestimentos exteriores.

Atta (2007) converteu PET em oligômeros na presença de dietanolamina e acetato de manganês como catalisador, para produção de surfactantes poliméricos não iônicos com propriedades de superfície diferentes. A reação foi realizada em atmosfera de nitrogênio a 170-190 °C por 4 h e depois a 200-210 °C por 3 h. As propriedades de superfície e termodinâmicas dos surfactantes preparados foram medidas e discutidas em termos de seu comportamento de micelização e adsorção.

Katoch *et al.* (2012) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimizar um processo de glicólise do PET, utilizando DEG. Os autores executaram um planejamento experimental onde as variáveis independentes foram o tempo reacional (1,55; 3; 6,5; 10 e 11,45 h) e a temperatura da reação (122,13; 137,57; 150; 180; e 210 °C). O melhor resultado, 95 % de conversão, foi obtido com a reação de 10 h a 210 °C, 11,45 h a 180 °C e 6,5 h a 180 °C, ou seja, o ponto ótimo encontrado pelos autores foi de 6,5 h e 180° C. Além disso, eles realizaram uma análise de variância (ANOVA) e observaram que os parâmetros estatísticos revelaram forte evidência de que os modelos construídos para as variáveis são confiáveis e tiveram um bom ajuste.

Escalante *et al.* (2014) estudaram a reciclagem química do PET para obtenção de aditivos para o concreto. Os autores despolimerizaram o PET através do processo de glicólise, utilizando propilenoglicol e acetato de zinco como catalisador. A reação foi executada a 200 °C com uma agitação de 165 rpm durante 8 h. Então, uma resina foi produzida utilizando o tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) resultante da despolimerização, com acréscimo de anidrido maleico e ácido adípico na proporção 1,1:0,5:0,5, nas mesmas condições do processo de despolimerização. Por fim, essa resina foi diluída em estireno na proporção 60/40. Esse material resultante foi utilizado como aditivo densificante da matriz cimentícia do concreto.

Goh *et al.* (2015) estudaram a influência do tempo, da temperatura e da quantidade de água destilada na pureza e rendimento de um sistema de purificação de tereftalato de bis-hidroxieta (BHET), oriundo da reação de glicólise de PET. Os autores utilizaram 10 g de *flakes* de PET, 45 mL de etilenoglicol e 0,15 g de acetato de zinco como catalisador, e a reação foi realizada a 196 °C por 8 h. O produto da glicólise foi analisado por HPLC e DSC para investigar a sua composição: 19 % de BHET, 77 % de EG e o restante composto por oligômeros e impurezas. O processo de cristalização foi utilizado para recuperar e purificar o BHET. A influência de três parâmetros operacionais (tempo de cristalização, temperatura de cristalização e proporção de água destilada utilizada) foi investigada para obter a condição ideal do processo de cristalização do produto sólido. As condições ótimas selecionadas foram: 2 °C de temperatura de cristalização, 3 horas de tempo de cristalização e proporção mássica de 5:1 de água destilada para produto sólido, resultando num produto de cristalização com 93 % de BHET.

A glicólise do PET também foi estudada para a obtenção de polissulfonas, baseadas no produto da reação. Tawfik e Tawfic (2015) despolimerizaram o PET na presença de EG numa razão molar de 1:6,2 e 0,5 % (em massa em relação ao PET) de acetato de manganês como catalisador, obtendo BHET e outros oligômeros. A reação ocorreu a 190 - 200 °C por 6 h, num frasco de 500 mL, acoplado a um sistema de refluxo, termômetro e agitador magnético. A preparação das polissulfonas foi feita através da reação do BHET com 4,4'-dicloro difenil sulfona (sintetizado pelos autores) e carbonato de potássio, acrescido de dimetilformamida (DMF) e tolueno como solventes.

O produto dessa reação foi filtrado, e separado em uma parte seca e uma parte líquida, onde cada uma dessas duas partes gerou uma polissulfona diferente. As polissulfonas resultantes tinham massas moleculares diferentes, 1787 e 3162 g/mol, e foram analisadas por FTIR, ¹H RMN, espectro de massa, TG e DSC. Os autores observaram que este foi um método interessante e inovador para a síntese de polissulfonas, que possuem boa resistência a altas temperaturas e boa estabilidade térmica, indicando assim mais uma utilização interessante e de alto valor agregado para o PET pós-consumo (TAWFIK e TAWFIC, 2015).

Stoski *et al.* (2016) pesquisaram os efeitos da temperatura e da quantidade de água na reação de glicólise do PET empregando um planejamento experimental 2² com ponto central. A reação de glicólise foi executada à pressão atmosférica num balão de vidro de fundo redondo de três bocas de 250 mL equipado com um agitador magnético, termômetro e um sistema de refluxo. Este sistema foi utilizado em todos os experimentos, utilizando 60,0 g de etilenoglicol,

15,0 g de PET e 1,76 g de acetato de zinco como catalisador, durante 2 horas. A temperatura do reator variou entre 150, 160 e 170 °C, e a quantidade de água ultrapura variou entre 0, 1 e 2 % (v/v) em relação ao volume de etilenoglicol (0, 0,55 e 1,1 mL respectivamente). Os autores utilizaram as técnicas de HPLC, FTIR e MEV para caracterizar os produtos. O melhor resultado, 96,5 % de PET despolimerizado, foi obtido com 170 °C na ausência de água.

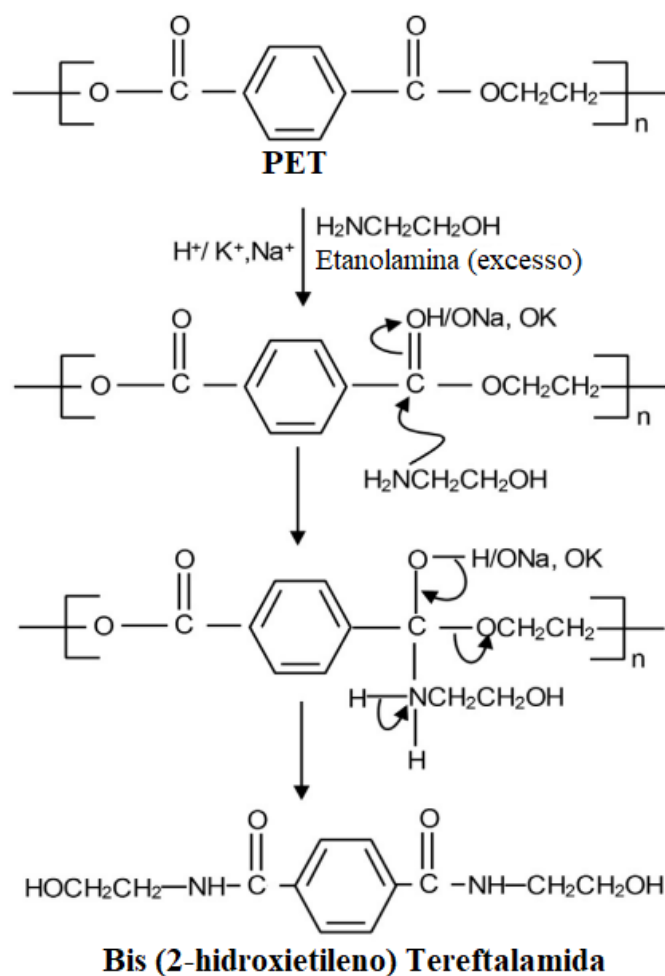
2.5.4 Aminólise e amonólise do PET

Outras formas de reciclagem química do PET são a aminólise e a amonólise, que envolvem a reação do PET com uma amina, e diamidas de ácido tereftálico são os produtos obtidos. São geralmente conduzidas a temperaturas entre 25 e 190 °C, baixa pressão, e com tempos de reação que podem variar de algumas horas a vários dias. Existem muitos estudos relativos à despolimerização de resíduos de PET com diferentes aminas, tais como amônia, metilamina, etilenodiamina, alilamina, morfolina, hidrazina e poliaminas. (PARK e KIM, 2014; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

A aminólise e amonólise do PET passaram a ser estudadas, uma vez que a reatividade do grupo amina é superior à do grupo hidroxila de glicóis e álcoois utilizados na glicólise e alcoólise de PET. Além disso, as desvantagens de outros métodos convencionais de reciclagem química (hidrólise, metanólise), como condições de alta temperatura e alta pressão, não são encontradas nos processos de aminólise e amonólise. Após a despolimerização, em geral, os produtos da reação são aplicados como agentes de cura para resinas epóxi, como componentes para síntese de poliuretano ou como plastificantes (GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016).

A Figura 9 mostra o esquema de aminólise do PET, onde este reage com etanolamina em excesso, produzindo bis (2-hidroxietileno) tereftalamida, uma diamida de ácido tereftálico (AL-SABAGH *et al.*, 2016).

Figura 9 – Reação de aminólise do PET



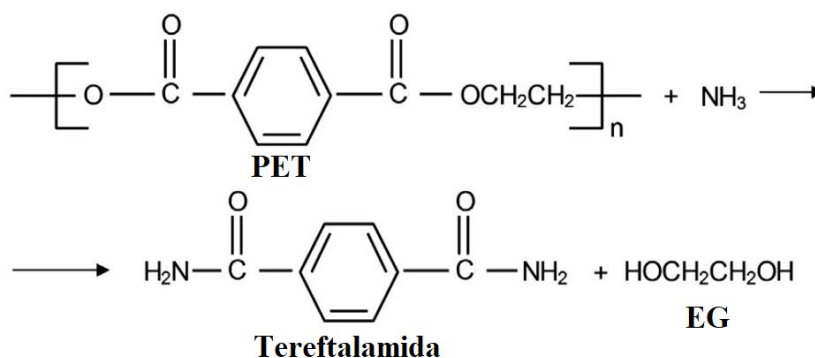
Fonte: AL-SABAGH *et al.* (2016).

Mittal *et al.* (2010) compararam a aminólise (utilizando metilamina) e a amonólise (utilizando amônia) do PET empregando brometo de cetil amônio como catalisador. Ambos os processos produziram menos produto de reação sem o catalisador. Usando o catalisador, eles obtiveram um rendimento de 94 % para a aminólise e um rendimento de 38 % para a amonólise, trabalhando com 40 °C, pressão atmosférica e tempo reacional de 45 horas.

Tawfik e Eskander (2010) estudaram a aminólise do PET utilizando etanolamina e diferentes concentrações (0,5 e 1,0 %) do catalisador óxido de dibutil estanho (DBTO). A reação ocorreu a 190 °C e diferentes tempos reacionais (1, 2 e 4 h). Os maiores rendimentos obtidos foram de 60 e 62 % em 1 hora de reação com 0,5 e 1,0 % de catalisador respectivamente. Os produtos da aminólise foram analisados por FTIR, ¹H RMN, espectrometria de massa, DSC, TG, DTA e solubilidade. As análises mostraram que os produtos apresentaram boa estabilidade térmica.

A Figura 10 mostra o esquema de amonólise do PET, onde a tereftalamida é produzida pela ação da amônia no PET em meio com etilenoglicol (AL-SABAGH *et al.*, 2016).

Figura 10 – Reação de amonólise do PET



Fonte: AL-SABAGH *et al.* (2016).

Rozendo (2011) investigou a despolimerização de *flakes* de PET pós-consumo, obtidos de embalagens de bebidas carbonatadas por reação aminolítica. Como agentes de aminólise, utilizou etanolamina (H_2NEtOH) e hexametilenodiamina (HMDA), objetivando, desta forma, produzir moléculas funcionais com potencial aplicação como monômeros para policondensação. As reações foram realizadas em pressão ambiente, na ausência e presença do catalisador acetato de zinco, e excesso dos agentes de aminólise. Na aminólise com etanolamina, as reações foram consideradas rápidas, mesmo na ausência de catalisador, produzindo 100 % de conversão entre 10 e 30 minutos.

Apesar de bastante utilizados e resultarem em bons rendimentos, alguns métodos citados anteriormente apresentam algumas desvantagens, tais como o longo tempo reacional, o uso de catalisadores (requisitando uma etapa de separação do catalisador da corrente de produto), e a purificação do monômero produzido (GENTA *et al.*, 2005). Uma alternativa para solucionar estes e outros problemas é a realização da despolimerização do PET em condições supercríticas, que podem ser realizadas muitas vezes sem a utilização de catalisadores (NUNES *et al.*, 2014).

2.5.5 Reciclagem química do PET em condições supercríticas

Fluido supercrítico é qualquer fluido que se encontre acima de sua pressão crítica (P_c) e acima de sua temperatura crítica (T_c). Os fluidos supercríticos possuem propriedades que os

tornam bastantes interessantes em inúmeros processos, principalmente de extração. Eles têm uma alta densidade, característica do estado líquido, que lhes proporcionam um poder de solubilização elevado, ao mesmo tempo em que possuem uma alta energia cinética e alta compressibilidade (características de gases). Consequentemente, reações de decomposição ocorrem mais rapidamente e seletivamente em fluidos supercríticos, se comparados a processos convencionais (LIU, LI e FANG, 2015; GOTO, 2016).

Essas reações tem a vantagem de não necessitar de catalisadores, que são muitas vezes difíceis de separar dos produtos da reação. Outro fator que influencia na reação é a variação da densidade do fluido supercrítico, que pode alterar o potencial químico dos solutos, e também a velocidade da reação e a constante de equilíbrio (SIVALINGAM e MADRAS, 2002; DE CASTRO *et al.*, 2006).

Plásticos obtidos por processos de polimerização por condensação, como o PET, são facilmente despolimerizados em seus monômeros utilizando água ou álcool supercrítico. Polímeros reticulados podem ser reciclados por reações de reticulação seletiva em fluidos supercríticos sem decomposição severa da cadeia principal (GOTO, 2016).

Processos envolvendo reações de despolimerização do PET em condições supercríticas foram realizados pela primeira vez na década de 90, utilizando água supercrítica e metanol supercrítico. Diversos estudos de despolimerização do PET utilizando fluidos supercríticos podem ser encontrados na literatura nos últimos anos (DE CASTRO *et al.*, 2006; GOTO, 2009; PARK e KIM, 2014; GEYER, LORENZ e KANDELBAUER, 2016). Os principais estudos de despolimerização supercrítica do PET são discutidos a seguir.

2.5.5.1 Reações utilizando água supercrítica

Kamal, Lai-Fook e Yalcinyuva (1994) estudaram a hidrólise do PET num processo contínuo, utilizando uma extrusora de dupla rosca de engrenagem co-rotativa, convertida num reator contínuo adequado ao experimento. A extrusora consistia em seis compartimentos equipados com meios de aquecimento, arrefecimento e controle da temperatura de cada seção do equipamento. Os autores trabalharam em diversas condições experimentais, encontrando um rendimento máximo de conversão de PET de 18,48 %. As melhores condições encontradas foram: 300 °C, 10 rpm de velocidade do parafuso da extrusora, alimentação de PET a 0,94 kg/h,

vapor d'água alimentado a 0,94 kg/h (resultando numa proporção água / PET de 1:1) e pressão de 2,895 MPa.

Saito (1996) *apud* Goto, Sasaki e Hirose (2006) conseguiram em seus experimentos um rendimento de aproximadamente 100 % de ácido tereftálico (PTA) (com uma pureza maior que 97 %), utilizando água supercrítica nas condições de 673 K e 40 MPa em 30 minutos de reação.

Adschiri *et al.* (1997) alcançaram um rendimento de 91 % de PTA com 97 % de pureza em 12,5 minutos de reação, trabalhando em 673 K e 40 MPa. Os autores reportaram os efeitos que a temperatura e a pressão exerceram diretamente na reação. Na temperatura de 573 K foram necessários 90 minutos para alcançar um rendimento de 90 % de PTA. Além disso, o aumento na pressão foi efetivo ao evitar a formação de carvão ou dióxido de carbono durante o processo.

Mishra, Zope e Goje (2003) estudaram a hidrólise do PET em excesso de água utilizando uma autoclave de alta pressão com capacidade de 0,5 L, com agitação, a temperaturas de 100, 150, 200 e 250 °C e pressões variando de 1,38 a 5,52 MPa. Os autores avaliaram o comportamento da taxa de conversão da reação com o aumento da pressão, mantendo fixas as quatro temperaturas. Posteriormente eles calcularam as constantes de velocidade de hidrólise a partir dos dados experimentais obtidos. A despolimerização máxima do PET (91,38 %) foi obtida a 250 °C e pressão de 5,52 MPa. No entanto, a velocidade máxima de reação foi registrada a 200 °C e 3,45 MPa. A energia de ativação e o fator de frequência foram calculados: 64,13 kJ/mol e $7,336 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, para condições de pressão e temperatura mais altas. Os autores observaram também que a hidrólise é uma reação de primeira ordem com uma constante de velocidade de $1,773 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 250 °C.

2.5.5.2 Reações utilizando metanol supercrítico

A análise do mecanismo de despolimerização do PET em metanol supercrítico é um trabalho desafiador devido às condições severas de reação, sob alta pressão e alta temperatura, e devido às limitações dos métodos usados para monitorar o produto intermediário (GENTA *et al.*, 2005). As reações de metanólise supercrítica ocorrem em temperaturas na faixa de 543 - 573 K, sob pressão de aproximadamente 15 MPa e tempo reacional de 5 - 120 min, resultando numa recuperação eficiente de ambos os monômeros, dimetil tereftalato (rendimento > 99%) e etilenoglicol (GOTO, 2016).

A despolimerização do PET em metanol supercrítico foi investigada por Goto *et al.* (2002) para desenvolver um processo de reciclagem química em que o PET decompõe-se em dimetil tereftalato e etilenoglicol, a 300 °C e 20 MPa. O PET de massa molar elevada ($M_w = 47000 \text{ g.mol}^{-1}$) foi convertido a oligômero com $M_w = 1000 \text{ g.mol}^{-1}$ em 600 s. As maiores produções de dimetil tereftalato e etilenoglicol foram de 80 % em mol em 7200 s e 60 % em mol em 3600 s, respectivamente.

Genta *et al.* (2003) desenvolveram um sistema de reciclagem química que utilizou metanol supercrítico para despolimerizar o PET num sistema despolimerizador mais destilador, em um curto período de tempo. A reação ocorreu em 10 minutos nas condições de 573 K e 15 MPa, onde foram obtidos os monômeros etilenoglicol (EG) e dimetil tereftalato (DMT), que foi posteriormente convertido em PTA por uma reação de hidrólise. Este processo mostrou-se eficiente ao recuperar monômeros de alta qualidade (99,9 % de pureza) equivalentes aos monômeros originais produzidos a partir do petróleo.

Em outro trabalho, Genta *et al.* (2005) estudaram a influência da transferência de massa, a cinética e a etapa controladora da reação durante a despolimerização do PET em metanol supercrítico para adaptar o processo de despolimerização em condições supercríticas ao processo de reciclagem industrial pelo acompanhamento da distribuição de massa molar. Os autores utilizaram dois reatores diferentes, um com 5 cm³ de volume interno para avaliar a distribuição de massa molar e outro com 9 cm³ de volume interno para avaliar as outras variáveis. As reações foram realizadas a temperaturas entre 543 e 603 K, sob uma pressão estimada de 0,1 - 15 MPa em um tempo reacional de 3 - 60 minutos. Aproximadamente 0,2 - 0,5 g de PET foram colocadas nos reatores e estes receberam purga com argônio. Na primeira parte dos seus experimentos, destacaram a vantagem de trabalhar com metanol supercrítico ao invés de vapor de metanol em altas temperaturas, mostrando que o tempo necessário para obter 100 % de rendimento de DMT foi bem menor no primeiro caso. A agitação promovida no sistema para avaliar a influência da transferência de massa influenciou positivamente na despolimerização do PET em seus oligômeros.

Na transformação dos oligômeros em monômeros, a agitação não causou grandes diferenças no rendimento de DMT, sugerindo que o primeiro caso é uma reação heterogênea em metanol supercrítico e o segundo é uma reação homogênea. Concluíram também que a transformação do PET com elevado grau de polimerização em PET com baixo grau de polimerização (como os dímeros BHET ou MHET) ocorreu num curto espaço de tempo, ou

seja, a despolimerização do PET com baixo grau de polimerização em seus monômeros é a etapa determinante da velocidade de reação (GENTA *et al.*, 2005).

Recentemente, a despolimerização do PET utilizando metanol supercrítico foi avaliada e modelada através da técnica de superfície de resposta. As variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental foram: temperatura da reação, tempo reacional e a proporção em massa de metanol / PET, sendo que a variável de resposta foi o rendimento de DMT. Os autores estabeleceram um modelo matemático descrevendo completamente os efeitos dos parâmetros no processo, buscando as condições ideais para esta metanólise supercrítica. As condições utilizadas foram: temperaturas entre 240 e 320 °C, tempo reacional de 15 a 120 min e proporção em massa de metanol / PET de 6:1 a 10:1. Os autores concluíram pela técnica de superfície de resposta e de análise de variância (ANOVA) que a temperatura e o tempo reacional influenciaram direta e positivamente no rendimento de DMT, ou seja, tem grande influência estatística nos resultados do planejamento, enquanto que a proporção mássica metanol / PET pouco afetou o rendimento quando o metanol estava em excesso. As condições ótimas encontradas foram: 298 °C, 112 min e proporção mássica de 6:1, levando a um resultado de 99,79 % de DMT (LIU, LI e FANG, 2015).

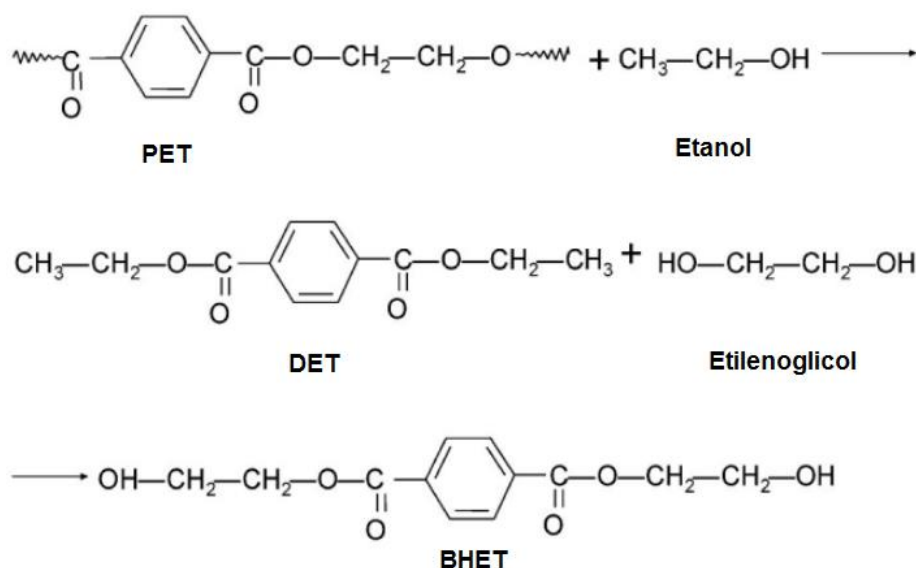
Segundo Bartolome *et al.* (2012), o método da metanólise utilizado para obter DMT e EG tem algumas desvantagens, incluindo o alto custo associado a separação e purificação da mistura dos produtos da reação. Além disso, se a água interferir no processo pode contaminar o catalisador e formar vários azeótropos.

2.5.5.3 Reações utilizando etanol supercrítico

O PET pode ser despolimerizado em etanol supercrítico e, em certas condições, o monômero dietil tereftalato (DET) é obtido como o produto principal. Contudo, na ausência de catalisadores, tal reação ocorre mais lentamente e pode formar diferentes subprodutos de baixo rendimento (DE CASTRO *et al.*, 2006).

A Figura 11 mostra o esquema de etanólise do PET, onde os produtos obtidos são DET e EG ou tereftalato de bis-hidroxietila (BHET). Além disso, também é possível obter subprodutos como o etil-(2-hidroxi-etil) tereftalato (EHET), dímeros e oligômeros (DE CASTRO *et al.*, 2006).

Figura 11 – Reação de etanólise do PET



Fonte: DE CASTRO *et al.* (2006).

De Castro *et al.* (2006) realizaram os primeiros estudos utilizando etanol supercrítico para despolimerizar o PET, destacando a importância do uso deste solvente, principalmente no Brasil, onde o etanol de cana-de-açúcar é amplamente encontrado e com baixo custo. Os autores utilizaram diferentes fontes de PET (garrafas verdes, fibras verdes e transparentes recicladas mecanicamente e fios de poliéster), além de estudarem a influência da água no meio reacional, a pressão do sistema, e a relação entre as quantidades utilizadas de PET e etanol. As reações foram realizadas a uma temperatura de 528 K, utilizando pressões iniciais variando de 11,4 a 16,5 MPa. Os produtos obtidos na despolimerização do PET em etanol supercrítico foram: dietil tereftalato (DET) como produto principal, além de etilenoglicol (EG) ou tereftalato de bis-hidroxietila (BHET). Eles concluíram que pequenas quantidades de água modificaram o ambiente da reação e aumentaram a velocidade, enquanto que grandes quantidades de água tendem a produzir mais compostos contendo grupos hidroxila, como BHET e etil-(2-hidroxietil) tereftalato (EHET).

Ao investigarem as diferentes pressões na reação, concluíram que o rendimento de DET não é afetado quando a reação ocorre na faixa de pressão estudada (11,4 a 16,5 MPa). Para avaliar o efeito da relação entre as quantidades utilizadas de PET e etanol, a reação foi realizada com o volume de etanol variando entre 54 e 60 mL, o volume de água variando entre 0,9 e 1,0 mL e a massa de PET variando entre 1,0 e 15,0 g. Novamente, não foram observadas mudanças significativas no rendimento, que ficou em torno de 65 %. Já para as diferentes fontes de PET, as reações foram feitas utilizando 1 g de PET e pressão inicial de 11,6 MPa. Enquanto que as

garrafas verdes, as fibras verdes e os fios de poliéster resultaram em rendimentos de 94,2, 94,3 e 98,5 % de DET respectivamente, a despolimerização de fibras transparentes resultou num rendimento de 64 % de DET, ou seja, o pigmento verde incorporado ao polímero favorece a formação do DET na despolimerização com etanol supercrítico (DE CASTRO *et al.*, 2006).

Em 2013, Fávaro *et al.* estudaram a despolimerização do PET obtido de embalagens de alimentos formadas por filmes multicamadas de PET, PE e alumínio. Primeiramente os filmes sofreram delaminação em acetona para separar os três componentes. A reação para despolimerização do PET foi executada com 1 g da amostra em 60 mL de etanol anidro nas condições de 255 °C e 11,6 MPa, nos tempos de 30, 60 e 120 min. Os autores alcançaram um rendimento máximo de 80 % de DET em 120 min. O DET foi obtido por precipitação em água, e os resultados de DSC, ¹H RMN e ¹³C RMN apontaram uma alta pureza. Com esse estudo, os autores concluíram que a recuperação do PET (com alumínio agregado em sua superfície) pela etanólise é extremamente vantajosa, considerando-se o alto valor agregado do alumínio e do impacto ambiental causado pelo seu descarte inadequado. Os autores apontaram ainda que o PE obtido durante o processo de delaminação pode ser facilmente reciclado por extrusão. O método pode ser considerado ambientalmente favorável, uma vez que os solventes utilizados (acetona e álcool) foram recuperados por destilação.

Nunes *et al.* (2014) estudaram a despolimerização do PET em etanol supercrítico utilizando o catalisador tetrafluorborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][BF₄]), um líquido iônico, empregando um planejamento experimental 2³, onde as variáveis independentes foram: o tempo reacional (0 e 45 min), a quantidade de PET (0,5 e 1,5 g) e a quantidade de [Bmim][BF₄] (0,15 e 0,35 mL) utilizados no sistema. A reação ocorreu em uma temperatura de 255 °C e uma pressão de 11,65 MPa. Na reação com os níveis superiores de cada variável, um rendimento de 98 % de DET foi obtido. Pela análise de variância, os autores concluíram que o tempo reacional foi a variável que mais influenciou no processo, seguida pela quantidade de PET, e que a quantidade de líquido iônico não influenciou significativamente nos resultados, num nível de 95 % de confiança. Apesar de não ter influência estatisticamente significativa, os autores apontaram que a presença do [Bmim][BF₄] foi importante durante a despolimerização do PET.

Em estudos recentes, Nunes *et al.* (2017) estudaram novamente a despolimerização do PET em etanol supercrítico utilizando o [Bmim][BF₄], dessa vez avaliando o efeito da água e de dois corantes oriundos de garrafas coloridas (2-aminoantraquinona e ftalocianina de zinco) no rendimento da reação. As condições operacionais foram: 1,5 g de *flakes* de PET, 1,350 µL

de líquido iônico, 1,65 MPa de pressão, 528 K de temperatura e tempo reacional de 45 min. Os autores realizaram seis experimentos, variando a quantidade de água na mistura com etanol, e variando o tipo de garrafa (incolor, azul e verde), e analisaram os resultados através de HPLC, ^1H RMN, FTIR, DSC e TG. Os resultados mostraram que o rendimento de DET foi de 98 % quando o etanol anidro foi empregado no PET transparente, mas diminuiu para 30 % (ou menos) quando a água estava presente na reação, mesmo em baixas quantidades. Além disso, o rendimento de DET também diminuiu para 66 % ou para 21 % quando a 2-aminoantraquinona ou a ftalocianina de zinco estavam presentes, respectivamente, mesmo em condições anidras, ou seja, o efeito de intoxicação na etanólise com o líquido iônico foi observado em ambos os casos (água e corantes).

2.5.5.4 Reações utilizando etilenoglicol supercrítico

A glicólise supercrítica tem um tempo de reação consideravelmente mais curto (cerca de 60 a 75 %) em relação glicólise subcrítica, com elevado rendimento devido à elevada densidade do solvente, a solubilidade, a alta energia cinética e altas taxas de difusão e de reação (IMRAN *et al.*, 2010).

Imran *et al.* (2010) trabalharam com um reator de 10 mL de volume interno e nas condições de 450 °C e 15,3 MPa, utilizando 0,3 g de PET e 5,0 g de etilenoglicol anidro ($T_c = 446,70$ °C, $P_c = 7,7$ MPa), e obtiveram em torno de 95 % de rendimento de BHET em 35 minutos de reação, utilizando diversas amostras diferentes de PET. Para os autores, se for economicamente viável, a glicólise supercrítica é capaz de substituir a glicólise catalítica.

2.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para conhecer as condições que influenciam um determinado experimento e, principalmente, para otimizá-lo, pode-se utilizar uma ferramenta conhecida como planejamento experimental. Inicialmente são determinadas as variáveis que serão controladas e modificadas, os chamados fatores, e a resposta que será influenciada por esses fatores. Cada experimento com um objetivo particular terá um planejamento também único, devido à escolha desses fatores e respostas (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Então, são especificados, pelo menos, dois níveis em que cada fator será avaliado. Para k fatores, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de 2^k experimentos, conhecido como planejamento experimental 2^k . Os níveis superior e inferior são identificados com os sinais + e -, respectivamente. A construção das colunas do planejamento segue uma norma, que diz que todas as colunas começam com o nível inferior (-) e, então, alternam-se os sinais um a um na primeira coluna, depois dois a dois na segunda coluna, e assim por diante (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Um exemplo de construção de um planejamento experimental com $k = 3$ pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz de um planejamento experimental com $k = 3$			
Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS (2010).

A fim de ampliar o estudo da influência dos fatores, o planejamento experimental pode ser transformado em planejamento experimental estrela, acrescentando um planejamento linear, porém girado de 45° em relação à orientação de partida. Assim, o número de experimentos aumenta e a análise será mais completa (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Uma das representações dos resultados de um planejamento experimental é a superfície de resposta. A metodologia consiste na modelagem, onde modelos simples são ajustados às respostas obtidas no planejamento, e no deslocamento, trajetória na qual a resposta varia de forma mais significativa. Essas duas etapas são repetidas até que a região ótima da superfície investigada seja atingida (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

A metodologia do planejamento experimental, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005).

Devido a fatores como forte competitividade, difusão da tecnologia, competência e responsabilidade dos pesquisadores, é necessário que a realização dos experimentos seja segura. Assim, é indispensável o planejamento dos experimentos a fim de se obter resultados confiáveis e análises estatísticas consistentes (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Cada vez mais as técnicas acima citadas vêm sendo utilizadas para estudar a despolimerização do PET (KATOCHI *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2014; LIU, LI e FANG, 2015; STOSKI *et al.*, 2016).

Katochi *et al.* (2012) estudaram a glicólise do PET através de um planejamento experimental 2² em estrela com repetição no ponto central, onde as variáveis independentes foram: o tempo reacional e a temperatura da reação, e as variáveis dependentes foram: o índice de hidroxila, o índice ácido, a massa molar média e o rendimento da glicólise. Através de gráficos de superfície de resposta e gráficos de erro, os autores foram capazes de analisar e otimizar a reação de glicólise do PET, observando os efeitos das variáveis independentes nas variáveis dependentes. Além disso, utilizaram a análise de variância para validar os modelos estatísticos. As condições ótimas de operação encontradas foram de 6,5 horas e 180 °C e, sob essas condições, o índice de hidroxila, o índice ácido, a massa molar média e o rendimento foram de 38,14 mgKOH/g, 12,22 mgKOH/g, 695 g/mol e 95 %, respectivamente.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta subseção serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar o produto obtido na despolimerização do PET.

2.7.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta bastante eficiente para identificação de compostos orgânicos. Sua eficiência se deve ao fato de que, com exceção de poucas moléculas homonucleares, como O₂, N₂ e Cl₂, todas as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha e apresentam um espectro de infravermelho de absorção único, com exceção de moléculas quirais no estado cristalino. Assim, para duas substâncias aparentemente idênticas, o espectro de infravermelho atua como

uma digital. Se os espectros coincidem, pico por pico, na maioria dos casos, as substâncias são idênticas (PAVIA *et al.*, 2015; SKOOG, 2014).

Além disso, o espectro infravermelho fornece informações sobre uma determinada substância a ser conhecida ou confirmada. Isso pode ser feito porque as absorções de cada tipo de ligação (N – H, C – H, C – O, C = O, etc.) são encontradas em porções pequenas da região vibracional do infravermelho (PAVIA *et al.*, 2015).

Como consequência da absorção, ocorrem transições de vários níveis quânticos vibracionais, que produzem os espectros. Os espectros de infravermelho apresentam as bandas de absorção estreitas e próximas umas das outras. É importante ressaltar que a energia da radiação infravermelha pode excitar transições vibracionais e rotacionais, mas é insuficiente para excitar transições eletrônicas. Em termos de número de onda, o infravermelho vibracional estende-se desde aproximadamente 4000 a 400 cm^{-1} , o que corresponde aos comprimentos de onda de $2,5$ a $25\text{ }\mu\text{m}$ (PAVIA *et al.*, 2015; SKOOG, 2014).

A caracterização do ácido tereftálico resultante da despolimerização do PET utilizando infravermelho é bastante utilizada na literatura devido à segurança dos dados obtidos a partir dos espectros (MANCINI e ZANIN, 2002; DI SOUZA, TORRES e RUVOLO-FILHO, 2008; AL-TAMINI *et al.*, 2011; MUNIZ, 2013; VANINI *et al.*, 2013).

2.7.2 Ressonância Magnética Nuclear

A análise por espectroscopia no infravermelho indica os grupos funcionais presentes em uma molécula, já a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) fornece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos na amostra em estudo (PAVIA *et al.*, 2015). Todo núcleo com número de massa ou número atômico ímpar possui spin (possui momento angular) e qualquer núcleo que tenha spin nuclear pode ser estudado por RMN (ALLINGER *et al.*, 1978).

Vários núcleos podem ser estudados pelas técnicas de RMN, mas os mais usualmente disponíveis são hidrogênio-1 e carbono-13. Quando se estuda núcleos de hidrogênio-1 (prótons), é possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente de cada um. Da mesma forma, podem-se determinar informações semelhantes a respeito dos núcleos de carbono-13, ou seja, os tipos de

átomos de carbono (metila, metileno, aromático, carbonila e outros) presentes em um composto. A ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN) e a ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN) são muito utilizadas devido à presença desses átomos nos compostos orgânicos (PAVIA *et al.*, 2015).

A combinação dos resultados de IR e RMN é, na maioria dos casos, suficiente para determinar a estrutura de uma molécula e, portanto, fornece uma conclusão segura sobre a amostra em estudo (PAVIA *et al.*, 2015).

2.8 CINÉTICA QUÍMICA

Conhecer a cinética de uma reação significa saber o que acontecerá dentro do reator e na saída dele. Conhecer a velocidade na qual as reações são conduzidas, juntamente com os mecanismos e as etapas limitantes da velocidade que controlam o processo da reação, ou seja, se é o equilíbrio químico ou a transferência de massa que predomina no processo. Mas antes disso, define-se se a reação é homogênea ou heterogênea. O primeiro tipo ocorre em única fase e o segundo, com a presença de duas ou mais fases (LEVENSPIEL, 1999; FOGLER, 2009).

Conhecer a cinética química de um processo também permite obter e analisar dados de velocidade de reação para obter a lei de velocidade de uma reação específica. Dados cinéticos geralmente são obtidos de duas formas: reatores em batelada principalmente para reações homogêneas e reatores diferenciais para reações heterogêneas. Dados de reatores em batelada são coletados durante uma operação em regime transiente, enquanto que medidas no reator diferencial são tomadas durante operação em regime estacionário (FOGLER, 2009).

Através de dados cinéticos pode-se obter a energia de ativação e o tempo de meia-vida de uma reação. A energia de ativação é a energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir antes que a reação possa ocorrer, e é obtida através da correlação entre a velocidade de reação e a temperatura, a partir da equação de Arrhenius, mostrada na Equação 1 (FOGLER, 2009).

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (1)$$

Sendo k a constante de velocidade, A o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin.

O tempo de meia vida é o tempo necessário para que a concentração do reagente seja reduzida à metade do seu valor inicial. Para reações de primeira ordem, o tempo de meia vida é dado pela Equação 2 (FOGLER, 2009).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (2)$$

A reação de despolimerização do PET via hidrólise, se ocorrer abaixo do ponto de fusão do polímero, é uma reação heterogênea (CURTI e RUVOLO FILHO, 2006). Entretanto, pode-se tomar a reação como homogênea, já que o reagente principal (PET), o produto intermediário e o produto principal (PTA) são sólidos. Além disso, considera-se a solução alcalina / ácida, que inicia o processo, e a solução alcalina / ácida, que o finaliza, como os meios nos quais as reações consecutivas se passam (WAN, KAO E CHENG, 2001).

Wan, Kao e Cheng (2001) estudaram a cinética da reação de despolimerização do PET em solução de hidróxido de potássio a temperaturas de 120, 140 e 160 °C e pressões iguais a 1,7; 2,9 e 4,6 atm, considerando a reação como homogênea. A reação se passou em um reator descontínuo agitado e a cinética foi estudada com o auxílio de uma autoclave pressurizada, avaliando a relação entre a conversão do PET e o tempo. Os autores concluíram que tal reação é de primeira ordem, tanto para a concentração da solução alcalina, quanto para a concentração de PET, ressaltando que o processo foi considerado homogêneo. Além disso, obtiveram os valores de 69 kJ/mol para a energia de ativação, e 419 L/min/cm² para a constante de Arrhenius.

Além disso, outros autores também realizaram estudos cinéticos da despolimerização do PET em temperaturas abaixo de ponto de fusão e consideraram a área superficial das amostras constante durante toda a reação, tratando o sistema heterogêneo como homogêneo (MISHRA, ZOPE e GOJE, 2003; ZHANG, 2014; WANG *et al.*, 2019).

Mishra, Zope e Goje (2003), realizaram o estudo cinético baseados no produto despolimerizado e seu resíduo. Trabalharam com a relação entre a conversão de PET em produto (avaliando a massa inicial e final de PET para cada experimento) e o tempo, desconsiderando qualquer alteração de tamanho nas partículas do PET durante o experimento,

ou seja, tratando a reação como homogênea. Através dessa relação, obtiveram constantes de velocidade para duas temperaturas diferentes (200 e 250 °C). Os autores ainda obtiveram dados termodinâmicos (como energia de ativação e fator de frequência) ao estudar a relação da constante de velocidade com o inverso da temperatura para quatro pressões diferentes (500, 600, 700 e 800 psi).

De forma semelhante, Zhang (2014) estudou a despolimerização do PET avaliando a relação da concentração inicial do PET e a concentração final do produto (conversão do PET em EG) ao longo tempo. Através dessa análise, obteve a constante de velocidade para quatro temperaturas diferentes (115, 125, 135 e 145 °C). Então, através da relação entre as constantes de velocidade com o inverso do tempo, obteve o valor da energia de ativação através da equação de Arrhenius.

Wang *et al.* (2019) também utilizaram a relação entre conversão e tempo para realizarem seus estudos cinéticos, levando em consideração a massa inicial de PET e a massa final de PET em cada um dos experimentos. Através da relação da conversão com o tempo, obtiveram constantes de velocidade para três temperaturas (170, 180 e 190 °C) e, com a relação dessas três constantes de velocidade com o inverso da temperatura, obtiveram o valor da energia de ativação através da equação de Arrhenius.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta a descrição dos materiais utilizados nas reações de despolimerização do PET, e a metodologia utilizada para executá-las.

3.1 MATERIAIS

As reações de hidrólise foram realizadas com amostras de PET reciclado em formato de *flakes*, cedidas pela recicladora Frompet, com área inferior a 1,0 cm². As soluções utilizadas foram preparadas a partir de hidróxido de sódio em micro pérola P.A. (marca Química Moderna, pureza mínima de 97 %), hidróxido de potássio em lentilha P.A. (marca Neon, pureza mínima de 85 %), ácido sulfúrico P.A. (marca Química Moderna, pureza de 95 – 98 %), ácido nítrico P.A. (marca Neon, pureza mínima de 65 %) e água destilada. O PTA comercial (P.A.) foi fornecido pela Petroquímica Suape.

Papel de filtro quantitativo (faixa azul - poro médio de 2 µm) da marca Química Moderna foi utilizado nas filtrações a vácuo das soluções resultantes das reações.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta subseção serão apresentadas as metodologias utilizadas para execução das reações de hidrólise e as técnicas utilizadas para caracterização do produto obtido, além de apresentar a metodologia de disposição e discussão dos resultados.

3.2.1 Reações de hidrólise

As reações foram realizadas a partir de 50 mL de solução (NaOH, KOH, H₂SO₄ e HNO₃), cuja concentração variou de acordo com o planejamento experimental, sendo 8 ou 10 mol/L. A solução foi inicialmente aquecida em um balão de duas bocas acoplado a um sistema de aquecimento (chapa aquecedora com agitação magnética e recipiente contendo óleo de

silicone), refluxo e termômetro. Após estabilização da temperatura em 118 ± 2 °C adicionou-se rapidamente 2 g de PET, através da boca do balão onde estava acoplado o termômetro, dando início à reação. Essa temperatura foi escolhida com o objetivo de alcançar altos rendimentos em temperaturas menores que as descritas na literatura (> 130 °C), utilizando valores de tempo reacional inferiores a três horas, e sem a utilização de catalisadores adicionais (YOSHIOKA, SATO E OKUWAKI, 1994; YOSHIOKA *et al.*, 2001; KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOUTIS e ACHILIAS, 2002; RUVOLO-FILHO e CURTI, 2006; LIU *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

Para cada solução, têm-se um conjunto de etapas diferentes após o término da reação (tempo reacional variando de acordo com o planejamento experimental, sendo de duas ou três horas). Tais procedimentos foram escolhidos após testes, para aperfeiçoar a recuperação do PTA em cada um dos processos.

Para as reações com NaOH, a mistura heterogênea contendo etilenoglicol, tereftalato dissódico e resíduos de PET não hidrolisados foi acidificada com excesso de solução de ácido sulfúrico 10 % v/v até pH 1,0, para converter o sal em ácido, e resfriada em geladeira a 0 °C por 24 horas para auxiliar a formação dos cristais de PTA. Os resíduos poliméricos de PET foram removidos através de uma peneira e a solução resultante foi submetida à filtração a vácuo com lavagem em água. O PTA (insolúvel em água) foi pesado após secagem em estufa a 100 °C, durante 1 hora.

Para as reações com KOH, a mistura heterogênea contendo etilenoglicol, tereftalato de potássio e resíduos de PET não hidrolisados foi submetida a resfriamento em um banho de gelo. Em seguida, a solução resultante foi diluída em 200 mL de água destilada, e os resíduos de PET não hidrolisados foram removidos através de uma peneira. A solução então foi acidificada com excesso de solução de ácido sulfúrico 10 % v/v até pH 1,0, para converter o sal em ácido, e submetida à filtração a vácuo com lavagem em água. O PTA (insolúvel em água) foi pesado após secagem em estufa a 100 °C, durante 1 hora.

Para as reações com H₂SO₄, a mistura heterogênea contendo etilenoglicol, ácido tereftálico e resíduos de PET não hidrolisados foi submetida a resfriamento em um banho de gelo. Em seguida, a solução resultante foi diluída em 500 mL de água destilada gelada, e os resíduos de PET não hidrolisados foram removidos através de uma peneira. A solução então foi submetida à filtração a vácuo com lavagem em água. O PTA (insolúvel em água) foi pesado após secagem em estufa a 100 °C, durante 1 hora.

Para as reações com HNO_3 , a mistura heterogênea contendo etilenoglicol, ácido tereftálico e resíduos de PET não hidrolisados foi submetida a resfriamento através de um banho de gelo. Em seguida, a solução resultante foi diluída em 150 mL de água destilada gelada. A mistura foi alcalinizada com excesso de solução de KOH até pH 10, para facilitar a remoção dos resíduos de PET não hidrolisados, e submetida a filtração a vácuo para separar esses resíduos. Em seguida, a solução resultante foi acidificada com excesso de ácido sulfúrico 10 % v/v até pH 1,0, para formação dos cristais de PTA. A solução foi resfriada a 0 °C por 30 min e então foi filtrada novamente a vácuo para obtenção do PTA. O PTA (insolúvel em água) foi pesado após secagem em estufa a 100 °C, durante 1 hora.

Os rendimentos de PTA de cada ensaio foram calculados por análise gravimétrica das reações através das Equações 3 e 4. Pela Equação 3, calculou-se a massa teórica de PTA, aquela que deveria ser obtida se 100 % do PET reagente fosse convertido. A partir do valor do quociente da massa realmente obtida pela massa teórica, multiplicado por 100, calculou-se o valor do rendimento (Equação 4).

$$m_{PTA_{teórica}} = \frac{m_{PET}}{M_{PET}} \times M_{PTA} \quad (3)$$

$$R = \frac{m_{PTA_{obtida}}}{m_{PTA_{teórica}}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo $m_{PTA_{teórica}}$ a massa de PTA que deveria ser obtida, em g; m_{PET} a massa de PET utilizada na reação, em g; M_{PTA} (166,13) e M_{PET} (192,2) as massas molares do PTA e do PET, respectivamente, em g/mol; e $m_{PTA_{obtida}}$ a massa de PTA obtida na reação, em g.

3.2.2 Planejamento experimental

Para avaliar estatisticamente o processo de despolimerização do PET, ou seja, como as variáveis estudadas afetaram os resultados, foi executado um planejamento experimental ²².

As variáveis independentes do planejamento foram: tempo reacional e concentração da solução. Esses dois parâmetros são os principais do processo, além da temperatura reacional,

que foi mantida fixa durante todos os experimentos dos planejamentos experimentais. A resposta analisada foi o rendimento de PTA obtido na reação. As respostas dos planejamentos foram analisadas pelo programa *Statistica*® 10.0. Os ensaios foram executados em duplicata e estão descritos na Tabela 3, onde os termos E1 até E8 representam os ensaios.

Tabela 3 – Ensaios do planejamento experimental 2²

Ensaios	[Solução] (mol/L)	Tempo reacional (h)
E1 / E5	8	2
E2 / E6	10	2
E3 / E7	8	3
E4 / E8	10	3

Fonte: O Autor (2019).

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar o PTA obtido nas reações de despolimerização, identificando os grupos funcionais presentes em sua estrutura. As análises foram realizadas em espectrômetro modelo Spectrum 400 da marca Perkin Elmer que utiliza o software Spectrum 10. Os espectros foram adquiridos por Refletância Total Atenuada Universal (U-ATR) na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, empregando-se o total de 16 varreduras.

3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear

As técnicas de ¹H RMN e de ¹³C RMN foram utilizadas para avaliar a estrutura e a pureza do PTA. Os espectros das amostras foram obtidos numa frequência de 300 MHz, utilizando dimetilsulfóxido hexa-deuterado (DMSO-*d*₆) como solvente. O equipamento utilizado foi da marca VARIAN / Agilent, modelo NMR System, e foi calibrado com tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os dados foram processados utilizando o software MestRec®.

3.2.5 Cinética química

Após os planejamentos experimentais, foi selecionada a melhor rota para obtenção do PTA, e o experimento foi repetido, utilizando a mesma metodologia, mas com uma concentração molar da solução fixa, em três temperaturas (80, 100 e 120 °C) e em oito tempos reacionais (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos), para construção de curvas de rendimento de PTA em função do tempo reacional.

Para construção dos modelos cinéticos, foi utilizada a metodologia proposta por Wang *et al.* (2019) que, considerando a reação como homogênea, utilizou a conversão do PET em substituição a concentração da solução, para obtenção dos dados. Os autores utilizaram a relação entre conversão e tempo para realizarem seus estudos cinéticos, levando em consideração a massa inicial e final do PET em cada um dos experimentos. A equação do modelo cinético proposto pelos autores é dada pela Equação 5 e a conversão de PET é dada pela Equação 6.

$$kt = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (5)$$

$$X = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \quad (6)$$

Sendo k a constante de velocidade, t o tempo em minutos, X a conversão, W_0 a massa inicial de PET e W_1 a massa restante de PET após a reação de despolimerização, ambas em g.

A partir desses gráficos, foram obtidas as constantes de velocidade para as três temperaturas e, a partir da Equação 1, a energia de ativação do processo. A partir da Equação 2 foi calculado o tempo de meia-vida para cada temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das reações de hidrólise do PET; os resultados da caracterização do produto obtido; e os resultados do estudo cinético.

4.1 RESULTADOS DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

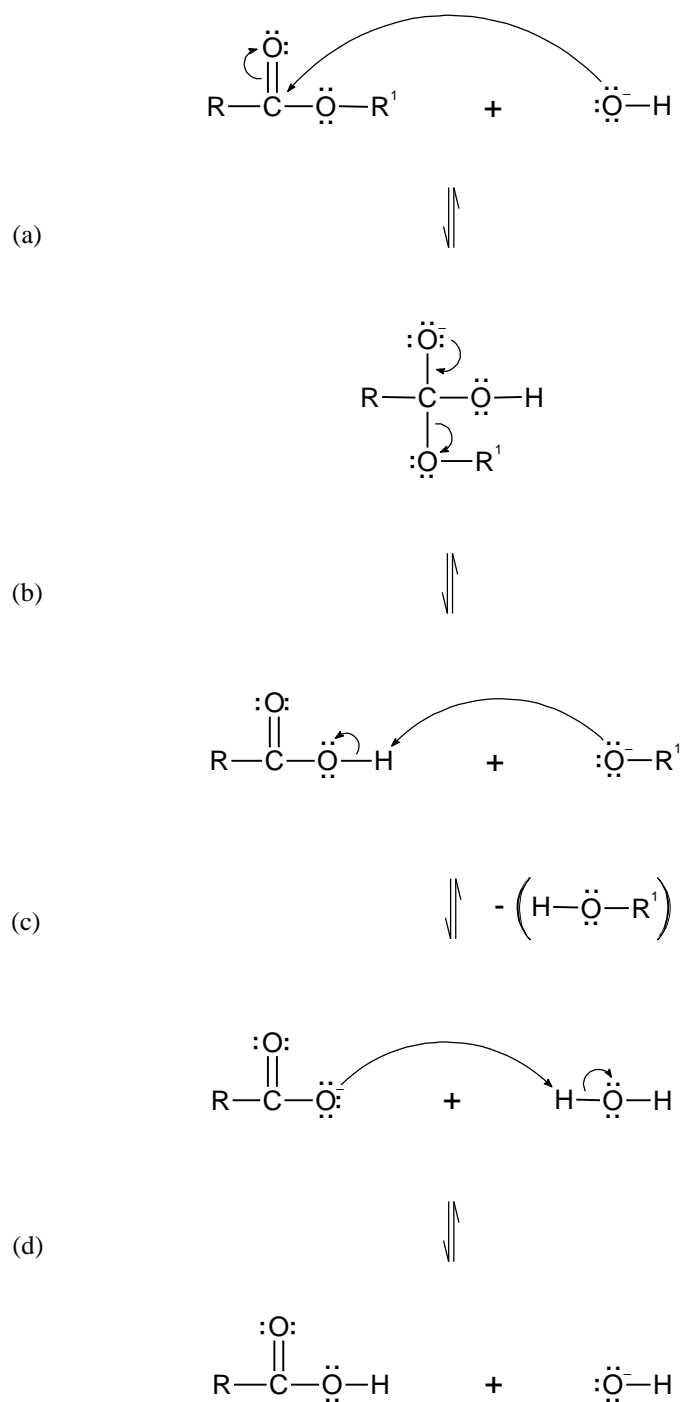
Ao final das reações em meio alcalino, observou-se uma mistura composta por uma fase líquida, levemente turva, correspondendo ao etilenoglicol e ao sal tereftalato, e uma fase sólida, formada pelos resíduos de PET não hidrolisados. Quando a mistura foi acidificada, esse sal foi convertido em PTA, que foi separado através de filtração a vácuo e secagem na estufa.

Ao final das reações em meio ácido, observou-se uma mistura composta por uma fase líquida, levemente turva e esbranquiçada, correspondente ao etilenoglicol e ao PTA, e uma fase sólida, formada pelos resíduos de PET não hidrolisados. Após filtração a vácuo e secagem na estufa, o PTA foi separado.

Na hidrólise básica de ésteres (Figura 12), o ácido carboxílico é obtido sob a forma do seu respectivo sal. Esta hidrólise se dá através de um ataque nucleofílico promovido pelo OH^- (fortemente básico), que se liga à carbonila ($\text{C} = \text{O}$) formando um intermediário tetraédrico (a). Na etapa seguinte, ocorre a expulsão do íon alcóxido ($\text{R} - \text{O}^-$) (b). Por fim, o hidrogênio da hidroxila transfere elétrons para o oxigênio, sendo abstraído pelo íon alcóxido, originando um álcool (c). A acidificação posterior à reação consome a hidroxila deslocando o equilíbrio para a formação do ácido (d) (MORRISON e BOYD, 2011; SOLOMONS, FRYHLE e JOHNSON, 2018).

Já na hidrólise ácida de ésteres (Figura 13), o ácido age protonando o oxigênio carbonílico, formando um carbocátion (a), e tornando o carbono da carbonila suscetível ao ataque nucleofílico da água (b). Posteriormente ocorre um prototropismo, que é uma troca de prótons dentro da mesma molécula (c), que pode ocorrer de forma intermolecular ou entre moléculas vizinhas. Como ocorrido na hidrólise básica, a clivagem se dá na ligação $\text{C} - \text{O}$ do intermediário tetraédrico, gerando o álcool e o ácido (d) (MORRISON e BOYD, 2011; SOLOMONS, FRYHLE e JOHNSON, 2018).

Figura 12 – Mecanismo de hidrólise de ésteres promovida por bases



Fonte: O Autor (2019).

Os ensaios dos planejamentos experimentais, utilizados para avaliar as influências dos parâmetros no rendimento do PTA, foram conduzidos em ordem aleatória, para eliminar a introdução de erros sistemáticos na análise de dados. A quantidade de PTA obtida nos experimentos encontra-se nas Tabelas A.1, A.2 e A.3, e os rendimentos obtidos nos experimentos encontram-se nas Tabelas 4, 5 e 6.

Na Tabela 4 observa-se que o melhor resultado com NaOH foi obtido nos ensaios com os maiores valores das variáveis independentes. As reações utilizando solução de hidróxido de sódio 10 mol/L geraram rendimentos em torno de 100 % de PTA. Mantendo fixo o valor da concentração de NaOH, percebe-se que a maior parte do PET já é despolimerizado nas duas primeiras horas de reação, como pode ser verificado ao comparar os resultados dos experimentos com NaOH 8 mol/L em 2 e 3 horas de reação, e os experimentos com NaOH 10 mol/L em 2 e 3 horas de reação.

Tabela 4 – Resultados do planejamento experimental ²² com NaOH com $T = 118 \pm 2$ °C

Ensaio	Condições	Rendimentos (%)	Média (%)	Desvio (%)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	74,74 / 81,23	77,99	4,6
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	98,56 / 100,00	99,28	1,0
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	90,36 / 86,58	88,47	2,7
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	100,00 / 100,00	100	0

Fonte: O Autor (2019).

Mancini e Zanin (2002) obtiveram rendimentos em torno de 95 %, enquanto Di Souza, Torres e Ruvolo-Filho (2008) conseguiram rendimentos próximos a 100 %, ambos utilizando NaOH 7,5 mol/L em reações de 5 e 6 horas respectivamente. Pode-se afirmar então que os resultados obtidos com o NaOH foram bastante satisfatórios, já que foram obtidos rendimentos semelhantes em 1/3 do tempo, quando comparados com os resultados encontrados na literatura.

Fonseca, Almeida e Vinhas (2014) alcançaram um rendimento de 92,4 % utilizando NaOH 10,82 mol/L, temperatura de 70 °C e tempo reacional de 9 horas. Neste trabalho, 99,28 % de rendimento foi alcançando utilizando NaOH 10 mol/L em apenas 2 horas, o que mostra que um aumento de 50 °C na temperatura e a utilização de uma concentração menor foi suficiente para diminuir o tempo reacional em 78 %.

Na Tabela 5, têm-se os resultados dos experimentos com KOH. Observa-se que, nas condições estudadas, os rendimentos têm valores bastante próximos, mostrando que a concentração do KOH e o tempo reacional não geraram grande influência no rendimento de

PTA. Além disso, observa-se que o KOH é uma base menos eficiente que o NaOH na despolimerização do PET, gerando rendimentos menores de PTA, nas mesmas condições.

Tabela 5 – Resultados do planejamento experimental 2² com KOH com $T = 118 \pm 2$ °C

Ensaio	Condições	Rendimentos (%)	Média (%)	Desvio (%)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	88,62 / 88,41	88,52	0,2
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	89,73 / 89,60	89,66	0,1
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	90,24 / 90,11	90,18	0,1
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	90,37 / 90,34	90,36	0,0

Fonte: O Autor (2019).

Karayannidis, Chatziavgoutis e Achilias (2002) obtiveram um rendimento de 82,1 % em 2,5 horas de reação a 120 °C em uma solução de 9 mol/L de KOH, o que mostra que os resultados obtidos com KOH também foram satisfatórios em relação ao descrito pelos autores.

Para a reação de despolimerização do PET utilizando H₂SO₄, a concentração da solução ácida (8 e 10 mol/L) e o tempo reacional (2 e 3 horas) não foram suficientes para favorecer a reação. Então, um teste de tempo reacional foi executado utilizando as soluções 8 e 10 mol/L e tempos reacionais mais altos. A solução 8 mol/L de H₂SO₄ não reagiu com o PET em 6 horas de reação, e a solução 10 mol/L reagiu brandamente, resultando em um rendimento de 8,9 % e um sólido de cor marrom, ao invés de branca. Ácido sulfúrico é conhecido por desidratar compostos orgânicos e inorgânicos, e isso provavelmente ocasionou a coloração marrom no PTA.

Nessas condições, não foi interessante proceder com o planejamento experimental, pois uma reação com tempo reacional superior a 6 horas não faz parte do objetivo desta pesquisa, além de representar um grande consumo de energia, diferentemente dos demais reagentes utilizados (NaOH, KOH e HNO₃). Resultados interessantes são reportados na literatura apenas ao utilizar ácido sulfúrico concentrado (acima de 87 %) ou tempo reacional elevado (acima de 9 horas) ou temperaturas elevadas (acima de 150 °C) o que gera um alto custo, estando também fora dos objetivos dessa pesquisa (BROWN e O'BRIEN, 1976; PUSZTASZERI, 1982; YOSHIOKA, SATO e OKUWAKI, 1994; YOSHIOKA, MOTOKI e OKUWAKI, 2001; DE CARVALHO, MUNIZ e RUBIRA, 2006).

Na Tabela 6, têm-se os resultados dos experimentos com HNO₃. Em decorrência do baixo ponto de ebulição da solução de HNO₃, as reações foram executadas numa temperatura

de 110 ± 2 °C (temperatura máxima alcançada pela solução). Observa-se que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios com os maiores valores das variáveis independentes.

Tabela 6 – Resultados do planejamento experimental 2² com HNO₃ com T = 110 ± 2 °C

Ensaio	Condições	Rendimentos (%)	Média (%)	Desvio (%)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	3,53 / 5,85	4,69	1,4
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	14,71 / 13,90	14,31	0,6
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	10,90 / 7,63	9,26	2,3
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	49,40 / 52,11	50,76	1,9

Fonte: O Autor (2019).

Fixando os valores de concentração, e comparando os resultados obtidos aumentando o tempo reacional, pode-se perceber que a diferença é muito maior quando se utiliza a concentração de 10 mol/L. Com um acréscimo de 1 hora de reação utilizando a solução 8 mol/L, houve um ganho de 4,6 pontos percentuais no rendimento, o que representa um aumento de aproximadamente 98 %. Já para a concentração de 10 mol/L, o acréscimo de 1 hora na reação gerou um ganho de 36,5 pontos percentuais no rendimento, o que representa um aumento de aproximadamente 255 %.

Fixando os valores de tempo reacional, e comparando os resultados obtidos aumentando a concentração, pode-se perceber que a diferença é muito maior quando se utiliza 3 horas de reação. Para 2 horas de reação, variando de 8 mol/L para 10 mol/L, tem-se um acréscimo de 9,6 pontos percentuais no rendimento, o que representa um aumento de aproximadamente 205 %; enquanto isso, para 3 horas de reação, variando de 8 mol/L para 10 mol/L, tem-se um acréscimo de 41,5 pontos percentuais, o que representa um aumento de aproximadamente 448 %.

Isso mostra que, além da variável concentração da solução de HNO₃ exercer maior influência no rendimento de PTA do que a variável tempo reacional, o acréscimo de apenas 2 mol/L na concentração da solução gera uma melhora significativa na conversão do PET em PTA.

Yoshioka, Okayama e Okuwaki (1998) obtiveram 60 % de perda de massa de PET utilizando HNO₃ 10 mol/L numa reação de 16 horas a 100 °C, enquanto Kumar e Rao (2003) obtiveram cerca de 90 % de despolimerização do PET utilizando HNO₃ 9,5 mol/L e a mesma temperatura, mas em apenas 5 horas de reação. Isso mostra que os resultados obtidos nesse trabalho foram bastante satisfatórios, e estão de acordo com os encontrados por esses autores.

Na Tabela 7 tem-se a comparação direta entre os rendimentos médios obtidos para as três soluções utilizadas.

Tabela 7 – Comparação entre os rendimentos médios obtidos

Ensaio	Condições	Rendimento Médio (%)		
		NaOH	KOH	HNO ₃
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	77,99	88,52	4,69
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	99,28	89,66	14,31
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	88,47	90,18	9,26
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	100	90,36	50,76

Fonte: O Autor (2019).

Pode-se observar que a hidrólise alcalina é muito mais eficiente que a hidrólise ácida, dentro das condições estudadas, pois além de gerar maiores rendimentos, são necessárias menos etapas para obtenção do PTA puro. Percebe-se ainda que, para uma concentração de 8 mol/L, o KOH gera um rendimento superior ao do NaOH. Ainda assim, o NaOH se mostra o melhor catalisador para atacar o PET nas condições estudadas.

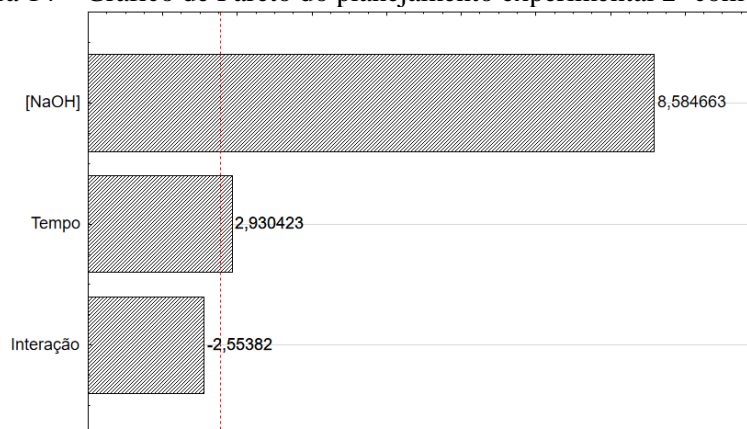
4.2 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Nesta subseção serão apresentados e discutidos os resultados das análises estatísticas das reações de hidrólise do PET nos diferentes meios reacionais.

4.2.1 Reações com NaOH

Na Figura 14 tem-se o gráfico de Pareto do planejamento com NaOH, que fornece informações sobre a influência das variáveis no rendimento do PTA através do teste t de Student.

Figura 14 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2^2 com NaOH



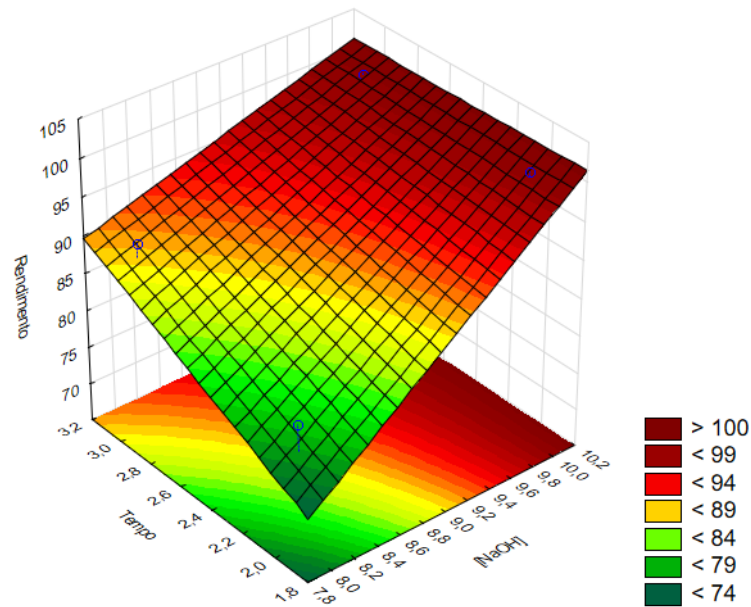
Fonte: O Autor (2019).

Ambas as variáveis independentes ultrapassaram a linha tracejada vertical da Figura 14, que indica um nível de confiabilidade de 95 %, o que mostra que ambas as variáveis influenciaram significativamente no processo. Observa-se então que a variável [NaOH] exerce maior influência no processo de despolimerização do PET pós-consumo que a variável Tempo. A variável Tempo ultrapassa pouco a linha tracejada, mostrando que sua influência no processo, dentro das condições estudadas, é pequena, com 95 % de confiança. Isso se deve ao fato de que a maioria do PET já é despolimerizado com 2 horas de reação, e existe pouca diferença de rendimento entre o tempo de 2 horas e o tempo de 3 horas de reação, principalmente para a concentração de 10 mol/L de NaOH, onde quase todo o PET é despolimerizado em 2 horas.

A Figura 14 mostra também que a interação entre as variáveis independentes não é estatisticamente significativa com 95 % de confiança. Isso significa que as influências exercidas pelas variáveis no processo podem ser seguramente avaliadas de forma independente.

As Figuras 15 e 16 ratificam o que foi observado na Tabela 4, onde os melhores resultados do planejamento são obtidos utilizando solução de hidróxido de sódio 10 mol/L.

Figura 15 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2^2 com NaOH

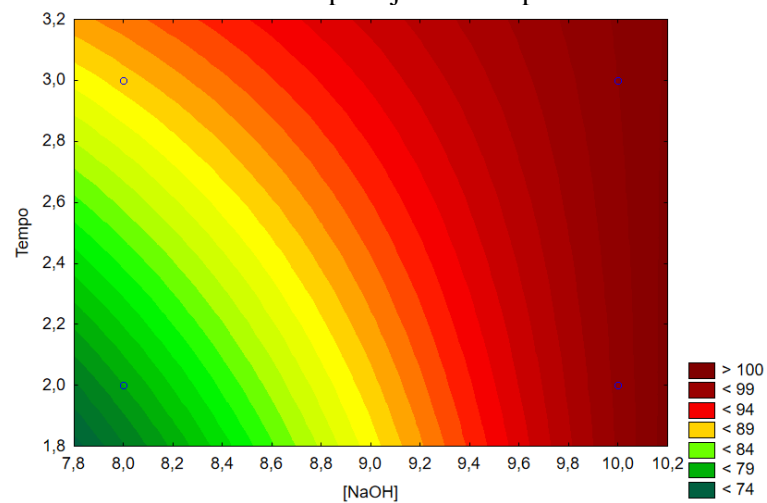


Fonte: O Autor (2019).

A superfície da Figura 15 tem a equação característica descrita pela Equação 7, onde R_1 indica o rendimento de PTA obtido na despolimerização do PET com NaOH, C_1 indica a variável concentração da solução de NaOH e t indica a variável tempo.

$$R_1 = -106,285 + 20,4125C_1 + 49,545t - 4,8825C_1t \quad (7)$$

Figura 16 – Curvas de nível do planejamento experimental 2^2 com NaOH

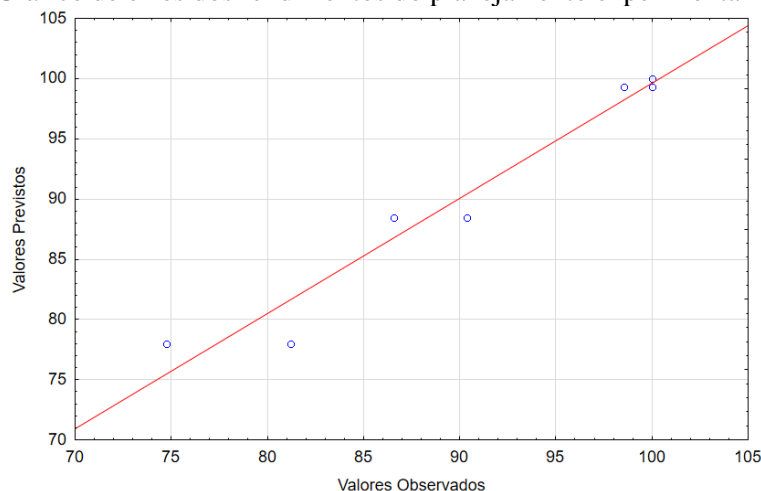


Fonte: O Autor (2019).

Observa-se a tendência da curva em crescer na direção dos maiores valores das variáveis independentes, seguindo o caminho de máxima inclinação. Essa tendência pode ser observada também pelo valor dos coeficientes de C_1 e de t na equação característica, que são positivos. O caminho de máxima inclinação indica para onde o planejamento deveria ser deslocado, se as respostas encontradas não fossem satisfatórias. Dentro das condições estudadas, um rendimento de 100 % já foi alcançado, ou seja, o objetivo do experimento foi alcançado.

A Figura 17 mostra o gráfico dos valores de rendimento observados, ou seja, aqueles obtidos experimentalmente, versus os valores de rendimento previstos, ou seja, aqueles obtidos pelo modelo estatístico. Observa-se que os valores experimentais se aproximam bastante dos valores do modelo, exceto para o caso de 8 mol/L e 2 horas (onde há um maior desvio), representados pelos pontos em 74,74 % e 81,23 %, confirmando que o modelo foi satisfatório. Além disso, têm-se os pontos sobrepostos referentes aos resultados dos ensaios com 10 mol/L e 3 horas em 100 %.

Figura 17 – Gráfico de erros dos rendimentos do planejamento experimental 2^2 com NaOH



Fonte: O Autor (2019).

Para validação dos resultados obtidos, foi realizada a análise de variância (ANOVA), que é o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010).

A análise de variância dos resultados dos experimentos com NaOH encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de variância dos resultados com NaOH

	SQ	GL	MQ	F
Regressão (R)	601,52	2	300,76	19,54
Resíduos (r)	76,92	5	15,38	
Falta de Ajuste (faj)	47,68	1	47,68	6,52
Erro puro (ep)	29,24	4	7,31	
Total (T)	678,44	7		

Fonte: O Autor (2019).

A soma quadrática devida à regressão (SQ_R) representa a regressão linear feita pelo programa para gerar o modelo estatístico da curva da Figura 15. A soma quadrática residual (SQ_r) representa o quanto os valores obtidos nos experimentos se afastam dos valores do modelo estatístico, ou seja, representa a parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir. A SQ_r se divide em soma quadrática devido a falta de ajuste (SQ_{faj}) e soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}). Quanto menor for a SQ_r , e quanto maior for a diferença entre os valores da SQ_R e da SQ_r , mais próximo os valores experimentais estarão do modelo, e menores serão os erros.

Para os experimentos com NaOH, tem-se uma grande diferença entre os valores da SQ_R e da SQ_r , o que mostra que os valores experimentais estão próximos do modelo estatístico, confirmando o que foi observado na Figura 17.

Então, através dos valores da SQ_R e da soma quadrática total (SQ_T), pode-se calcular o R^2 (coeficiente de ajuste do modelo), que é a percentagem de variação explicada pelo modelo, obtendo-se um valor de 0,8866 (88,66 %), mas esse valor não pode ser comparado a 100 %, devido à existência da contribuição do erro puro. O valor máximo de variância explicável ($R^{2'}$) é calculado pela relação $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$, que resulta num valor de 0,9569 (95,69 %). A diferença dos valores de R^2 e $R^{2'}$ mostra que o modelo teve um ajuste razoável. Os erros observados entre os valores experimentais para o ponto de 8 mol/L e 2 horas de reação, e o ponto de 8 mol/L e 3 horas de reação, em relação ao modelo estatístico (Figura 17), resultaram no aparecimento da falta de ajuste, o que faz com que o valor de SQ_r aumente, diminuindo o valor de R^2 .

Além dos valores das SQ, a ANOVA fornece os valores das médias quadráticas (MQ) que são os valores das somas quadráticas divididos pelos respectivos valores de graus de liberdade (GL). Os valores de MQ são utilizados para calcular o teste F, que permite verificar se um modelo é significativo ou não, sendo significativo quando o F calculado for maior que o F tabelado (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010). Inicialmente a relação

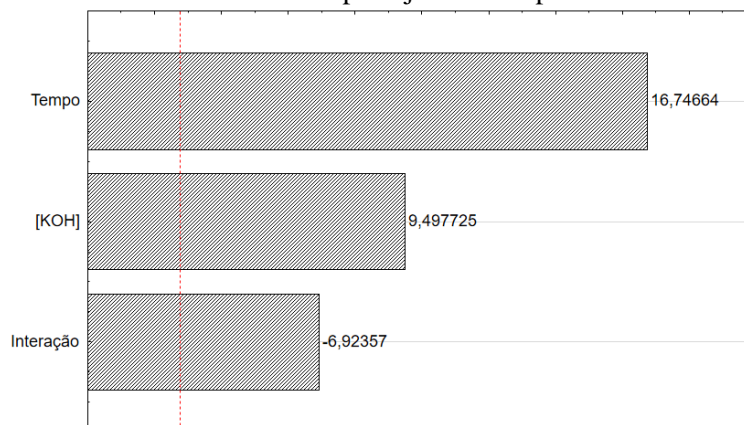
MQ_{faj}/MQ_{ep} é calculada para verificar a evidência da falta de ajuste. Essa relação resulta no valor de 6,52, que é inferior ao valor tabelado de 7,71 ($F_{1,4}$ / 95 % de confiança). Portanto o teste F pode ser calculado pela relação MQ_R/MQ_r , que é de 19,54. Levando-se em consideração que o F tabelado para o caso é 5,79 ($F_{2,5}$ / 95 % de confiança), tem-se um modelo significativo. A distribuição de F encontra-se no ANEXO A.

Outra forma de avaliar a precisão dos dados obtidos em relação à grandeza da média é o coeficiente de variação (CV). O CV é calculado pela razão entre a raiz quadrada da MQ_r pela média de todos os valores experimentais. Dados muito dispersos são pouco precisos, ou seja, quanto menor a variância (e consequentemente o CV), maior a precisão. De acordo com Vieira (2006), experimentos feitos em laboratórios não devem ter CV muito superior a 10 %. Para as reações com NaOH, tem-se um CV de 4,29 %, ou seja, os valores obtidos experimentalmente foram precisos e não apresentaram grande dispersão.

4.2.2 Reações com KOH

Na Figura 18 tem-se o gráfico de Pareto do planejamento com KOH. Novamente, ambas as variáveis independentes ultrapassaram a linha tracejada vertical, que indica um nível de confiabilidade de 95 %, o que mostra que ambas as variáveis influenciaram significativamente no processo. Observa-se então que a variável Tempo exerce maior influência no processo, diferentemente do que aconteceu com o a despolimerização com o NaOH.

Figura 18 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2^2 com KOH

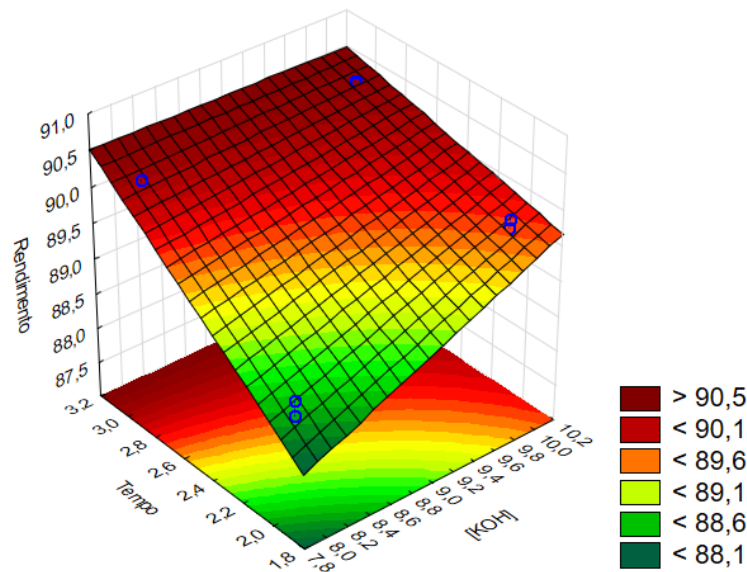


Fonte: O Autor (2019).

Além disso, a Figura 18 mostra que a interação entre as variáveis independentes também é estatisticamente significativa com 95 % de confiança. Isso significa que as influências exercidas pelas variáveis no processo não podem ser avaliadas de forma independente.

As Figuras 19 e 20 ratificam o que foi observado pela Tabela 5, onde os melhores resultados do planejamento com KOH são obtidos utilizando solução 10 mol/L e tempo reacional de 3 horas.

Figura 19 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2^2 com KOH

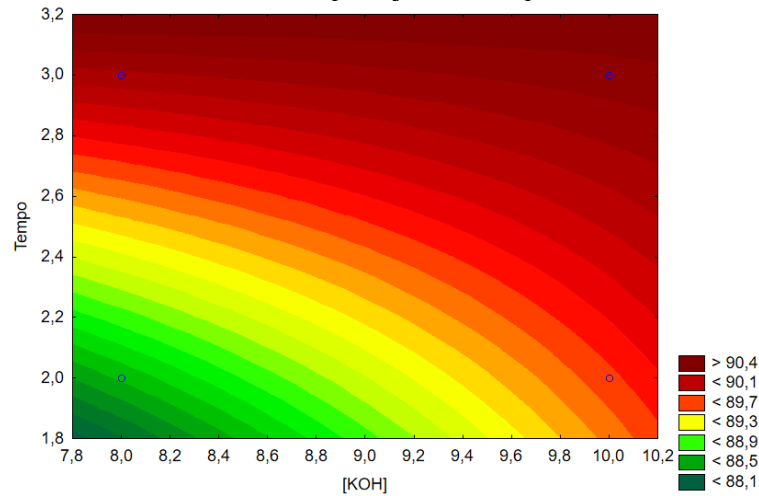


Fonte: O Autor (2019).

A superfície da Figura 19 possui a equação característica descrita pela Equação 8, onde R_2 indica o rendimento de PTA obtido na despolimerização do PET com KOH, C_2 indica a variável concentração da solução de KOH e t indica a variável tempo.

$$R_2 = 72,8516 + 1,5441C_2 + 5,5344t - 0,4847C_2t \quad (8)$$

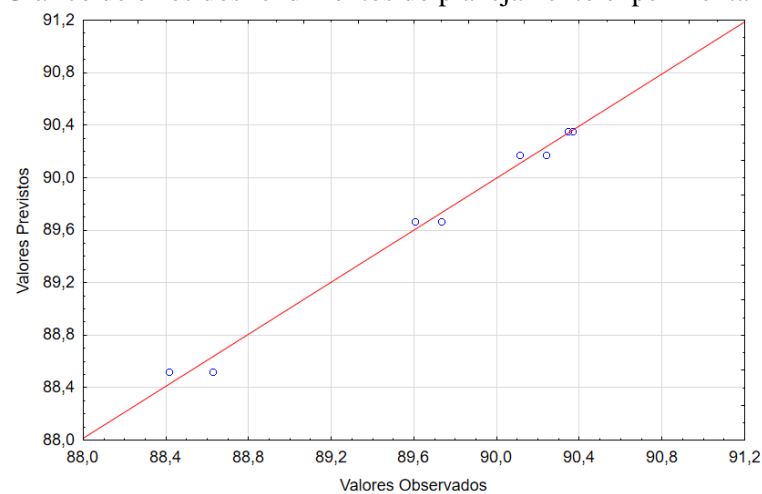
Figura 20 – Curvas de nível do planejamento experimental 2^2 com KOH



Observa-se novamente a tendência da curva em crescer na direção dos maiores valores das variáveis independentes, seguindo o caminho de máxima inclinação. Essa tendência pode ser observada também pelo valor dos coeficientes de C_2 e de t na equação característica, que são positivos. Em busca do rendimento de 100 %, o planejamento pode ser deslocado para contemplar concentrações e tempos reacionais maiores, seguindo esse caminho de máxima inclinação.

A Figura 21 mostra o gráfico dos valores observados versus valores previstos para o planejamento com KOH. Observa-se novamente que os valores experimentais se aproximam bastante dos valores do modelo estatístico, confirmando que o modelo foi satisfatório.

Figura 21 – Gráfico de erros dos rendimentos do planejamento experimental 2^2 com KOH



A análise de variância dos resultados do experimento com KOH encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise de variância dos resultados com KOH				
	SQ	GL	MQ	F
Regressão (R)	3,63	2	1,82	18,2
Resíduos (r)	0,51	5	0,10	
Falta de Ajuste (faj)	0,47	1	0,47	47,00
Erro puro (ep)	0,04	4	0,01	
Total (T)	4,14	7		

Fonte: O Autor (2019).

Para os experimentos com KOH também se observa uma diferença razoável entre os valores da SQ_R e da SQ_r , ou seja, os valores experimentais estão próximos aos valores do modelo estatístico, e os erros são pequenos, confirmando o que foi observado na Figura 21. Para o planejamento com KOH tem-se um R^2 de 0,8768 (87,68 %) e um $R^{2'}$ de 0,9903 (99,03 %), mostrando que o modelo teve um ajuste razoável. Os erros observados entre os valores experimentais para o ponto de 8 mol/L e 2 horas de reação, em relação ao modelo estatístico (Figura 21), resultaram no aparecimento da falta de ajuste, o que faz com que o valor de SQ_r aumente, diminuindo o valor de R^2 .

Para os experimentos com KOH, a relação MQ_{faj}/MQ_{ep} resulta no valor de 47, que é muito superior ao valor tabelado de 7,71 ($F_{1,4}$ / 95 % de confiança). Isso mostra que, mesmo que a relação MQ_R/MQ_r resulte num valor maior que o tabelado ($19,54 > 5,79$), o modelo possui falta de ajuste e não possui uma regressão estatisticamente significativa. Isso ocorre pelo alto valor da SQ_{faj} , ocasionada pelo fato dos valores dos rendimentos obtidos serem bastante próximos entre si, fazendo com que a faixa de variação coberta pelos fatores estudados (concentração da solução de KOH e tempo) seja pequena, e o efeito sobre a resposta (rendimento) possa estar mascarado pela extensão de erros experimentais.

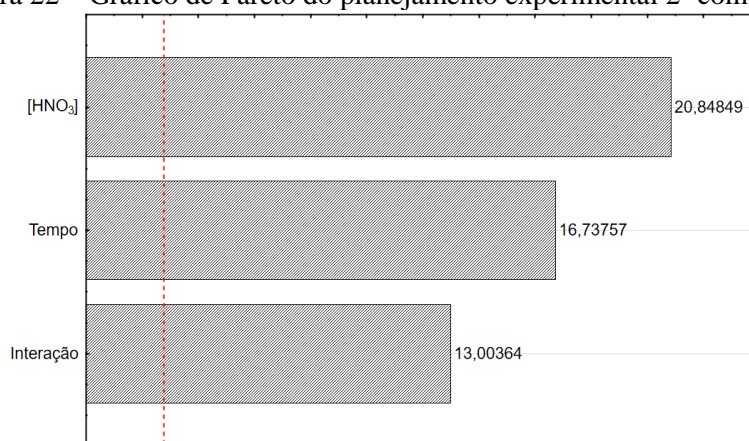
Para as reações com KOH, tem-se um CV de 0,36 %, ou seja, os valores obtidos experimentalmente foram precisos e não apresentaram grande dispersão, assim como nas reações com NaOH.

4.2.3 Reações com HNO_3

Na Figura 22 tem-se o gráfico de Pareto do planejamento com HNO_3 . Novamente, ambas as variáveis independentes ultrapassaram a linha tracejada vertical, que indica um nível de confiabilidade de 95 %, o que mostra que ambas as variáveis influenciaram significativamente no processo.

Observa-se então que a variável $[\text{HNO}_3]$ exerce maior influência no processo, assim como aconteceu com a despolimerização com o NaOH , onde a variável concentração da solução exerceu mais influência que a variável tempo.

Figura 22 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2^2 com HNO_3

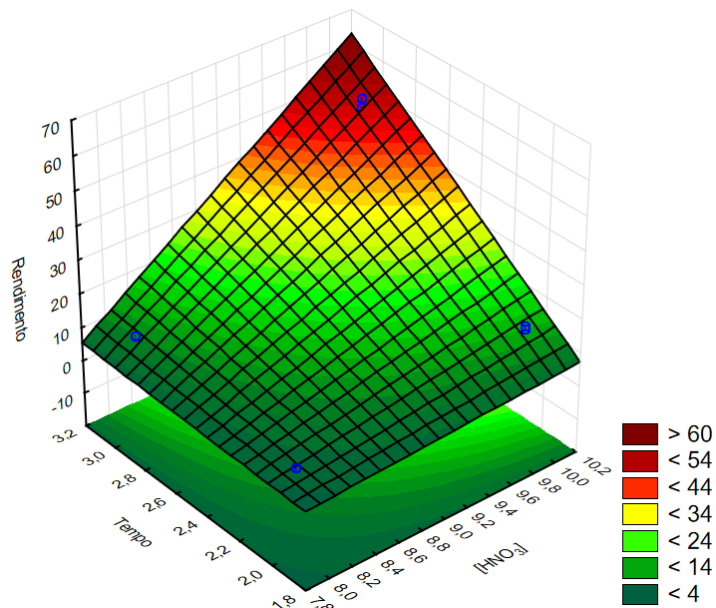


Fonte: O Autor (2019).

Além disso, a Figura 22 mostra que a interação entre as variáveis independentes também é estatisticamente significativa com 95 % de confiança. Isso significa que as influências exercidas pelas variáveis no processo não podem ser avaliadas de forma independente. Como visto anteriormente, tanto a concentração do solvente como o tempo reacional exercem influência forte no processo, ou seja, no valor do rendimento de PTA. Esse fato é observado no gráfico de Pareto pelo alcance das barras além da linha tracejada.

As Figuras 23 e 24 ratificam o que foi observado na Tabela 6, onde os melhores resultados do planejamento com HNO_3 são obtidos utilizando solução 10 mol/L e tempo reacional de 3 horas.

Figura 23 – Superfície de resposta do planejamento experimental 2^2 com HNO_3

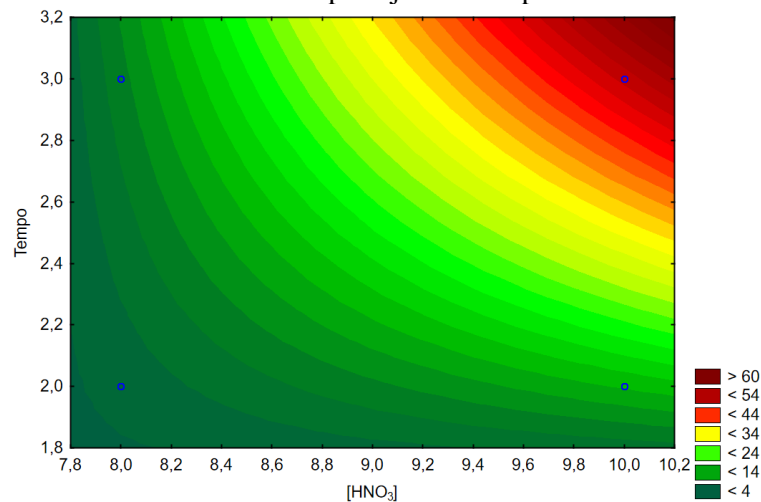


Fonte: O Autor (2019).

A superfície da Figura 23 possui a equação característica descrita pela Equação 9, onde R_3 indica o rendimento de PTA obtido na despolimerização do PET com HNO_3 , C_3 indica a variável concentração da solução de HNO_3 e t indica a variável tempo.

$$R_3 = 212,0815 - 27,0683C_3 - 122,9269t + 15,9379C_3t \quad (9)$$

Figura 24 – Curvas de nível do planejamento experimental 2^2 com HNO_3

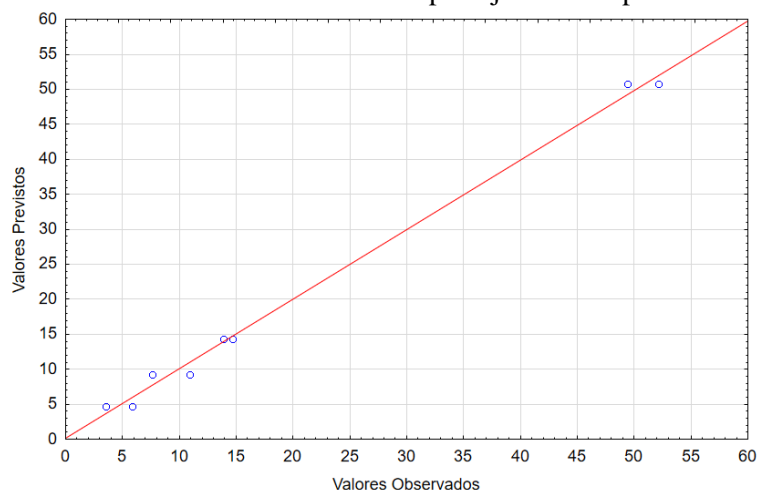


Fonte: O Autor (2019).

Observa-se novamente a tendência da curva em crescer na direção dos maiores valores das variáveis independentes, seguindo o caminho de máxima inclinação. Então, dentro das condições estudadas, o objetivo do experimento foi alcançado. Em busca do rendimento de 100 %, o planejamento pode ser deslocado para contemplar concentrações e tempos reacionais maiores, seguindo esse caminho de máxima inclinação.

A Figura 25 mostra o gráfico dos valores observados versus valores previstos para o planejamento com HNO_3 . Observa-se novamente que os valores experimentais se aproximam bastante dos valores do modelo estatístico, confirmando que o modelo foi satisfatório.

Figura 25 – Gráfico de erros dos rendimentos do planejamento experimental 2² com HNO_3



Fonte: O Autor (2019).

A análise de variância dos resultados do experimento com HNO_3 encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise de variância dos resultados com HNO_3

	SQ	GL	MQ	F
Regressão (R)	2147,59	2	1073,79	10,32
Resíduos (r)	520,05	5	104,01	
Falta de Ajuste (faj)	508,03	1	508,03	169,34
Erro puro (ep)	12,02	4	3,00	
Total (T)	2667,64	7		

Fonte: O Autor (2019).

Dessa vez tem-se um valor de SQ_r alto, o que mostra que grande parte da variação total dos valores observados em relação a média é devido aos resíduos. Para o planejamento com

HNO₃ tem-se um R² de 0,8050 (80,50 %) e um R^{2'} de 0,9955 (99,55 %), mostrando que o modelo não teve um bom ajuste.

Para os experimentos com HNO₃, a relação MQ_{faj}/MQ_{ep} resulta no valor de 169,34, que é muito superior ao valor tabelado de 7,71 (F_{1,4} / 95 % de confiança). Isso mostra que, mesmo que a relação MQ_R/MQ_r resulte num valor maior que o tabelado (10,32 > 5,79), o modelo possui grande falta de ajuste além de não possuir uma regressão estatisticamente significativa. Isso ocorre pelo alto valor da SQ_{faj}, ocasionado pela grande diferença entre os valores de rendimento quando se modifica de 2 para 3 horas o tempo reacional ou quando se modifica de 8 para 10 mol/L a concentração da solução ácida. Isso fez com que o efeito das variáveis independentes sobre a resposta (rendimento) fosse mascarado pela extensão de erros experimentais.

Para as reações com HNO₃, tem-se um CV de 51,64 %, ou seja, um valor muito superior a 10 %. Isso significa que os valores obtidos experimentalmente não foram muito precisos e apresentaram alguma dispersão. Esse alto valor do CV junto com o alto valor do teste F estão de acordo com o ajuste do modelo estatístico observado pelo baixo valor de R², ou seja, ao mesmo tempo em que os resultados experimentais não se ajustaram satisfatoriamente ao modelo estatístico, existe uma baixa precisão neles.

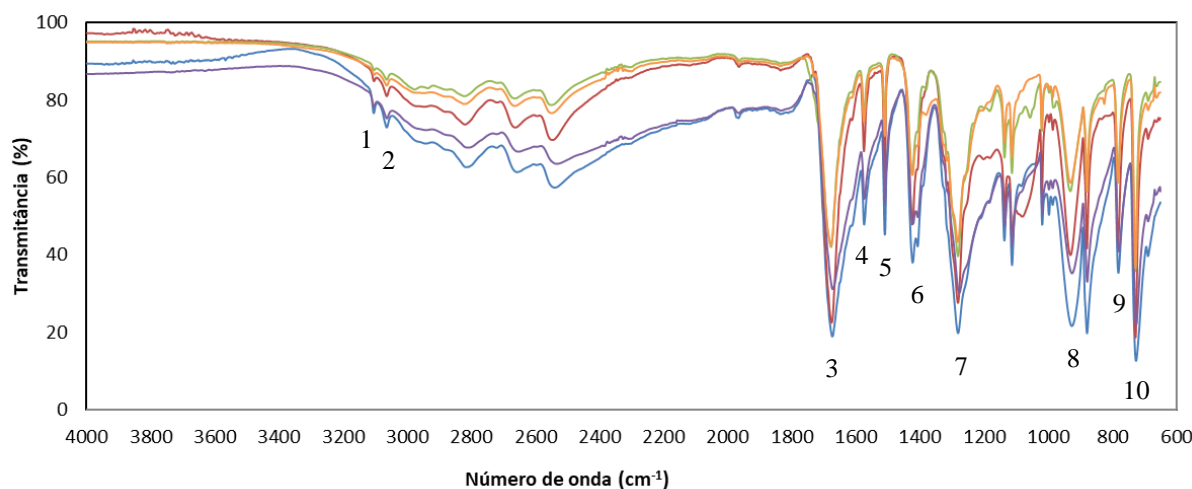
4.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

Nesta subseção serão apresentados e discutidos os resultados das análises utilizadas para caracterizar o ácido tereftálico obtido nas reações de despolimerização do PET.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 26 mostra o espectro de infravermelho de uma amostra de PTA comercial (P. A.), e também o espectro das amostras de PTA obtidos nas reações de despolimerização com NaOH, KOH, H₂SO₄ e HNO₃. Observa-se grande similaridade das bandas vibracionais dos espectros em todas as amostras de PTA obtidas nos experimentos com a amostra de PTA comercial, o que comprova a identificação do PTA obtido em todos os experimentos.

Figura 26 – Espectros FTIR do PTA comercial (azul), do PTA obtido com NaOH (vermelho), obtido com KOH (verde), obtido com H₂SO₄ (roxo) e obtido com HNO₃ (laranja)



Fonte: O Autor (2019).

As atribuições das bandas do espectro do PTA são indicadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Atribuições das bandas do espectro de PTA

Modo vibracional	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade da banda	Indicação na Figura 26
v (Ar – H)	3104 e 3064	Fracas	1, 2
v (O – H)	3200 – 2300	Média	-
v (C = O)	1674	Forte	3
v (Ar) ou v (C = C)	1574 e 1510	Médias	4, 5
δ (O – H)	1423	Média	6
v (C – O)	1281	Forte	7
ω (O – H)	926	Forte	8
ω (Ar – H)	781 e 726	Média e Forte	9, 10

Onde: v representa estiramento, δ representa dobramento e ω representa dobramento fora do plano.

Fonte: O Autor (2019).

Diversos autores encontraram bandas com número de onda semelhantes nos espectros de PTA de seus trabalhos. Mancini e Zanin (2002) realizaram a despolimerização do PET com NaOH e identificaram no espectro de PTA a banda característica do estiramento da ligação O – H na faixa de 2200 a 3400 cm⁻¹ e a banda característica do estiramento da ligação C = O em 1680 cm⁻¹, comparando o espectro de PTA obtido nos experimentos com o espectro de PTA comercial, obtendo bandas bastante semelhantes.

Liu *et al.* (2011) realizaram a despolimerização do PET em álcool com o auxílio de micro-ondas e SiC como catalisador, e identificaram no espectro de PTA a banda característica

do estiramento da ligação O – H na faixa de 2500 a 3100 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da ligação C – O em 1287 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da ligação C = O em 1689 cm^{-1} , e a banda característica do dobramento fora do plano da ligação Ar – H em 731 cm^{-1} .

Vanini *et al.* (2013) realizaram a despolimerização do PET com NaOH e o catalisador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), e identificaram no espectro de PTA a banda característica do estiramento da carbonila em 1660 cm^{-1} e a banda característica do dobramento fora do plano da ligação Ar – H em 725 cm^{-1} .

Zhang *et al.* (2013) realizaram a despolimerização do PET na presença do $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, um politungstofosfato de amônio quaternário, como catalisador, e identificaram no espectro de PTA a banda característica do estiramento da ligação O – H na faixa de 2500 a 3250 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da carbonila em 1685 cm^{-1} , a banda característica do dobramento da ligação O – H em 1425 cm^{-1} e a banda característica do estiramento da ligação C = C do anel aromático em 1574 cm^{-1} .

Fonseca *et al.* (2014) realizaram a despolimerização do PET com NaOH, e identificaram no espectro de PTA a banda característica do estiramento da carbonila em 1670 cm^{-1} , a banda característica do dobramento da ligação O – H em 1425 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da ligação C = C do anel aromático em 1574 cm^{-1} e a banda característica do dobramento fora do plano da ligação Ar – H em 726 cm^{-1} , comparando o espectro de PTA obtido nos experimentos com o espectro de PTA comercial, obtendo bandas bastante semelhantes.

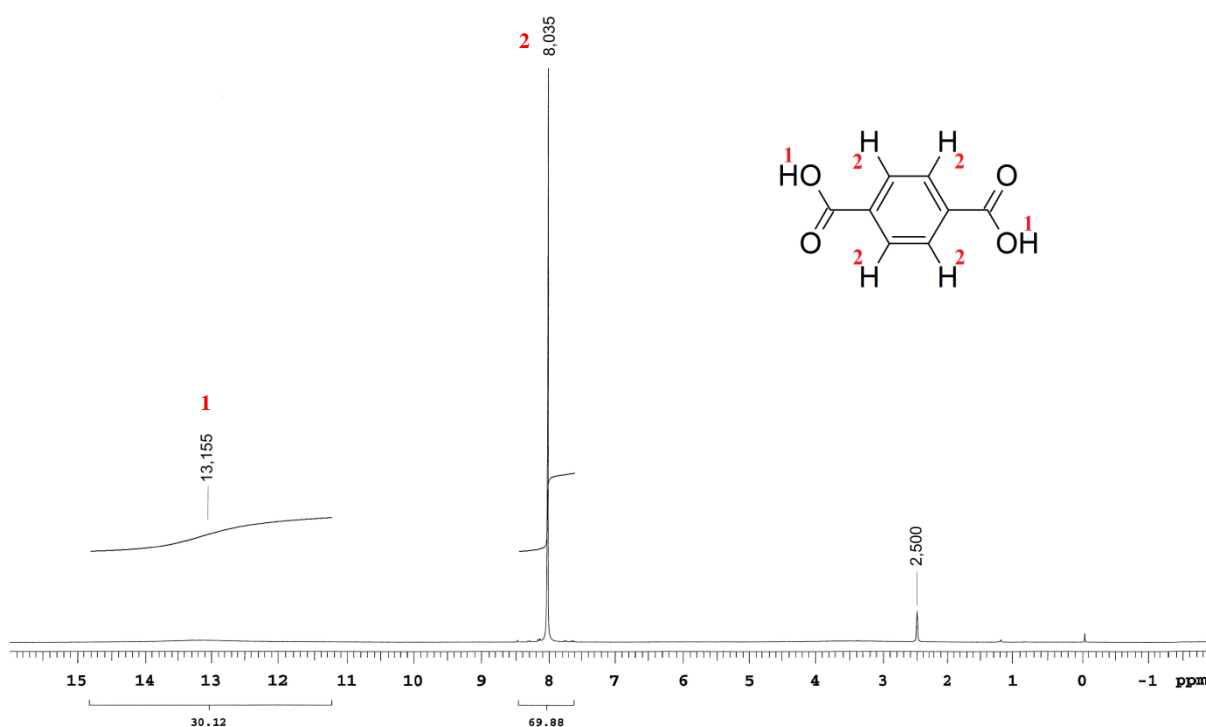
Zanela, Muniz e Almeida (2018) realizaram a despolimerização do PET com NaOH, e identificaram no espectro de PTA a banda característica do estiramento da ligação O – H na faixa de 2130 a 3330 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da carbonila em 1600 cm^{-1} , a banda característica do dobramento da ligação O – H em 1430 cm^{-1} , a banda característica do estiramento da ligação C = C do anel aromático em 1580 cm^{-1} e a banda característica do dobramento fora do plano da ligação Ar – H em 784 cm^{-1} .

As bandas encontradas na Figura 26 também estão de acordo com o espectro de PTA encontrado no banco de dados *Spectral Database for Organic Compounds*, o que indica a pureza dos produtos obtidos nas reações de hidrólise do PET (SDBS, 2019).

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 27 representa o espectro de ^1H RMN do PTA obtido no experimento com NaOH. Verifica-se a presença dos prótons dos grupos hidroxila de ácido carboxílico, indicados pelo índice 1, e os quatro prótons do anel aromático para-substituído, indicados pelo índice 2. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são dados para ambos: 13,16 (s, 2H, OH) e 8,04 (s, 4H, H-Ar) respectivamente.

Figura 27 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com NaOH, em $\text{DMSO-}d_6$



Fonte: O Autor (2019).

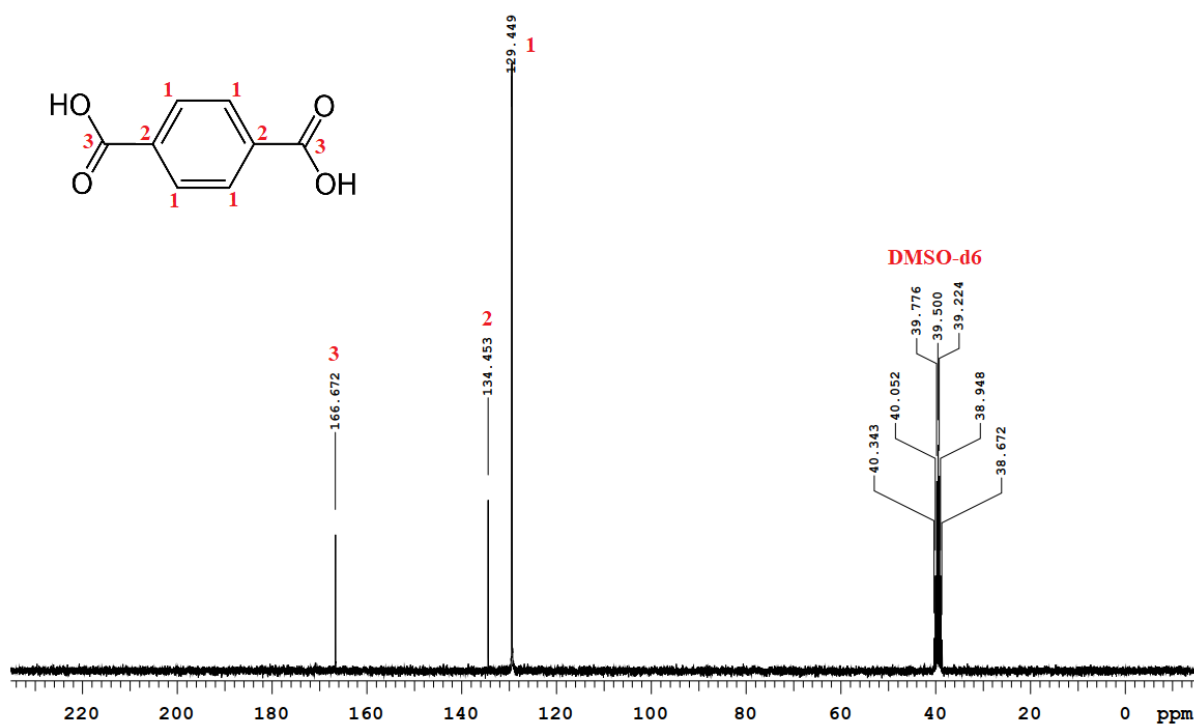
Os anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos, cujos substituintes são iguais, apresentam dois eixos de simetria, como é o caso do ácido tereftálico, por isso, todos os hidrogênios aromáticos são magneticamente equivalentes e estão associados a apenas um singlete no espectro. Observa-se também o deslocamento químico referente ao solvente em 2,50 ppm.

Se na amostra de PTA fosse detectada a presença de água, um pico apareceria em aproximadamente 3,30 ppm, referente à HOD (água residual), o que não aconteceu, garantindo a eficiência do processo de recuperação do produto formado, uma vez que, na literatura, o

processo de recuperação do ácido tereftálico está associado à presença de água (OKU, HU e YAMADA, 1997; ISSAM, SUFIA HENA e NURUL KHIZRIEN, 2012; FONSECA, ALMEIDA E VINHAS, 2014).

A Figura 28 representa o espectro de ^{13}C RMN do PTA obtido no experimento com NaOH. Verifica-se a presença dos carbonos das carbonilas indicados pelo índice 3, os carbonos do anel aromático nos quais as carbonilas estão ligadas, indicados pelo índice 2 e os demais carbonos do anel aromático indicados pelo índice 1. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são, respectivamente, 166,67, 134,45 e 129,45. Observa-se também os carbonos do solvente DMSO- d_6 em 39,50 ppm, como um septeto.

Figura 28 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com NaOH, em DMSO- d_6



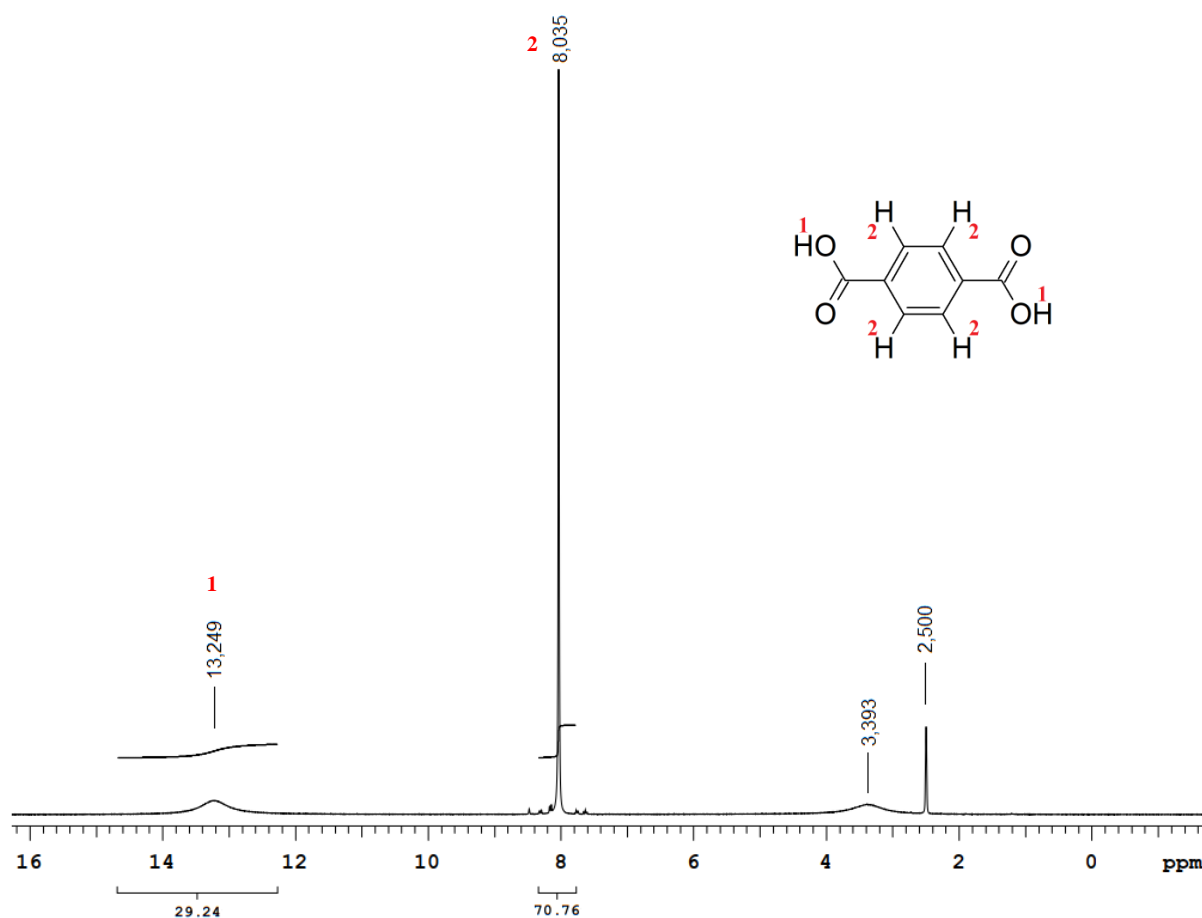
Fonte: O Autor (2019).

Os anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos, cujos substituintes são iguais, apresentam dois eixos de simetria, como é o caso do ácido tereftálico, por isso, todos os carbonos com índice 1 são magneticamente equivalentes e estão associados a apenas um sinal no espectro. O mesmo vale para os carbonos com índice 2 e 3.

Os valores dos deslocamentos observados na Figura 27 e na Figura 28 estão de acordo com a literatura, o que indica a pureza do produto obtido na reação de despolimerização do PET com NaOH (LIU, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

A Figura 29 representa o espectro de ^1H RMN do PTA obtido no experimento com KOH. Verifica-se novamente a presença dos prótons dos grupos hidroxila de ácido carboxílico indicados pelo índice 1, e os quatro prótons do anel aromático para-substituído indicados pelo índice 2. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são: 13,25 (s, 2H, OH) e 8,04 (s, 4H, H-Ar) respectivamente. Observa-se também o deslocamento químico referente ao solvente em 2,50 ppm e o pico em 3,39 ppm, correspondente à água residual que pode estar presente no solvente, que é bastante higroscópico.

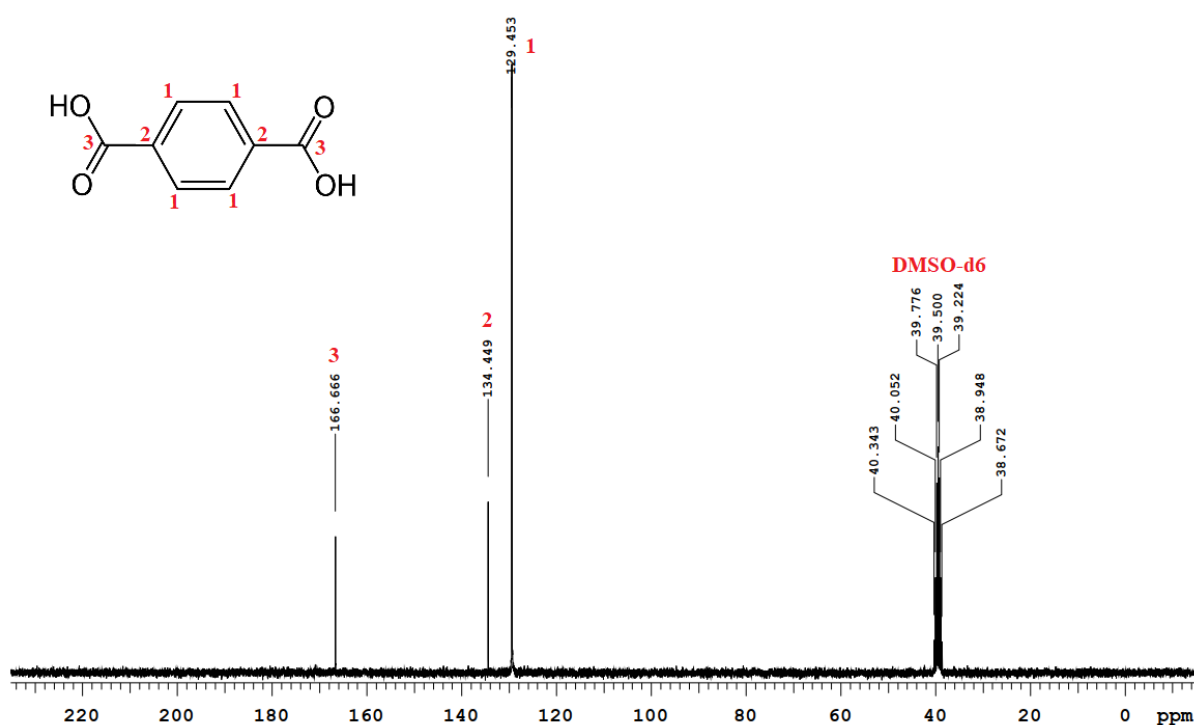
Figura 29 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com KOH, em $\text{DMSO-}d_6$



Fonte: O Autor (2019).

A Figura 30 representa o espectro de ^{13}C RMN do PTA obtido no experimento com KOH. Verifica-se novamente a presença dos carbonos das carbonilas indicados pelo índice 3, os carbonos do anel aromático nos quais as carbonilas estão ligadas, indicados pelo índice 2 e os demais carbonos do anel aromático indicados pelo índice 1. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são, respectivamente, 166,67, 134,45 e 129,45. Observa-se também os carbonos do solvente DMSO- d_6 em 39,50 ppm, como um septeto.

Figura 30 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com KOH, em DMSO- d_6

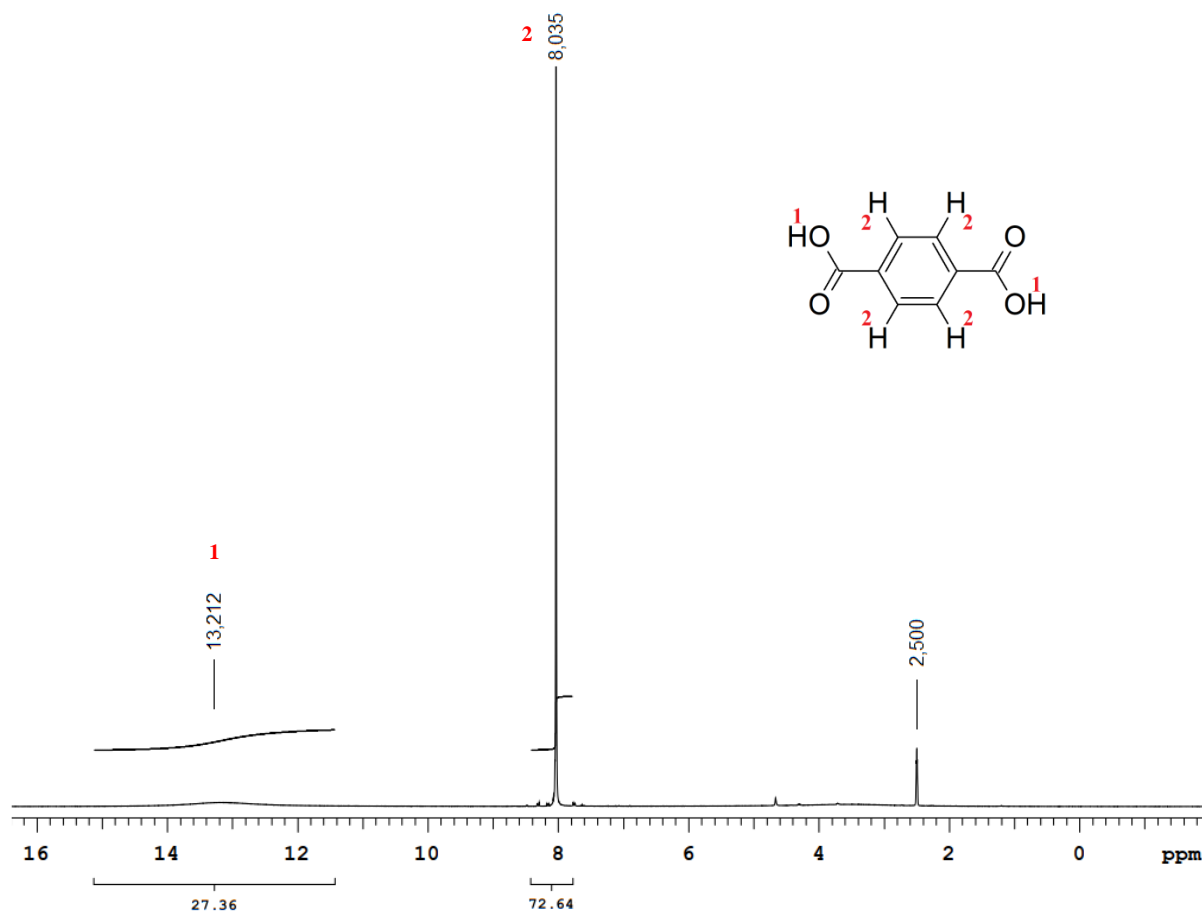


Fonte: O Autor (2019).

Os valores dos deslocamentos observados na Figura 29 e na Figura 30 estão de acordo com a literatura, o que indica a pureza do produto obtido na reação de despolimerização do PET com KOH (LIU, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

A Figura 31 representa o espectro de ^1H RMN do PTA obtido no experimento com H_2SO_4 . Verifica-se a presença dos prótons dos grupos hidroxila de ácido carboxílico indicados pelo índice 1 e os quatro prótons do anel aromático para-substituído indicados pelo índice 2. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são: 13,21 (s, 2H, OH) e 8,04 (s, 4H, H-Ar) respectivamente. Observa-se também o deslocamento químico referente ao solvente em 2,50 ppm.

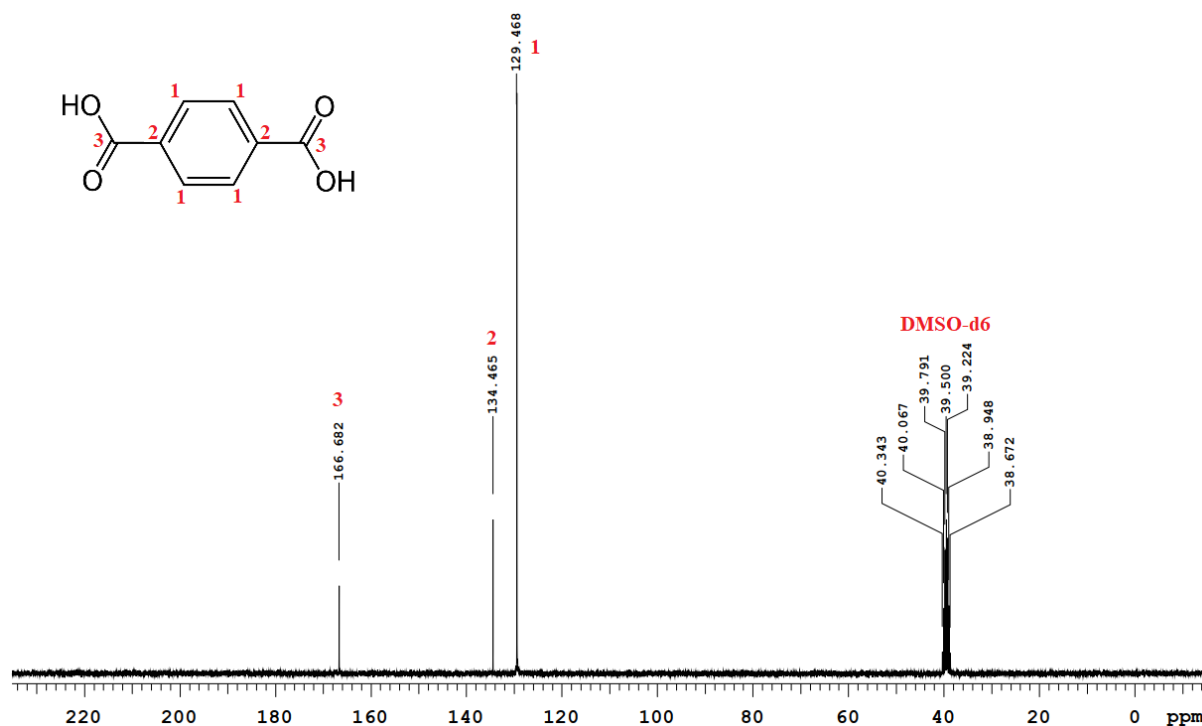
Figura 31 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com H_2SO_4 , em $\text{DMSO-}d_6$



Fonte: O Autor (2019).

A Figura 32 representa o espectro de ^{13}C RMN do PTA obtido no experimento com H_2SO_4 . Verifica-se novamente a presença dos carbonos das carbonilas indicados pelo índice 3, os carbonos do anel aromático nos quais as carbonilas estão ligadas, indicados pelo índice 2 e os demais carbonos do anel aromático indicados pelo índice 1. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são, respectivamente, 166,68, 134,46 e 129,47. Observa-se também os carbonos do solvente $\text{DMSO-}d_6$ em 39,50 ppm, como um septeto.

Figura 32 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com H_2SO_4 , em $\text{DMSO-}d_6$

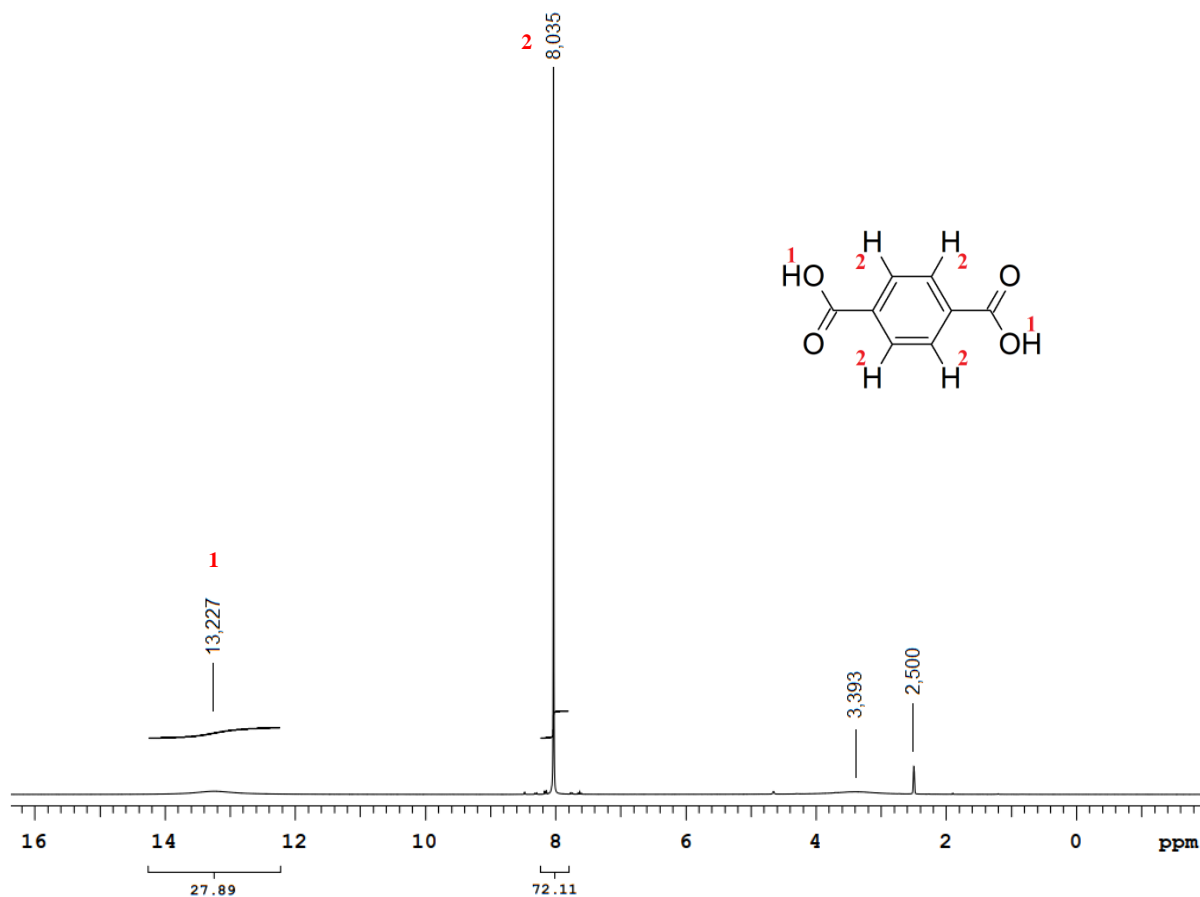


Fonte: O Autor (2019).

Mesmo o PTA obtido na reação de despolimerização do PET com H_2SO_4 sendo de coloração marrom, os valores dos deslocamentos observados na Figura 31 e na Figura 32 estão de acordo com a literatura, o que indica a pureza do produto (LIU, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

A Figura 33 representa o espectro de ^1H RMN do PTA obtido no experimento com HNO_3 . Verifica-se a presença dos prótons dos grupos hidroxila de ácido carboxílico indicados pelo índice 1 e os quatro prótons do anel aromático para-substituído indicados pelo índice 2. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são: 13,23 (s, 2H, OH) e 8,04 (s, 4H, H-Ar) respectivamente. Observa-se também o deslocamento químico referente ao solvente em 2,50 ppm e o pico em 3,39 ppm, correspondente à água residual que pode estar presente no solvente, que é bastante higroscópico.

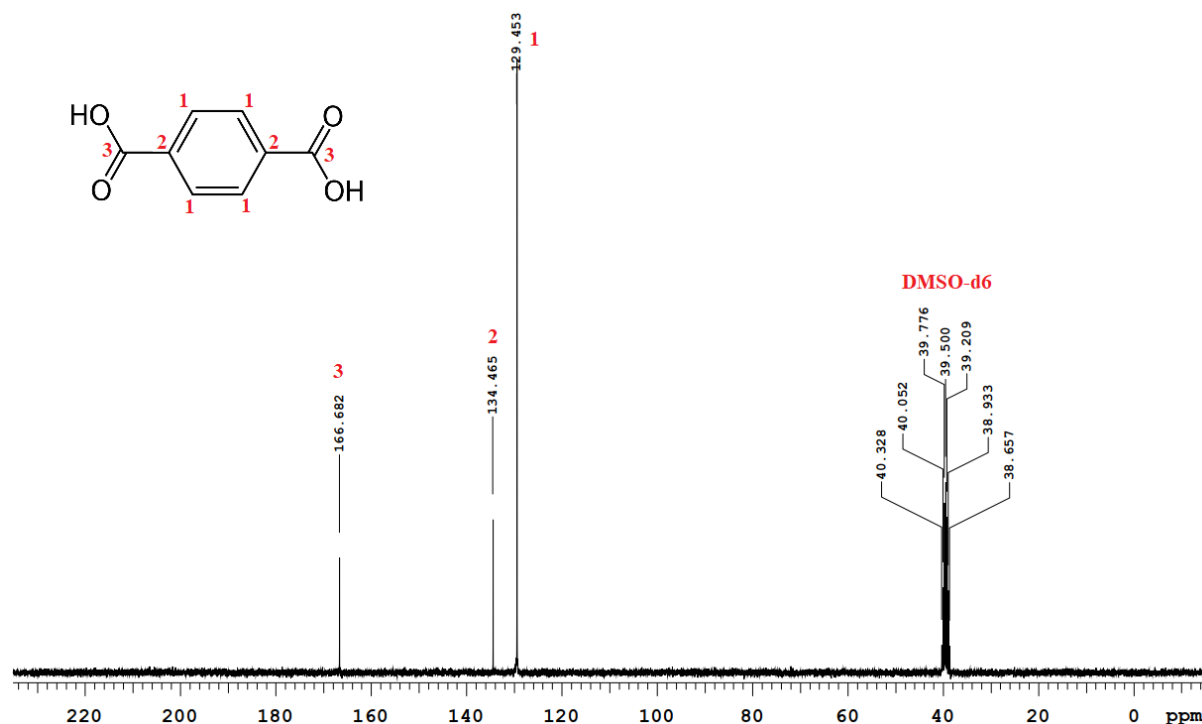
Figura 33 – Espectro de ^1H RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com HNO_3 , em $\text{DMSO-}d_6$



Fonte: O Autor (2019).

A Figura 34 representa o espectro de ^{13}C RMN do PTA obtido no experimento com HNO_3 . Verifica-se novamente a presença dos carbonos das carbonilas indicados pelo índice 3, os carbonos do anel aromático nos quais as carbonilas estão ligadas, indicados pelo índice 2 e os demais carbonos do anel aromático indicados pelo índice 1. Os deslocamentos químicos (δ , em ppm) são, respectivamente, 166,68, 134,46 e 129,45. Observa-se também os carbonos do solvente $\text{DMSO-}d_6$ em 39,50 ppm, como um septeto.

Figura 34 – Espectro de ^{13}C RMN do monômero PTA obtido da despolimerização do PET com HNO_3 , em $\text{DMSO-}d_6$



Fonte: O Autor (2019).

Os valores dos deslocamentos observados na Figura 33 e na Figura 34 estão de acordo com a literatura, o que indica a pureza do produto obtido na reação de despolimerização do PET com HNO_3 (LIU, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

4.4 CINÉTICA QUÍMICA

Dentre as rotas e as condições estudadas para despolimerização do PET, a melhor foi utilizando NaOH 10 mol/L. Então, novos experimentos foram feitos mantendo fixa essa concentração da solução de NaOH , e variando a temperatura e o tempo reacional.

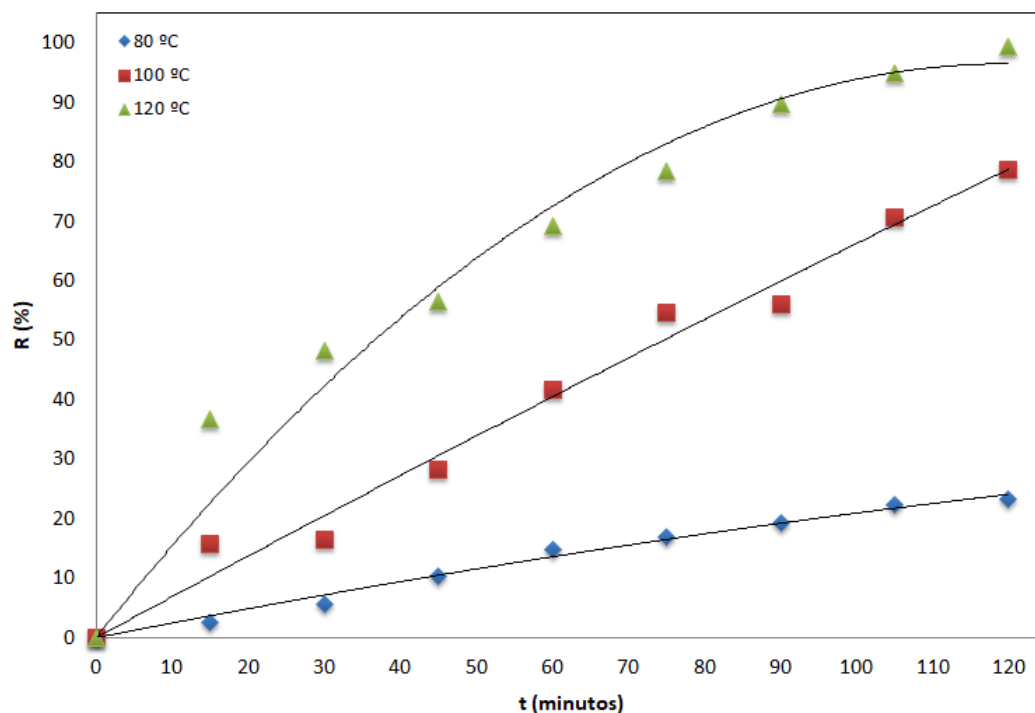
As massas de PTA obtidas nos experimentos para construção da cinética encontram-se na Tabela A.4, e os rendimentos de PTA encontram-se na Tabela 12 e na Figura 35.

Tabela 12 – Resultados dos experimentos para construção das curvas cinéticas

Tempo (min)	Rendimento (%)		
	T ₁ = 80 °C	T ₂ = 100 °C	T ₃ = 120 °C
0	0	0	0
15	2,5	15,7	36,8
30	5,6	16,4	48,2
45	10,4	28,3	56,4
60	14,8	41,7	69,3
75	16,9	54,6	78,4
90	19,3	56,1	89,6
105	22,4	70,5	94,9
120	23,3	78,6	99,4

Fonte: O Autor (2019).

Figura 35 – Rendimento em função do tempo para a despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L



Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 35 observa-se que os melhores resultados foram obtidos com os maiores valores das variáveis estudadas na construção da cinética (temperatura e tempo reacional). Na temperatura de 120 °C, a despolimerização do PET já ocorreu com bons rendimentos mesmo em tempos reacionais menores. Além disso, percebe-se que experimentos realizados a 80 °C precisam de um tempo reacional bastante elevado para gerar rendimentos satisfatórios.

Para as três temperaturas, os resultados de rendimento em função do tempo se ajustaram bem a um polinômio de segunda ordem, com coeficientes de rendimento iguais a 0,97 para a temperatura de 120 °C e 0,99 para as temperaturas de 80 e de 100 °C.

A reação de hidrólise básica do PET é uma reação reversível e seu esquema é apresentado na Equação 10.



Com os valores de rendimento de PTA, foram calculadas as massas finais de PET para cada um dos experimentos através do Excel (Tabela B.1) e, com os valores das massas iniciais e finais de PET, foi calculada a conversão para todos os experimentos (Tabela C.1). Através dos valores de conversão, foi possível construir as curvas cinéticas nas três temperaturas, considerando o ajuste dos dados provenientes de uma reação cuja cinética é de primeira ordem e, dessa forma, obter o valor da constante de velocidade para cada uma das três temperaturas.

As curvas cinéticas para cada temperatura são mostradas na Figura 36 e as equações das linhas de tendência dos respectivos gráficos são apresentadas nas Equações 11, 12 e 13.

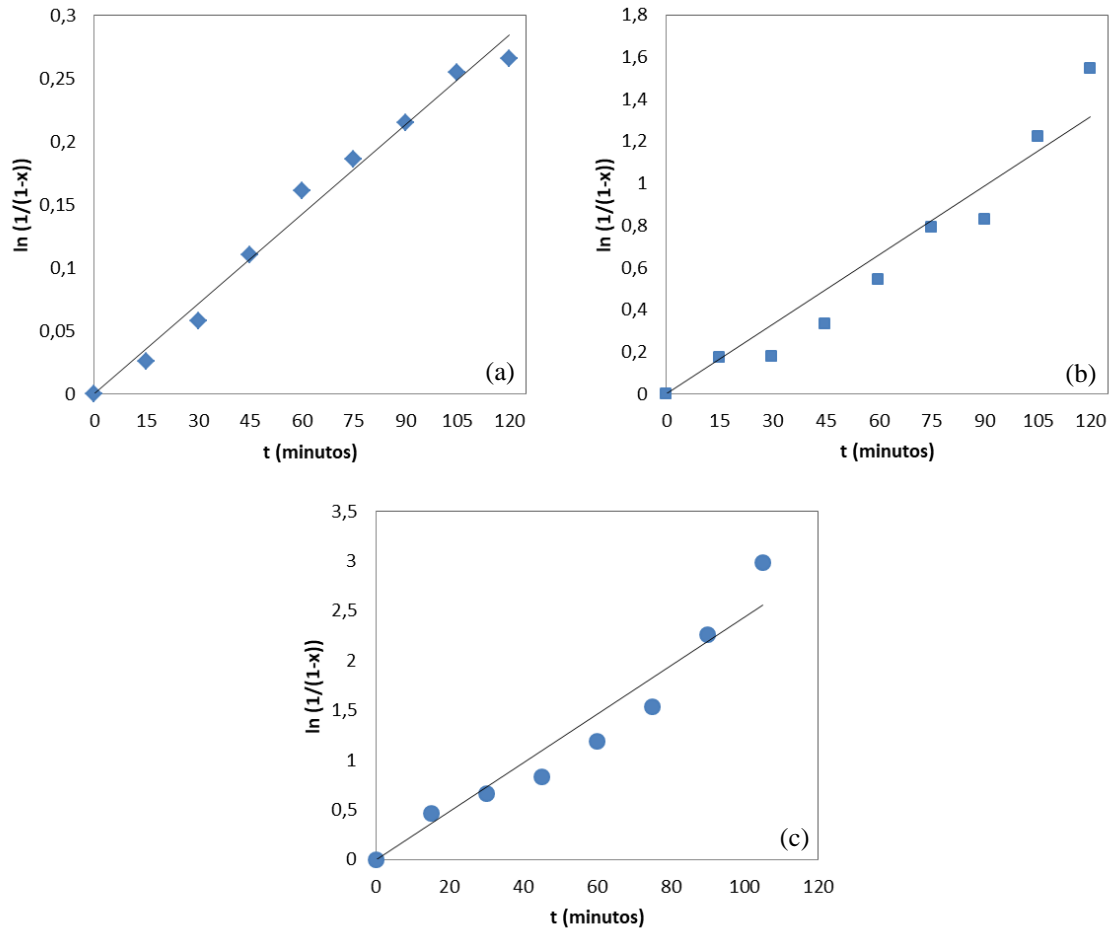
$$y_{80} = 0,0024x \quad (11)$$

$$y_{100} = 0,0110x \quad (12)$$

$$y_{120} = 0,0243x \quad (13)$$

Para temperatura de 80 °C, a constante de velocidade é de 0,0024 min⁻¹; para a temperatura de 100 °C, a constante de velocidade é de 0,0110 min⁻¹; e para a temperatura de 120 °C, a constante velocidade é de 0,0243 min⁻¹. Observa-se que o valor da constante de velocidade aumenta com o aumento da temperatura, o que é esperado, segundo a equação de Arrhenius, apresentada na Equação 1.

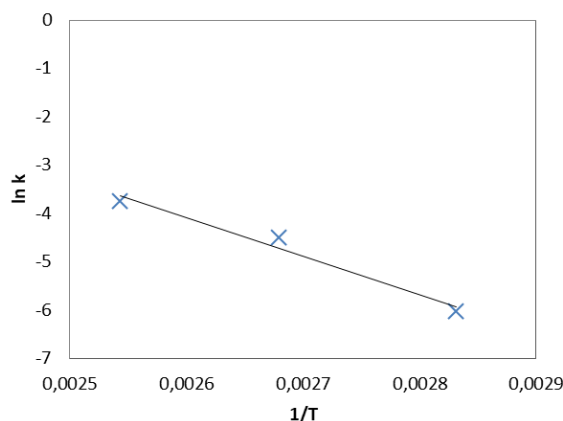
Figura 36 – Cinética de despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L em 80 °C (a), 100 °C (b) e 120 °C (c)



Por meio da linearização da Equação 1, obteve-se a Equação 14 e, conhecendo os valores das constantes de velocidade nas três temperaturas, pôde-se obter o valor da energia de ativação. Para isso, foi plotado o gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$, que se encontra na Figura 37.

$$\ln k = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (14)$$

Figura 37 – Relação linear entre $\ln k$ e $1/T$ para a cinética de despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L



Fonte: O Autor (2019).

A equação da reta da linha de tendência do gráfico da Figura 37 é dada pela Equação 15, que apresenta uma relação linear entre $\ln k$ e $1/T$, e tem um R^2 de 0,97.

$$y = -7940,3 \frac{1}{T} + 16,555 \quad (15)$$

Comparando a Equação 14 com a Equação 15, tem-se que $E_a/R = 7940,3$, ou seja, $E_a = 66,02 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor está bastante próximo a valores encontrados na literatura, onde os autores também consideraram a cinética como homogênea (WAN, KAO e CHENG, 2001; MISHRA, ZOPE e GOJE, 2003; ZHAN, 2014; WANG *et al.*, 2019). Além disso, tem-se um fator de frequência no valor de $e^{16,555} = 1,55 \times 10^7$, valor que também está próximo aos encontrados na literatura (LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2019).

A Tabela 13 apresenta um comparativo de alguns valores de energia de ativação encontrados na literatura, tanto para os casos onde a reação foi considerada homogênea como nos casos onde a reação foi considerada heterogênea.

Tabela 13 – Valores de Energia de Ativação encontrados na literatura

Estudos	Condições reacionais	Tipo de cinética	Energia de ativação (kJ/mol)	Referência
1	KOH 3,47 mol /L (120 – 140 °C)	Homogênea	69	Wan, Kao e Cheng (2001)
2	NaOH 4 mol/L (90 – 150 °C)	Heterogênea	26,3	Mishra e Goje (2003b)
3	Água supercrítica (100 – 250 °C)	Homogênea	64,13	Mishra, Zope e Goje (2003)
4	NaOH 1,67 mol/L (60 – 80 °C)	Heterogênea	68	López-Fonseca <i>et al.</i> (2009)
5	$[(CH_3)_3N(C_{16}H_{33})]_3$ [PW ₁₂ O ₄₀] (115 – 145 °C)	Homogênea	68	Zhang (2014)
6	ZnCl ₂ 40 % (170 – 190 °C)	Homogênea	98,73	Wang <i>et al.</i> (2019)
	ZnCl ₂ 50 % (170 – 190 °C)		75,76	
	ZnCl ₂ 60 % (170 – 190 °C)		62,62	
	ZnCl ₂ 70 % (170 – 190 °C)		50,55	
7	NaOH 10 mol/L (80 – 120 °C)	Homogênea	66,02	Presente estudo

Fonte: O Autor (2019).

Embora as condições experimentais das reações de despolimerização da maioria dos trabalhos listados na Tabela 13 sejam diferentes das condições experimentais desse trabalho, os valores obtidos pelos autores para a energia de ativação são próximos ao valor obtido nesse estudo.

Exceções são observadas no trabalho de Mishra e Goje (2003b), que consideraram a reação como heterogênea, e obtiveram uma energia de ativação 2,5 vezes menor que o valor obtido no referido trabalho, e no trabalho de Wang *et al.* (2019), onde valores de energia de ativação maiores foram encontrados para reações em meio ácido com baixas concentrações.

Com os valores das constantes de velocidade, pôde-se obter o valor do tempo de meia vida da reação para cada temperatura, através da Equação 2. Para a temperatura de 80 °C, o tempo de meia vida foi de 289 minutos; na temperatura de 100 °C, o tempo de meia vida foi de 63 minutos; e na temperatura de 120 °C o tempo de meia vida foi de 29 minutos, ou seja, quanto maior a temperatura, menor será o tempo necessário para que a concentração inicial de PET reduza a metade.

5 CONCLUSÕES

A execução dos ensaios dos planejamentos experimentais gerou rendimentos satisfatórios, considerando as condições operacionais. As reações de hidrólise alcalina do PET (NaOH e KOH) mostraram que o radical hidroxila é capaz de reagir com o PET sem a necessidade de temperaturas, pressões, tempos reacionais e concentrações muito elevadas. As reações de hidrólise ácida (H_2SO_4 e HNO_3) necessitam de condições severas para alcançar bons resultados, o que torna o processo de hidrólise ácida do PET um processo caro e ineficaz do ponto de vista industrial e econômico.

Aproximadamente 100 % de rendimento de PTA foi alcançado utilizando solução de NaOH 10 mol/L em apenas duas horas de reação a uma temperatura de $118 \pm 2^\circ\text{C}$, o que torna o processo interessante do ponto de vista industrial. Além disso, avaliando esse resultado do ponto de vista de processo, uma redução do tempo reacional permite a utilização de equipamentos de menor volume útil numa indústria, considerando fixo o volume de carga processada por dia, pois mais bateladas podem ser executadas.

As análises estatísticas mostraram que as variáveis estudadas (concentração da solução e tempo reacional) afetaram fortemente o rendimento das reações. Os valores de R^2 , teste F e CV obtidos mostraram que os modelos estatísticos foram bastante significativos e preditivos para os experimentos de hidrólise alcalina, e os resultados obtidos em todos os ensaios desviaram pouco do valor teórico calculado pelo modelo.

A análise cinética mostrou que os resultados de rendimento de PTA em função do tempo se ajustaram bem a um polinômio de segunda ordem. Além disso, o rendimento da reação de despolimerização do PET é diretamente proporcional à temperatura utilizada. Os valores das constantes de velocidade encontrados mostraram que, quanto maior a temperatura, mais rápida é a reação. Além disso, determinou-se o valor da energia de ativação, encontrando um valor satisfatório de $66,02 \text{ kJmol}^{-1}$.

Portanto, este trabalho permitiu comprovar a viabilidade e eficácia da reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo, obtendo um PTA com alto rendimento e alta pureza, de aparência semelhante ao PTA comercial, sendo um promissor substituto deste, na produção de novas embalagens e outros produtos plásticos, além de contribuir para evitar que esse resíduo plástico seja acumulado em aterros sanitários e no meio ambiente, contribuindo para diminuição da poluição nos centros urbanos.

Para trabalhos futuros, propõe-se:

- Utilizar PET de outras cores (como verde e azul) nas reações de hidrólise, para verificar o efeito dos pigmentos no rendimento das reações e na pureza do PTA obtido;
- Executar planejamentos experimentais em estrela com ponto central para avaliar de forma mais abrangente como as variáveis independentes (temperatura, tempo reacional e concentração da solução) influenciam na despolimerização do PET;
- Executar hidrólise neutra do PET em um reator que opere em condições supercríticas de pressão e de temperatura, para comparar com os rendimentos das hidrólises alcalina e ácida;
- Caracterizar o PET antes e depois das reações de hidrólise através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Quantificar e caracterizar o etilenoglicol obtido nas reações de despolimerização do PET, através das técnicas de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN);
- Utilizar outras técnicas para caracterizar o PTA obtido (análise elementar, DSC e TG);
- Utilizar o PTA e o etilenoglicol obtidos para repolimerizar o PET.

REFERÊNCIAS

- ABDELAAL, M. Y.; SOBAHI, T. R.; MAKKI, M. S. I. Chemical Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). **International Journal of Polymeric Materials**, v. 57, n. 1, p. 73-80, 2008.
- ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. **O que é o PET?**, 2010. Disponível em: <<http://www.abipet.com.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=81>>. Acesso em: 15 fev. 2019.
- ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. **10º Censo da reciclagem do PET no Brasil**, 2016. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 15 fev. 2019.
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil**, 2017. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/panorama/>>. Acesso em: 15 fev. 2019.
- ADSCHIRI, T.; SATO, O.; MACHIDA, K.; SAITO, N.; ARAI, K. Recovery of Terephthalic Acid by Decomposition of PET in Supercritical Water. **Kagakukogaku Ronbunshu**, v. 23, n. 4, p. 505-511, 1997.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P. **Feedstock Recycling of Plastic Wastes**. 1. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 206p.
- AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F. Z.; ESHAQ, G.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 53-64, 2016.
- AL-TAMINI, R. K.; KHALAF, M. N.; SABRI, M.; SABRI, L. Post-consumer Poly(ethylene terephthalate) Depolymerization by Waste of Battery Acid Hydrolysis. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 2, p. 88-93, 2011.
- ALLINGER, Norman L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Tradução da 2ª edição americana. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1978. 982p.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **ANVISA libera uso de embalagens PET recicladas em alimentos**, 2008. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2008/190308_2.htm>. Acesso em: 15 fev. 2019.

ASSIS, R.; FELISBERTI, M. I. A glicólise do Poli (Tereftalato de Etileno) com diferentes glicóis. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Resumos expandidos**. Campinas, SP: Unicamp, 2006.

ATTA, M. A.; ABDEL-RAOUF, M. E.; ELSAEED, S. M.; ABDEL-AZIM, A. A. Curable resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) for coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 50-59, 2006.

ATTA, M. A. Surface and thermodynamic parameters of polymeric surfactants from recycled poly(ethylene terephthalate). **Polymer International**, v. 56, p. 984-995, 2007.

AUTA, H. S.; EMENIKE, C. U.; FAUZIAH, S. H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. **Environment International**, v. 102, p. 165-176, 2017.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4 ed. Campinas: Editora Unicamp, 2010. 414p.

BARTOLOME, L.; IMRAN, M.; CHO, B. G.; AL-MASRY, W. A.; KIM, D. H. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. In: Achilias, D., **Material Recycling: Trends and Perspectives**. Croácia: Intech, 2012.

BEROE. **PET recycling - a means to save the planet**, 2017. Disponível em: <<https://www.beroeinc.com/whitepaper/pet-recycle/>>. Acesso em: 15 fev. 2019.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building**. 2 ed. New York: Wiley, 2005. 633p.

BRACH, L.; DEIXONNE, P.; BERNARD, M. F.; DURAND, E.; DESJEAN, M. C.; PEREZ, E.; VAN SEBILLE, E.; TER HALLE, A. Anticyclonic eddies increase accumulation of microplastic in the North Atlantic subtropical gyre. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 191-196, 2018.

BROWN, G. E.; O'BRIEN, R. C. Method for recovering terephthalic acid and ethylene glycol from polyester materials. US Patent 3,952,053, 1976.

CALLISTER JR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817p.

CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2011. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>>. Acesso em: 15 fev. 2019.

CERQUEIRA V.; HEMAIS C. A. Estratégia Tecnológica e a Indústria Brasileira de Transformação de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. E7-E10, 2001.

CRUZ, S. A.; OLIVEIRA, E. O.; OLIVEIRA, F. C. S.; GARCIA, P. S.; KANEKO, M. L. Q. A. Polímeros reciclados para contato com alimentos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 4, p. 340-345, 2011.

CURTI, P. S.; RUVOLO-FILHO, A. Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-Consumo em Meio Alcalino - Influência da Velocidade de Agitação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 276-285, 2006.

DE CARVALHO, G. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Hydrolysis of post-consume poly(ethylene terephthalate) with sulfuric acid and product characterization by WAXD, ¹³C NMR and DSC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1326-1332, 2006.

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

DE PAOLI, Marco A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2008. 286p.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; RUVOLO-FILHO, A. C. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 334-341, 2008.

ESCALANTE, J. M. M.; SÁNCHEZ, J. L. A.; SOBÉRON, J. M. G.; REAL, S. P. A.; HIGUERA, R. C.; BELTRÁN, A. C.; COVARRUBIAS, F. G. C. New Concrete Additive By Chemical Recycling Of PET. **Advances in Science and Technology Research Journal**, v. 8, n. 23, p. 1-5, 2014.

FÁVARO, S. L.; FREITAS, A. R.; GANZERLI, T. A.; PEREIRA, A. G. B.; CARDOZO, A. L.; BARON, O.; MUNIZ, E. C.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC E. PET And Aluminum Recycling From Multilayer Food Packaging Using Supercritical Ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 75, p. 138-143, 2013.

FOGLER, Scott T. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. São Paulo: LTC, 2009. 888 p.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Reciclagem Química do PET Pós-Consumo: Caracterização Estrutural do Ácido Tereftálico e Efeito da Hidrólise Alcalina em Baixa Temperatura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 5, p. 567-571, 2014.

GAUTO, Marcelo A. **Petróleo S. A. Exploração, produção, refino e derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2011. 130p.

GENTA, M.; YANO, F.; KONDO, Y.; MATSUBARA, W.; OOMOTO, S. Development of chemical recycling process for post-consumer PET bottles by methanolysis in supercritical methanol. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., **Technical Review**, v. 40, n. 1, p. 1-4, 2003.

GENTA, M.; IWAYA, T.; SASAKI, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 3894-3900, 2005.

GEORGE, N.; KURIAN, T. Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14185-14198, 2014.

GEYER, B.; LORENZ, G.; KANDELBAUER, A. Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 10, n. 7, p. 559-586, 2016.

GOH, H. W.; SALMIATON, A.; ABDULLAH, N.; IDRIS, A. Time, Temperature and Amount of Distilled Water Effects on the Purity and Yield of Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate Purification System. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 10, n. 2, p. 143-154, 2015.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas. BNDES Setorial, n. 21, p. 75-104, 2005. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2105.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2019.

GOTO, M.; KOYAMOTO, H.; KODAMA, A.; HIROSE, T.; NAGAOKA, S.; MCCOY, B. J. Degradation kinetics of polyethylene terephthalate in supercritical methanol. **AIChE Journal**, v. 48, p. 136-144, 2002.

GOTO, M.; SASAKI, M.; HIROSE, T. Reactions of polymers in supercritical fluids for chemical recycling of waste plastics. A Novel Method of Advanced Material Processing. **Journal of Materials Science**, v. 41 p. 1509-1515, 2006.

GOTO, M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 500-507, 2009.

GOTO, M. Subcritical and Supercritical Fluid Technology for Recycling Waste Plastics. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 59, n. 6, p. 254-258, 2016.

GUO, W-Z.; LU, H.; LI, X-K.; CAO, G-P. Tungsten-promoted titania as solid acid for catalytic hydrolysis of waste bottle PET in supercritical CO₂. **RSC Advances**, v. 6, p. 43171-43184, 2016.

HERRERA, A.; ASENSIO, M.; MARTÍNEZ, I.; SANTANA, A.; PACKARD, T.; GÓMEZ, M. Microplastic and tar pollution on three Canary Islands beaches: An annual study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, p. 494-502, 2017.

HO, L. N. T.; NGO, D. M.; CHO, J.; JUNG, H. M. Enhanced catalytic glycolysis conditions for chemical recycling of glycol-modified poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 155, p. 15-21, 2018.

IMRAN, M.; KIM, B-K.; HAN, M.; CHO, B. G.; KIM, D. H. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1686-1693, 2010.

ISSAM, A. M.; SUFIA HENA; NURUL KHIZRIEN, A. K. A New Unsaturated Poly(ester-urethane) Based on Terephthalic Acid Derived from Polyethylene Terephthalate (PET) of Waste Bottles. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 469-476, 2012.

KAMAL, M. R.; LAI-FOOK, R. A.; YALCINYUVA, T. Reactive Extrusion for the Hydrolytic Depolymerization of Polyethylene Terephthalate. **Society of Plastics Engineers, Inc. (SPE)**, v. 3, p. 2896-2900, 1994.

KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGOUTIS, D. S.; ACHILIAS, D. S. Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 250-259, 2002.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S.; SIDERIDOU, I. D.; BIKIARIS, D. N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 201-210, 2005.

KATOCH, S.; SHARMA, V.; KUNDU, P. P.; BERA, M. B. Optimization of PET Glycolysis Process by Response Surface Methodological Approach: A Two-Component Modelling Using Glycolysis Time and Temperature. **International Scholarly Research Network**, v. 2012, p. 1-10, 2012.

KHOONKARI, M.; HAGHIGHI, A. H.; SEFIDBAKHT, Y.; SHEKOOHI, K.; GHADERIAN, A. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 1-11, 2015.

KUMAR, A.; RAO, T. R. Kinetics of hydrolysis of polyethylene terephthalate pellets in nitric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1781-1785, 2003.

KUROKAWA, H.; OHSHIMA, M. A.; SUGIYAMA, K.; MIURA, H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 3, p. 529-533, 2003.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 1999. 584p.

LIU, F.; CUI, X.; YU, S.; LI, Z.; GE, X. Hydrolysis Reaction of Poly(ethylene terephthalate) Using Ionic Liquids as Solvent and Catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3561-3565, 2009.

LIU, Q.; LI, R.; FANG, T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 535-541, 2015.

LIU, Z.; LIU, R.; WANG, Y.; FAN, X.; TAO, C. Microwave-assisted Degradation of Waste Polyethyleneterephthalate (PET) at Atmospheric Pressure Using Silicon Carbide as Power Modulator. In: 2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, 2011, Nanjing, China. **Anais de Conferência**, p. 3276-3280.

LÓPEZ-FONSECA, P.; 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. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, p. 92-99, 2009.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 34-40, 2002.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química Experimental de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004. 344p.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975. 574p.

MISHRA, S.; GOJE, A. S. Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste Powder at Moderate Pressure and Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1569-1573, 2003a.

MISHRA, S.; GOJE, A. S. Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). **Polymer Reaction Engineering**, v. 11, n. 4, p. 963-987, 2003b.

MISHRA, S.; ZOPE, V. S.; GOJE, A. S. Kinetics and Thermodynamics of Hydrolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) at High Pressure and Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3305-3309, 2003.

MITTAL, A.; SONI, R. K.; DUTT, K.; SINGH, S. Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 390-396, 2010.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 16. ed. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2011. 1640p.

MUNIZ, E. C. Despolimerização de poli(tereftalato de etileno) usando etanol em condições supercríticas e catalisada por líquido-iônico. **Congresso Brasileiro de Polímeros**. Oceania Convention Center, Florianópolis, 2013.

NUNES, C. S.; DA SILVA, M. J. V.; DA SILVA, D. C.; FREITAS, A. R.; ROSA, F. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. PET depolymerization in supercritical ethanol catalyzed by [Bmim][BF₄]. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 20308-20316, 2014.

NUNES, C. S.; SOUZA, P. R.; FREITAS, A. R.; DA SILVA, M. J. V.; ROSA, F. A.; MUNIZ, E. C. Poisoning Effects of Water and Dyes on the [Bmim][BF₄] Catalysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Depolymerization under Supercritical Ethanol. **Catalysts**, v. 7, n. 2, p. 43-58, 2017.

OKU, A.; HU, L. C.; YAMADA, E. Alkali decomposition of poly(ethylene terephthalate) with sodium hydroxide in nonaqueous ethylene glycol: A study on recycling of terephthalic acid and ethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 595-601, 1997.

PARK, S. H.; KIM, S. H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. **Fashion and Textiles**, v. 1, n. 1, p. 1-17, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015. 784p.

PERRONE, Otto V. **A indústria petroquímica no Brasil**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 156p.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1373-1382, 1997.

PIVA, A. M.; WIEBECK H. **Reciclagem do Plástico. Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004, 112p.

PLASTICS INSIGHT - **Global PET Resin Market**, 2016. Disponível em: <<https://www.slideshare.net/PlasticsInsight/global-pet-resin-market-69522161/>>. Acesso em: 11 jul. 2019.

PLASTICS INSIGHT - **Polyethylene Terephthalate (PET): Production, Price, Market and its Properties**, 2018. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/>>. Acesso em: 15 fev. 2019.

PUSZTASZERI, S. F. Method for Recovery of Terephthalic Acid from Polyester Scrap. US Patent 4,355,175, 1982.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; GEEM, K. V. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24-58, 2017.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2. ed. Campinas: Editora, 2009, 358p.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

ROZENDO, Aécio Deodonio Ribeiro. **Reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo por aminólise e aplicação na síntese de poli(éster-amida)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Polímeros) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

RUVOLLO-FILHO, A.; CURTI, P. S. Chemical Kinetic Model and Thermodynamic Compensation Effect of Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) in Nonaqueous Ethylene Glycol Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 24, p. 7985-7996, 2006.

SANTOS, Antonio Cláudio. **Estudo da Reciclagem do Poli(Tereftalato de Etileno) - PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetidos à radiação ionizante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SCHEIRS, John. **Polymer Recycling: Science, Technology and Applications**. 1. ed. Wiley: Chichester, UK, 1998. 614p.

SDBS - Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi>. Acesso em: 15 fev. 2019.

SIDDIQUI, M. N.; REDHWI, H. H.; ACHILIAS, D. S. Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 214-220, 2012.

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Kinetics of Degradation of Polycarbonate in Supercritical and Subcritical Benzene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 22, p. 5337-5340, 2002.

SKOOG, Douglas A. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 1088p.

SOARES, Kinglston. **Estudo da viabilidade de obtenção de ácido tereftálico (TPA) a partir da reação de hidrólise de poli (tereftalato de etileno) reciclado de garrafas de bebidas carbonatadas**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química Orgânica 2**, 12. ed. São Paulo: LTC, 2018. 572p.

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, n. 4, p. 379-384, 2010.

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

SPYCHAJ T. **Chemical Recycling of PET: Methods and Products**. In: FAKIROV, S. **Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, p. 1252-1290.

STOSKI, A.; VIANTE, M. F.; NUNES, C. S.; MUNIZ, E. C.; FELSNERA, M. L.; ALMEIDA, C. A. P. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent. **Polymer International**, v. 65, p. 1024-1030, 2016.

TAWFIK, M. E.; ESKANDER, S. B. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 187-194, 2010.

TAWFIK, M. E.; TAWFIC, M. L. Synthesis and characterization of polysulfone based on poly(ethylene terephthalate) waste. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 7, p. 1671-1678, 2015.

VANINI, G.; DE CASTRO, V. R.; DA SILVA FILHO, E. A.; ROMÃO, W. Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 425-431, 2013.

VIEIRA, Sônia. **Análise de Variância: (Anova)**. 1 ed. São Paulo: Editora Atlas, 2006. 204p.

WAN, B. Z.; KAO, C. Y.; CHENG, W. H. Kinetics of Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) in a Potassium Hydroxide Solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 509-514, 2001.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; SONG, H.; WANG, Y.; DENG, T.; HOU, X. Zinc-catalyzed ester bond cleavage: Chemical degradation of polyethylene terephthalate. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1469-1475, 2019.

WEBB, H. K.; ARNOTT, J.; CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). **Polymers**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2013.

XI, G.; LU, M.; SUN, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 117-120, 2005.

YOSHIOKA, T.; SATO, T.; OKUWAKI, A. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150 °C for a chemical recycling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 9, p. 1353-1355, 1994.

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

YOSHIOKA, T.; MOTOKI, T.; OKUWAKI, A. Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 75-79, 2001.

ZANELA, T. M. P.; MUNIZ, E. C.; ALMEIDA, C. A. P. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Alkaline Hydrolysis and Catalyzed Glycolysis. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 226-233, 2018.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem - Aspectos gerais e tecnologia**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2009. 144p.

ZAPAROLLI, D. Brasil já é o segundo maior reciclador mundial de PET. **Plástico Moderno**, v. 405, p. 29-31, 2008.

ZECK, Scheyla Elsi Camargo. **Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

ZHANG, L.; GAO, J.; ZOU, J.; YI, F. Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste Bottles in the Presence of Dual Functional Phase Transfer Catalysts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2790-2795, 2013.

ZHANG, L. Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes catalyzed by dual functional phase transfer catalyst: A mechanism of chain-end scission. **European Polymer Journal**, v. 60, p. 1-5, 2014.

APÊNDICE A - Massas de PTA obtido nos experimentos de despolimerização do PET

Tabela A.1 – Despolimerização do PET com NaOH

Ensaio	Condições	Massas de PTA (g)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	1,292 / 1,405
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	1,703 / 1,733
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	1,562 / 1,499
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	1,731 / 1,731

Fonte: O Autor (2019).

Tabela A.2 – Despolimerização do PET com KOH

Ensaio	Condições	Massas de PTA (g)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	1,529 / 1,533
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	1,552 / 1,549
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	1,560 / 1,564
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	1,536 / 1,561

Fonte: O Autor (2019).

Tabela A.3 – Despolimerização do PET com HNO₃

Ensaio	Condições	Massas de PTA (g)
E1 / E5	8 mol/L / 2 h	0,061 / 0,101
E2 / E6	10 mol/L / 2 h	0,255 / 0,241
E3 / E7	8 mol/L / 3 h	0,188 / 0,132
E4 / E8	10 mol/L / 3 h	0,854 / 0,904

Fonte: O Autor (2019).

Tabela A.4 – Cinética de despolimerização do PET com NaOH 10 mol/L

Tempo (min)	Massa de PTA (g)		
	T₁ = 80 °C	T₂ = 100 °C	T₃ = 120 °C
15	0,044	0,271	0,635
30	0,097	0,283	0,835
45	0,180	0,489	0,977
60	0,257	0,723	1,201
75	0,293	0,944	1,355
90	0,334	0,973	1,548
105	0,388	1,220	1,641
120	0,403	1,360	1,731

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE B – Massas de PET nos experimentos de despolimerização com NaOH 10 mol/L

Tabela B.1 – Valores iniciais e finais de massa de PET nos experimentos de despolimerização com NaOH 10 mol/L

Tempo (min)	T₁ = 80 °C		T₂ = 100 °C		T₃ = 120 °C	
	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)
15	2,006	1,949	1,997	1,686	1,997	1,265
30	1,997	1,888	2,000	1,673	2,003	1,034
45	2,002	1,791	2,000	1,434	2,004	0,870
60	2,005	1,703	2,007	1,163	2,005	0,610
75	2,002	1,661	2,001	0,908	2,000	0,432
90	2,000	1,614	2,006	0,874	1,999	0,209
105	2,000	1,551	2,002	0,588	2,000	0,101
120	2,002	1,534	2,001	0,426	2,002	0,011

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE C – Valores de conversão do PET

Tabela C.1 – Valores de conversão do PET utilizados para construção das curvas cinéticas

Tempo (min)	T₁ = 80 °C	T₂ = 100 °C	T₃ = 120 °C
15	0,03	0,16	0,37
30	0,06	0,16	0,48
45	0,10	0,28	0,57
60	0,15	0,42	0,69
75	0,17	0,55	0,78
90	0,19	0,56	0,89
105	0,22	0,71	0,95
120	0,23	0,79	0,99

Fonte: O Autor (2019).

ANEXO A – Pontos de percentagem da distribuição F, 5 %

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98

Fonte: BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS (2010).