

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

RECICLAGEM QUÍMICA DE PET PROVENIENTE DE FILTROS INDUSTRIAIS  
PÓS-CONSUMO

Denise Schwantes

São Carlos  
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM QUÍMICA DE PET PROVENIENTE DE FILTROS  
INDUSTRIAIS PÓS-CONSUMO**

Denise Schwantes

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e engenharia  
De Materiais como requisito parcial à  
Obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Maria Zanin

Co-Orientador: Dr. Sandro D. Mancini

São Carlos  
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S121rq

Schwantes, Denise.

Reciclagem química de PET proveniente de filtros industriais pós-consumo / Denise Schwantes. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

164 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Polímeros. 2. Reciclagem de materiais poliméricos. 3. Glicólise. 4. Reciclagem química. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Este trabalho é dedicado à minha família que, por acreditar em um sonho meu, se viu privada de nosso convívio.

Dedico, também, a Márcio José de Oliveira.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Engenharia de Materiais (2000)

Engenheira Química (UFRGS 1997)

MEMBROS DA **BANCA EXAMINADORA** DA TESE DE DOUTORADO DE  
**DENISE SCHWANTES**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Maria Zanin  
UFSCar

Prof. Dr. Hélio Wiebeck  
DEQ/ USP

Profa. Dra. Sônia Maria Malmonge  
FEAU/UNIMEP

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli  
PPG-CEM/ UFSCar

Dr. Marcelo Chinelato  
CCDM/ UFSCar- UNESP



## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha orientadora, prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Maria Zanin por ter acreditado ser possível realizar uma tese de doutorado sem que o aluno tenha dedicação exclusiva. Agradeço também ao meu co-orientador, o prof. Dr. Sandro Donnini Mancini por ter se juntado a Maria e a mim durante a jornada.

Agradeço também:

- ao administrador Evaldo Milagres que, enquanto na coordenação de Produção do Sistema A398 e Serviços da Redução da Alcoa-Poços perguntou: “ mas e se utilizares as mangas? Elas são de plástico.....”;
- ao Eng. Jean Yamamoto pelo apoio durante a escolha do novo tema da tese e pelas horas de discussão sobre o funcionamento dos reatores;
- ao MSc. Paulo Roberto Lazarin por ter cedido as dependências do laboratório central da Alcoa para a realização deste trabalho;
- aos técnicos do Laboratório Central da Alcoa por estarem sempre estimulando o trabalho com suas perguntas e sugestões;
- à Mestre Cássia Ugucione pelas muitas conversas sobre a possibilidade de análise dos materiais particulados retidos nas mangas;
- ao Lourival Varanda pela ajuda nas análises de DSC e FTIR;
- ao prof. Dr. Luis Antônio Pessan pela permissão para o uso do FTIR e DSC;
- à Luciana (DQ/UFSCar) pelas análises de CNHS-O
- ao Fábio Evandro Jacomassi pelas análises de TG/DTG realizadas no CCDM;
- ao Químico Marcelo Montini e ao técnico químico Júlio Carvalho pelas muitas horas de análises de microscopia ótica e pela

interpretação das micrografias e ainda ao Marcelo pelas análises de DSC;

ao Dr. César Mariano pelas análises das mangas realizadas no Laboratório da M&G;

ao Mestre Fábio Lamon e ao Dr. César Mariano pela visita às dependências da M&G, pelos ensaios e pelo BHET produzido em sua empresa.



## RESUMO

Mangas filtrantes de PET como material filtrante são utilizados na separação de materiais particulados provenientes dos gases produzidos na indústria do alumínio foram submetidos a reciclagem química. A maioria das indústrias faz a disposição das mangas em aterros industriais ou ainda encaminham para centros que fazem a reciclagem energética. O particulado retido é constituído por alumina com fluoreto adsorvido e uma quantidade de carbono proveniente da decomposição do anodo das cubas eletrolíticas. A adesão das partículas no interior torna os filtros de difícil reciclagem mecânica, porque os materiais incrustados são de difícil remoção por sistemas de lavagem. Dessa forma, os filtros deste trabalho foram reciclados quimicamente através de glicólise com etilenoglicol em diferentes condições. Para as reações a pressão ambiente foi observada que há a necessidade de utilizar catalisador para acelerar a reação. O catalisador utilizado foi o bicarbonato de sódio. A melhor condição encontrada para reações a Pressão ambiente foi: temperatura de 190°C, 1% de catalisador e 20 horas de reação. O valor de conversão desta reação ficou em torno de 94%. Não foi possível determinar a ordem de reação para este sistema. As reações realizadas com um reator fechado permitiram aumentar a temperatura do sistema mesmo utilizando o etilenoglicol com temperatura de ebulição de 192°C. Nestas reações, a temperatura é a variável mais importante, atingindo maiores conversões em um tempo menor que o tempo obtido a pressão ambiente. As melhores condições encontradas foram 1% de catalisador, 190°C e 10 horas de reação e também 0,5% de catalisador, 230°C e 5 horas de reação. Para estas condições a conversão foi maior que 99%.



## INDUSTRIAL FILTER BAG CHEMICAL RECYCLING

### ABSTRACT

The PET filter bag is used in the separation of the particulates materials of the gas produced in the aluminum industry. It had been submitted a chemical recycling. Almost industries make the disposal of these materials in industrial earthwork or still they take the centers that make the energy recycling. The filter bag restrained particulate is constituted by alumina with adsorbide fluoride and an amount of carbon proceeding from the electrolytic decomposition of anode pots. The adhesion of particles in the interior becomes the filters of difficult recycling mechanics, because the incrustrated materials are not removed by the laundering. So, the filters of this work had been recycled chemically through glycolysis with ethylenoglycol. For the reactions under ambient pressure it was observed that it has the necessity to use catalyst to speed up the reaction. The catalyst used was the sodium bicarbonate. The best condition found for reactions the ambient pressure form: temperature of 190°C, 1% of catalyst and 20 hours of reaction. With these conditions the glicolysis convrtion was almost 94%. It was not possible to determine the order of ration for this system. The reactions carried through with a closed reactor had allowed increasing the temperature of the system. So, the temperature is the variable most important, reaching bigger conversions in a lesser time that the gotten time the ambient pressure. The best joined conditions had been 1% of catalyst, 190°C and 10 hours of reaction and also 0.5% of catalyst, 230°C and 5 hours of reaction. For these conditions, the reaction rate was little bigger than 99%.



## PUBLICAÇÕES

- 1- SCHWANTES, D., ZANIN, M., MANCINI, S.D., RECICLAGEM DE POLIÉSTER DE RESÍDUOS DE MANGAS FILTRANTES, II Congresso Internacional do Alumínio ABAL – São Paulo /SP. Agosto -2005 Anais,
- 2- SCHWANTES, D., ZANIN, M, ANÁLISE DE VARIÁVEIS DE GLICÓLISE EM FIBRAS DE PET DE FILTROS DE AR, Congresso de Pós-Graduação, 3., 2005, São Carlos. Anais
- 3- SCHWANTES, D., ZANIN, M, MANCINI, S.D., RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIÉSTER DE RESÍDUOS DE MANGAS FILTRANTES ORIUNDOS DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO: ESTUDO PRELIMINAR 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia- SP. Novembro de 2005. Anais.
- 4- SCHWANTES, D., ZANIN, M., AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DA REAÇÃO DE GLICÓLISE EM FIBRAS DE PET DE FILTROS DE MANGAS, 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia- SP. Novembro de 2005. Anais.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
ABREVIACÕES .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	4
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 PET.....	5
2.1.1 - Processo de Produção da Resina PET .....	6
2.2 Fibras Sintéticas .....	8
2.2.1 Processo de Fiação por Fusão .....	9
2.2.2 Fibra de Poliéster.....	11
2.2.3 Propriedades .....	12
a) Composição Química .....	12
b) Estrutura.....	13
c) Relação entre Estrutura, Propriedade e Processamento .....	14
d) Propriedades Mecânicas .....	15
e) Propriedades Químicas .....	16
f) Propriedades Ópticas .....	16
g) Outras Propriedades .....	17
2.3 Mangas Filtrantes e Filtros de Mangas .....	17
2.4 Processo de Produção do Alumínio.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 Reciclagem de Polímeros .....	25

3.2	Reciclagem Mecânica de Polímeros.....	25
3.3	Despolimerização de Polímeros -Reciclagem Química .....	28
3.3.1	Termólise .....	29
3.3.2	Solvólise .....	29
3.4	Reciclagem Química do PET .....	33
3.4.1	Metanólise .....	33
3.4.2	Hidrólise.....	35
3.4.3	Glicólise .....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
4.1	Materiais Utilizados.....	58
4.1.1	Mangas Filtrantes .....	58
4.1.2	Etileno glicol.....	60
4.1.3	Bicarbonato de Sódio .....	60
4.2	Técnicas utilizadas para a caracterização dos Materiais .....	60
4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho .....	61
4.2.2	Análise Elementar.....	62
4.2.3	Análise de espectrofotometria de Plasma Indutivamente Acoplado 63	
4.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	63
4.2.5	Termogravimetria.....	64
4.2.6	Análise Micrográfica -Micrografia Ótica .....	65
4.3	Reciclagem Mecânica e Análises Preliminares da Reação de Glicólise a Pressão Ambiente .....	65
4.4	Reações de Glicólise a Pressão Ambiente .....	69
4.5	Reações de Glicólise em Altas Pressões .....	70
4.6	Purificação dos Produtos Obtidos através da reação de Glicólise.....	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	73
5.2	Reciclagem Mecânica.....	88
5.3	Glicólise de Mangas Filtrantes -Ensaio Preliminares – Pressão Atmosférica.....	89
5.4	Glicólise a Pressão Ambiente .....	97



5.4.1	Delineamento de Experimento.....	97
5.4.2	Análise da Ordem de Reação.....	111
5.5	Glicólise a Altas Pressões .....	114
5.6	Purificação dos Produtos Obtidos através da reação de Glicólise....	120
6	CONCLUSÕES.....	127
6.1	Caracterização dos Materiais .....	127
6.2	Reciclagem Mecânica.....	127
6.3	Despolimerização de Mangas Filtrantes -Ensaio Preliminares .....	127
6.4	Glicólise a Pressão Ambiente .....	128
6.5	Glicólise a altas pressões .....	129
6.6	Caracterização do Produto Obtido.....	130
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	131
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
	ANEXO A .....	141
	ANEXO B .....	153



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1</b> - Quadro geral com esquemas de diversos processos de fiação.....	9
<b>FIGURA 2.2</b> - Algumas aberturas das fieiras para a produção de fibras perfiladas.....	10
<b>FIGURA 2.3-</b> Vários tipos de estrutura polimérica encontrados nos filamentos em diferentes estágios do processo de fiação.....	11
<b>FIGURA 2.4-</b> Diagrama esquemático da passagem do gás pelo reator....	19
<b>FIGURA 2.5-</b> Fluxo de operação do Sistema A-398 em Poços de Caldas	22
<b>FIGURA 2.6-</b> Sistema de tratamento de gases A-398.....	23
<b>FIGURA 3.1</b> Esquema simplificado da reciclagem mecânica de plásticos.....	26
<b>FIGURA 3.2-</b> Distribuição dos mercados para o PET reciclado.....	28
<b>FIGURA 3.3-</b> Degradação da cadeia polimérica por solvólise.....	30
<b>FIGURA 3.4-</b> Esquemas das reações de degradação do PET.....	32
<b>FIGURA 3.5-</b> Grau de conversão do PET pós consumo em função do tempo de despolimerização com diferentes velocidades de agitação .....	39
<b>FIGURA 4.1-</b> Fluxograma das análises realizadas nas 4 etapas do experimento.....	58
<b>FIGURA 4.2-</b> Película de tratamento 950 nas fibras da manga (Ampliação de 3944x) .....	60
<b>FIGURA 4.3-</b> Esquema do fluxo de análise da Análise Elementar.....	62
<b>FIGURA 4.4-</b> Equipamento utilizado na glicólise para reações a pressão ambiente. ....	66
<b>FIGURA 4.5-</b> Formas de PET utilizadas neste estudo, (a) fibras, (b) pedaços.....	68
<b>FIGURA 4.6-</b> Desenho esquemático do reator utilizado.....	70
<b>FIGURA 5.1-</b> a) Parte interna de uma manga nova, b) parte externa de uma manga nova.....	73

<b>FIGURA 5.2-</b> a) Parte interna de manga usada, b) parte externa de uma manga usada.....	74
<b>FIGURA 5.3-</b> Detalhe da semelhança da espessura de filtros novos e usados.....	74
<b>FIGURA 5.4-</b> Espectro na região do Infravermelho dos materiais utilizados: mangas novas e usadas.....	75
<b>FIGURA 5.5-</b> Curva DSC da fase de aquecimento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes novas utilizadas. Taxa de aquecimento 10°C/min.....	76
<b>FIGURA 5.6-</b> Curva DSC da fase de resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes novas utilizadas. Taxa de resfriamento 10°C/min.....	77
<b>FIGURA 5.7-</b> Curva DSC da fase de aquecimento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes usadas. Taxa de aquecimento 10°C/min.....	77
<b>Figura 5.8-</b> Curva DSC da fase de resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes usadas. Taxa de resfriamento 10°C/min.....	78
<b>FIGURA 5.9-</b> Micrografia das faces interna (a) e externa (b) das mangas filtrantes de fabricação da Renner Têxtil.....	80
<b>Figura 5.10-</b> Face externa da manga filtrante onde se fez a operação de raspagem.....	81
<b>Figura 5.11-</b> Micrografia ótica das fibras retiradas de uma manga filtrante nova.....	82
<b>FIGURA 5.12-</b> Micrografia ótica da face externa da manga filtrante usada, retirada do processo após o final da vida útil. Visão Geral, b) Detalhe da degradação no final de uma fibra.....	83
<b>FIGURA 5.13-</b> Micrografia ótica da face interna da manga filtrante usada, retirada do sistema de purificação de gases.....	84
<b>FIGURA 5.14</b> –Curvas TG(—) e DTG (—) do PET das mangas novas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 12,3020mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina. ....	85

<b>FIGURA 5.15</b> – Curvas TG(—) e DTG (—) do PET das mangas usadas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 12,3020mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina.....	85
<b>FIGURA 5.16</b> - Mangas Filtrantes sem a lavagem (a) e manga filtrante após o processo de lavagem (b).....	89
<b>FIGURA 5.17</b> - Gráfico da conversão da reação de glicólise com filtros em modo fibra com a variação da temperatura de reação, com tempo de reação de 24 horas.....	91
<b>FIGURA 5.18</b> - Resultado da conversão para a reação de glicólise utilizando concentrações variadas de catalisador para fibras e pedaços de filtros, a 190°C, 1 atm e 10 horas de reação.....	93
<b>FIGURA 5.19</b> - Fotos de estereomicroscópio com aumento de 128 vezes das fibras de pedaços do filtro em relação à reação por 24 horas com etilenoglicol a 190°C e 1 atm (a) Fibras não reagidas - manga virgem; (b) Fibras após reação de pedaços de mangas novas, sem catalisador; (c) Fibra após reação, com 1% de catalisador em peso.....	94
<b>FIGURA 5.20</b> - Espectros de Infravermelho das substâncias obtidas após a reação de glicólise comparadas ao BHET.....	95
<b>FIGURA 5.21</b> - Espectros de Infravermelho das substâncias obtidas após a reação de glicólise comparadas ao BHET cedido pela M&G.....	96
<b>FIGURA 5.22</b> -Gráfico de paretos apresentando os valores das interações das variáveis durante a reação de glicólise.....	100
<b>FIGURA 5.23</b> - Curva de DSC da fase de aquecimento e resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) do produto obtido através da glicólise das mangas filtrantes novas. (a) Curva de aquecimento, (b) curva de resfriamento. Taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.....	102
<b>FIGURA 5.24</b> - Curva de DSC da fase de aquecimento e resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) do produto obtido através da glicólise de mangas filtrantes usadas. (a) Curva de aquecimento, (b) curva de resfriamento. Taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min...	103

<b>FIGURA 5.25-</b> Curva de DSC da fase de aquecimento e resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) do BHET cedido pela M&G. (a) Curva de aquecimento, (b) curva de resfriamento. Taxa de aquecimento e resfriamento 10°C/min.....	105
<b>FIGURA 5.26</b> – Espectro de Infravermelho do BHET obtido por Chen....	106
<b>FIGURA 5.27</b> – Espectro de Infravermelho do BHET obtido neste trabalho (reação com 1% de catalisador, 10 horas de reação, 190°C)....	107
<b>FIGURA 5.28</b> – Microscopia ótica do BHET obtido pela reação de glicólise a 190°C, 1% de catalisador e pressão ambiente de filtros novos.....	107
<b>FIGURA 5.29</b> –Análise de diâmetro do BHET obtido pela reação de glicólise a 190°C, 1% de catalisador e pressão ambiente de filtros novos. As medidas foram obtidas utilizando programa Qwin acoplado ao esteromicroscópio Leica.....	108
<b>FIGURA 5.30-</b> Micrografia ótica do BHET fornecido pela M&G.....	109
<b>FIGURA 5.31</b> - Curvas TG(—) e DTG (—) do BHET obtido a partir da glicólise de mangas novas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 15,1500mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina.....	114
<b>FIGURA 5.32</b> -Curvas TG(—) e DTG (—) do BHET fornecido pela M&G sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 16,3010mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina.....	110
<b>FIGURA 5.33-</b> Análise de ordem de reação: ordem zero.....	110
<b>FIGURA 5.34-</b> Análise de ordem de reação: primeira ordem.....	113
<b>FIGURA 5.35-</b> Análise de ordem de reação: segunda ordem.....	113
<b>FIGURA 5.36-</b> Interação entre os parâmetros do delineamento de experimento de glicólise a pressões maiores que a ambiente realizado com o auxílio de um reator fechado.....	116
<b>FIGURA 5.37-</b> Microscopia ótica do BHET obtido pela reação de glicólise de mangas usadas, a altas pressões (T= 230°C, relação molar PET/EG 1:5).....	116
<b>FIGURA 5.38</b> -Análise de diâmetro do BHET utilizando programa Qwin	

acoplado ao esteromicroscópio Leica.....	117
<b>FIGURA 5.39</b> -Curvas TG(—) e DTG (—) do PET reagido das mangas novas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 14,6240mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina. ....	118
<b>FIGURA 5.40</b> -Microscopia ótica do PET não reagido das mangas novas obtido pela reação de glicólise .....	119
<b>FIGURA 5.41</b> -Análise de diâmetro das fibras das mangas novas, reagidas com EG, utilizando programa Qwin acoplado ao esteromicroscópio Leica.....	119
<b>FIGURA 5.42</b> -Curvas TG(—) e DTG (—) do PET reagido das mangas usadas sob atmosfera dinâmica de N <sub>2</sub> , massa 9,0840mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina. ....	120
<b>FIGURA 5.43</b> -Aspecto das soluções contendo BHET dissolvido, após filtrações sucessivas. (a) sem filtração, (b) com uma filtração, (c) com duas filtrações sucessivas.....	121
<b>FIGURA 5.44</b> -Aspecto das soluções após a retirada do BHET cristalizado, após filtrações sucessivas. (a) sem filtração, (b) com uma filtração, (c) com duas filtrações sucessivas.....	122
<b>FIGURA 5.45</b> –Coloração do BHET obtido após a cristalização BHET de soluções: (a) sem filtração, (b) com uma filtração, (c) com duas filtrações sucessivas.....	124
<b>FIGURA 5.46</b> –Micrografia Ótica do BHET obtido após a cristalização BHET de soluções: (a) com uma filtração, (b) com duas filtrações sucessivas.....	125





## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 2.1-</b> Propriedades Físicas das Fibras de Poliéster.....	15
<b>TABELA 3.1-</b> Caracterização das condições de reação de glicólise de resíduos de PET realizados por Ikladious.....	41
<b>TABELA 4.1-</b> Matriz das reações para o planejamento de experimento a pressão atmosférica.....	69
<b>TABELA 4.2-</b> Matriz das reações para o planejamento de experimento utilizando pressão.....	71
<b>TABELA 5.1-</b> Resultado da análise de DSC realizada pela M&G para as mangas novas.....	78
<b>TABELA 5.2-</b> resultado das análises de Viscosidade da Manga nova.....	79
<b>TABELA 5.3-</b> Variação mássica das amostras na análise de TG.....	84
<b>TABELA 5.4-</b> Valores obtidos através da análise elementar dos particulados retidos e soltos mecanicamente da manga usada.....	86
<b>TABELA 5.5 –</b> Resultado da análise por ICP de 1cm <sup>2</sup> das mangas nova e usada.....	87
<b>TABELA 5.6-</b> Resultado de conversão da reação conforme o tipo de filtro, para 10 horas de reação, temperatura de 190°C, relação molar PET/EG 1:10, P=1 atm.....	90
<b>TABELA 5.7-</b> Conversão das reações de glicólise a 190°C, P=1 atm, com a variação na concentração molar do EG, com tempo de reação de 24 horas.....	91
<b>TABELA 5.8-</b> Níveis utilizados para a realização do delineamento de experimentos.....	98
<b>TABELA 5.9-</b> Resultados da extensão das reações de glicólise dos filtros realizados conforme análise do delineamento de experimento.....	98
<b>TABELA 5.10-</b> Interação entre as variáveis estudadas das reações a pressão ambiente.....	99

<b>TABELA 5.11</b> - Valores de CNH obtidos através de Análise Elementar.....	106
<b>TABELA 5.12</b> - Resultados das reações de glicólise dos filtros realizados conforme análise do delineamento de experimento utilizando pressão.....	114
<b>TABELA 5.13</b> - Interação entre as variáveis estudadas das reações a altas pressões.....	115

**ABREVIACÕES**

ABIPET	Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BHET	Tereftalato de hidroxietila
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
DBTDL	Dilaurato de dibutil
dH/dt	Variação da Entalpia com o tempo
DMT	Tereftalato de dimetila
DOT	Tereftalato de dioctila
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
dT/dt	Variação da temperatura com o tempo
ECO 92	Conferência Mundial das Nações Unidas sobre Meio Ambiente
EG	Etilenoglicol
EL	Elemento Filtrante
FTIR	Espectrmetro de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia por Permeação em gel
KBr	Brometo de Potássio
M&G	Mossi & Gisolfi
NaOH	Hidróxido de Sódio
PET	Poli(etileno tereftalato)
PG	Propilenoglicol
rpm	Rotações por minuto
TG	Trietilenoglicol
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
TPA	cido tereftálico purificado
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
VI	Viscosidade Intrínseca



## 1 INTRODUÇÃO

Desde o final do Século XX, há um despertar da consciência ecológica. Apesar de suas visões estratégicas variadas, os países buscam o equacionamento de ações que amenizarão os efeitos mais visíveis dos diversos tipos de poluição ambiental, protegendo a sociedade e seus interesses. A questão ambiental ganha dimensão por causa da importância que tem sido atribuída à proteção ao meio ambiente como um dos fatores-chave da empresa moderna. As empresas que ignorarem a interação com o ambiente, como paradigma para a sobrevivência, estará se expondo ao perigo de perder futuros negócios. Muitos empresários estão mudando seus processos industriais, a fim de tornarem suas empresas mais responsáveis ecologicamente. Existem hoje evidências suficientes de mudanças que sugerem que, se as empresas ou instituições não derem atenção a estas mudanças, perderão uma importante vantagem competitiva (1).

Hoje, muitas empresas buscam uma gestão competitiva, priorizando a redução total de custos na estrutura de resultados. E é neste contexto que a utilização consciente de recursos naturais se faz necessária. O rejeito industrial limpo é amplamente utilizado pelas indústrias mas, o rejeito sujo é hoje um problema a ser enfrentado em curto prazo por parte das empresas. As empresas já fizeram seus investimentos em insumos para a produção e algumas deram prioridade para o processo produtivo não priorizando as perdas de processo. Os rejeitos normalmente são encaminhados a locais determinados e retirados das instalações por empresa terceirizada, que por sua vez responsabiliza-se pela destinação final deste material. Portanto, ainda não parece importante para o empresário o ciclo reverso deste lixo. Pode-se pensar que sua responsabilidade termina quando o material sai de sua empresa.

Recentemente, as empresas começam a despertar para as obrigações sociais ambientais por exigência da própria sociedade civil que, através de grupos que visam defender o ser humano e o meio ambiente, passam a divulgar as empresas que depredam a natureza, incentivando o consumidor

final a boicotar os seus produtos. Desta forma, além das possíveis oportunidades econômicas oriundas dos programas de recuperação ambiental, a questão da preservação ambiental direcionará esforços das empresas no sentido de sustentar sua imagem corporativa e de seus negócios. E as sociedades se resguardarão através de legislações e regulamentações específicas, juntamente com a conscientização ecológica, através da educação ambiental em todos os níveis de ensino (2)

No Brasil, o acelerado ritmo da industrialização e a concentração de contingentes populacionais em áreas urbanas, vêm provocando profundo impacto no meio ambiente advindo da ausência de planejamento de longo prazo por parte dos governos e atitudes inadequadas de empresas quanto ao destino de seus rejeitos. A Conferência sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento realizada no Rio de Janeiro, em junho de 1992 (Rio 92), definiu e documentou a Carta da Terra e a Agenda 21. Além destes documentos há o Tratado de Quioto que busca a diminuição da emissão dos poluentes pelos países industrializados. Nesses documentos, a consciência ambiental foi despertada tanto como uma responsabilidade empresarial, como governamental (1,2).

O desenvolvimento sustentável exige que todo material retirado do meio ambiente seja utilizado ao máximo. Estima-se que o Brasil perde mais de 4 bilhões de dólares por não aproveitar o material reciclável (3).

Os resíduos sólidos industriais, que não são reaproveitados no ciclo industrial, são considerados especiais e classificados em três grupos em função de suas particularidades de acordo com a NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, que segue o critério dos riscos potenciais ao meio ambiente (4).

- a) Classe I – Resíduos perigosos: levam em consideração os riscos à saúde pública em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- b) Classe IIA – Resíduos não inertes: não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;

c) Classe IIB – Resíduos inertes: são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização (NBR-10.007 da ABNT) não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Isto significa que a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo (por exemplo: entulho gerado na construção civil).

A consciência ecológica e legislação vigente fazem com que as empresas adquiram equipamentos para tratamento de emissões atmosféricas, por exemplo. Os filtros que fazem o tratamento das emissões de gases das indústrias não são, na maioria das vezes, considerados como rejeitos para fins estatísticos. Estes materiais são levados para unidades incineradoras pois há dificuldade em fazer a sua limpeza. É neste contexto que insere esta Tese. As mangas filtrantes dificultam que os materiais particulados sejam emitidos para o ar mas acabam ficando contaminadas com o sólido retido.

As mangas filtrantes têm um grande emprego nas unidades industriais que possuem materiais particulados como matéria-prima ou acabam carregando este material na sua emissão gasosa. Elas são utilizadas para separar os materiais particulados dos gases. O tipo de material que compõe a manga depende do tipo de partícula e gás utilizado no processo, tanto das características químicas quanto as granulométricas. Os filtros também podem ter película superficial de proteção, específica para cada tipo de material utilizado. A adesão das partículas no interior torna os filtros de difícil reciclagem mecânica, porque os materiais incrustados não são removidos pela lavagem. Assim, sendo, a maioria das indústrias fazem a disposição destes filtros em aterros industriais ou os levam para a incineração.

A indústria brasileira produz em torno de 700 toneladas deste tipo de material por ano(5). Este número é ainda muito baixo se compararmos com o número de empresas que emitem sólidos particulados com seus gases.

Hoje, a grande maioria dos filtros de mangas com materiais particulados é levada para as indústrias cimenteiras para serem co-processadas. A incineração, ou co-processamento, é a disposição do material em fornos de cimento sendo que o material incinerado participa com sua matéria-prima como um dos componentes da formulação deste material Esta destinação acaba

sendo opção para os materiais que são considerados Classe I, segundo a definição da NBR 10004. Segundo a versão 2004 desta norma, os materiais que impregnam os filtros da indústria do alumínio (particulados a base de carvão) são Classe IIA e não possuem mais a necessidade de ser encaminhado para serem co-processados.

## **1.1 Objetivo**

O objetivo deste trabalho é utilizar a reciclagem química- Glicólise -como uma nova rota de utilização de fibras de PET de resíduos industriais. A reciclagem química permite a recuperação dos monômeros das mangas filtrantes.

Este trabalho também visa diminuir a lacuna de conhecimento existente sobre glicólise de fibras de poliéster de resíduo industrial impregnadas por particulados com separação inviável por métodos mecânicos.

A apresentação escrita da tese foi dividida em sete capítulos. Sendo que a revisão bibliográfica está apresentada em dois capítulos, 2 e 3. O Capítulo 2, Fundamentos, apresenta os aspectos teóricos que serviram como base para o desenvolvimento deste trabalho. O Capítulo 3, Revisão Bibliográfica, enfoca exclusivamente os aspectos da reciclagem de polímeros. Aspectos de reciclagem mecânica e química foram explorados para dar maiores subsídios para o desenvolvimento do trabalho. Após a apresentação dos tipos de reciclagem química, aprofundou-se a análise para a glicólise.

O capítulo 4, Materiais e Métodos, apresenta os materiais utilizados e também as técnicas de análise aqui empregadas. No Capítulo 5, Resultados e Discussões, foram apresentados os resultados obtidos com a utilização das técnicas apresentadas previamente. Este capítulo precede o capítulo de Conclusões, capítulo 6, e as Sugestões para trabalhos Futuros, Capítulo 7. Finalmente foram apresentados os Anexos para aprofundamento do texto em pontos não tão fundamentais como os abordados nos capítulos.



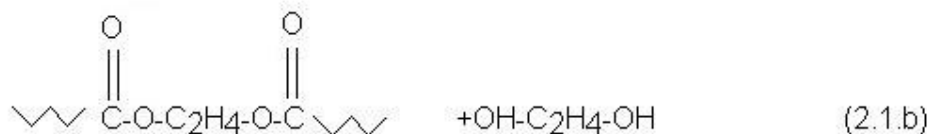
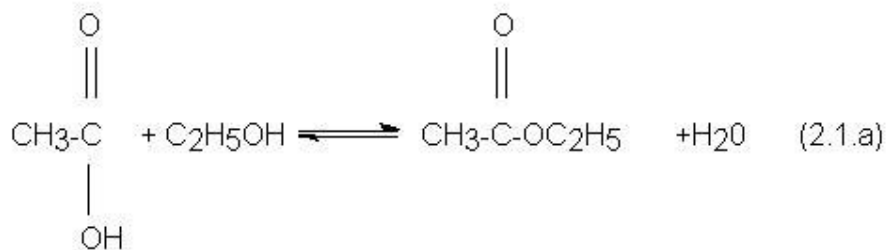
## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O capítulo tratará de uma abordagem sobre o poliéster poli(tereftalato de etileno), PET, e sobre fibras sintéticas, especialmente a de poliéster. Serão abordados assuntos como polimerização, produção da fibra e formação de não tecidos, material que compõe a manga ou elemento filtrante. Também serão abordados os assuntos de produção de mangas filtrantes e o uso destes materiais nos filtros de mangas.

### 2.1 PET

A pesquisa sobre o poliéster iniciou-se na Europa e Estados Unidos depois da Segunda Grande Guerra. As primeiras amostras de laboratórios foram feitas por uma companhia inglesa nos anos 40.

Ésteres simples são geralmente preparados em laboratórios através da reação de um ácido carboxílico e um álcool, na presença de um ácido mineral como catalisador. A reação é freqüentemente chamada de esterificação de Fischer e pode ser observada na equação 2.1. (6)



Quando a reação atinge o equilíbrio, existe uma proporção razoável de reagentes iniciais. Normalmente o ácido carboxílico é a matéria-prima de preço

mais alto. Pode-se usar um grande excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos.

A reação é normalmente catalisada por ácido, que possui a função de converter o ácido carboxílico no ácido conjugado. A carbonila do ácido conjugado sofre ataque nucleofílico do oxigênio do álcool. Ocorre transferência de hidrogênio, formando o éster e água.

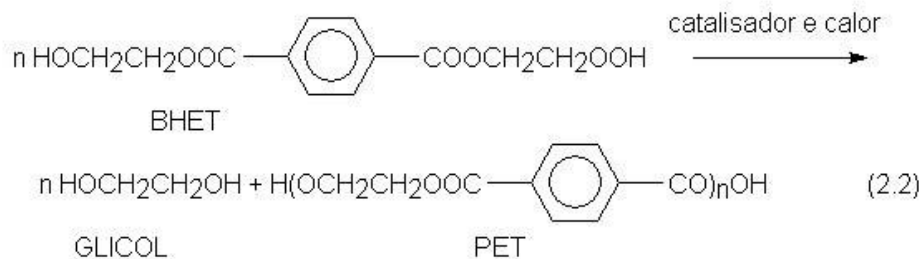
### **2.1.1 - Processo de Produção da Resina PET**

O Poli (tereftalato de etileno), conhecido pela sigla em inglês PET, é classificado quimicamente como um polímero poliéster termoplástico. O PET é produzido industrialmente por duas rotas químicas:

a) Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (TPA) com etileno glicol (EG), b) Transesterificação do tereftalato de dimetil (DMT) com etileno glicol (EG).

A resina PET para embalagens rígidas é caracterizada por possuir uma viscosidade intrínseca (VI) maior do que a do PET para aplicações de filmes e fibras. A viscosidade intrínseca, comumente expressa em dL/g, é diretamente proporcional à massa molar. Independentemente da via química escolhida, industrialmente as resinas PET são produzidas em duas fases. O PET amorfo é obtido pela polimerização no estado líquido com VI em torno de 0,6 dL/g. A primeira etapa desta fase depende do processo escolhido, podendo ser a esterificação direta do TPA (representada pela reação 2.1a) ou a transesterificação do DMT (representada pela reação 2.1b).

Nesta etapa é formado o tereftalato de hidroxietila (BHET), também chamado de monômero da polimerização. Nesta operação, a água ou o metanol também obtidos são retirados continuamente do meio através de colunas de destilação. O monômero é então transferido para a polimerização, onde, sob alto vácuo, ocorre a policondensação líquida. Nesta operação, o glicol é eliminado da reação com o aumento da VI do polímero (reação 2.2).



Neste ponto, o polímero amorfo é retirado do reator, resfriado, solidificado, cortado e então armazenado. Não é técnica e economicamente viável produzir resinas com VI. 0,7 dL/g utilizando somente polimerização em fase líquida. Em função disso, recorre-se a uma segunda fase de polimerização, utilizando a pós-condensação no estado sólido, onde a resina PET amorfa, obtida na primeira fase de fabricação é cristalizada e polimerizada continuamente. As reações que levam a um aumento de cadeia são realizadas no estado fundido são possíveis no estado sólido a uma taxa muito menor. A taxa de reação varia pois a mobilidade das cadeias e dos grupos finais são menores. Como a temperatura é menor no estado sólido que no estado fundido, há menor degradação (7). A taxa de reação no estado sólido depende de fatores como tempo, temperatura, tamanho de grânulos, cristalinidade, concentração inicial de grupos finais, massa molar inicial e catalisador (7,8). Nesse processo, a VI do polímero é aumentada para cerca de 0,8dL/g. A resina é então embalada, estando pronta para ser comercializada.

Antes de 1965, somente DMT era utilizado em escala industrial na produção de fibras de poliéster devido a sua fácil obtenção em alta pureza. Mais tarde desenvolveu-se um método de purificação do ácido tereftálico tornando esta via economicamente viável.

O processo de obtenção do ácido tereftálico é baseado na oxidação catalítica do p-xileno em ácido acético utilizando brometo ou outros promotores e ativadores. A etapa de purificação é cara pois o ácido tereftálico puro não funde (passando de sólido a gás), ou seja, não permitindo a destilação convencional, que é um dos métodos mais utilizados pela indústria química de separação e purificação (inclusive do DMT, que apresenta fusão) (9,10).

O etilenoglicol é obtido através da oxidação catalítica do etileno com o ar para formar óxido de etileno seguido de uma hidrólise ácida. O etilenoglicol pode ser purificado, normalmente, por destilação. Uma rota alternativa, utilizando acetooxidação do etileno pode causar problemas de corrosão nos equipamentos. (9).

## 2.2 Fibras Sintéticas

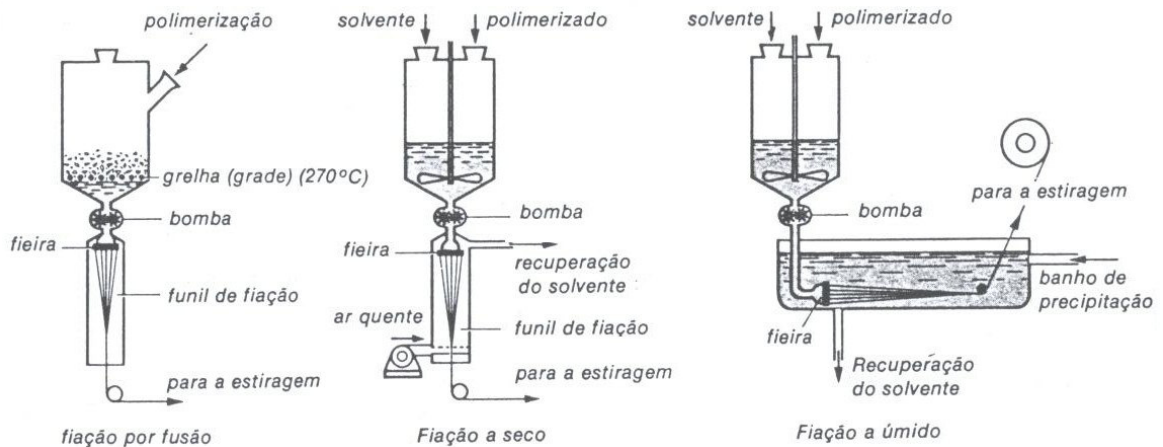
A história das fibras sintéticas teve seu início no ano de 1913 quando Fritz Klatte requereu a patente para fabricar fibras com poli(cloreto de vinila). Este pedido provocou um grande desenvolvimento no campo de pesquisas e economia têxteis. As fibras químicas possuem certas propriedades vantajosas que faltam às fibras naturais (11).

A produção das fibras sintéticas tem a vantagem de não depender de oscilações de colheitas, quando se compara a sua produção com as fibras naturais. O volume de produção pode ser aumentado e o preço pode ser mantido a um patamar sustentável. As fibras químicas também podem ser mescladas com as naturais para ajudar nas propriedades das mesmas. Tecidos de algodão podem receber acabamentos ficando quase isento de amassamento, enquanto tecidos de lã podem receber tratamento que permite um acabamento que conserva pregas no tecido. As fibras químicas podem passar por processos que as deixem semelhantes às fibras naturais, por exemplo o *crimp* (franzimento) permite que as fibras sintéticas tenham a textura de lãs (9,11).

Para que uma substância possa ser utilizada na fabricação de fibras sintéticas, ela deve satisfazer os seguintes requisitos:

- constituir-se por macromoléculas naturais com estrutura de cadeia, ou produzida sinteticamente;
- deve ser passível de transformação em líquido viscoso ou massa fundida fiável.

A Figura 2.1 apresenta esquemas de processos de fiação por fusão, a seco e a úmido, ocorrendo a fixação térmica logo após a fiação propriamente dita.



**FIGURA 2.1-** Quadro geral com esquemas de diversos processos de fiação (14).

As substâncias que serão transformadas em fibras sintéticas devem ser levadas ao estado líquido-viscoso. Este líquido é pressionado através de finos orifícios; os jatos de líquido devem ser levados ao endurecimento (9,11,12).

A passagem da matéria-prima sólida para o estado líquido pode ser conseguida ou por dissolução em solvente apropriado ou por fusão. O endurecimento dos jatos de líquido que saem das fieiras depende da composição do líquido, podendo ser feito à frio ou à quente, por evaporação do solvente (processo de fiação seco) etc. No processo de fiação úmido o solvente é extraído da massa de fiação através de um banho de precipitação, onde o polímero coagula com formação de dobras.

### 2.2.1 Processo de Fiação por Fusão

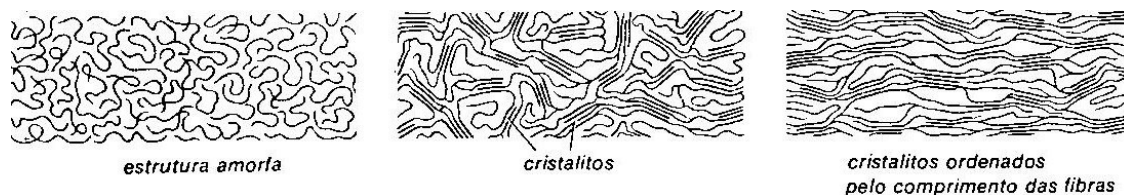
Neste processo, a matéria-prima fundida é conformada através dos orifícios da fieira e solidificada durante o esfriamento na câmara de fiação. A

grande vantagem consiste no fato de não haver necessidade de usar solventes caros e depois da solidificação do fio não há necessidade de submetê-lo a outros processos para eliminar o restante de solvente dos filamentos, representando uma grande economia de custos. Para a produção de monofilamentos utilizam-se feiras com orifício único, para a produção de multifilamentos, as feiras possuem vários orifícios. Os orifícios das feiras podem possuir as mais diferentes formas para produzir filamentos de diversos cortes transversais. A Figura 2.2 apresenta algumas aberturas utilizadas em feiras para a produção de fibras perfiladas.



**FIGURA 2.2-** Algumas aberturas das feiras para a produção de fibras perfiladas (13).

Os filamentos solidificados não se prestam para a utilização. É necessário passar por uma etapa chamada Estiragem. As fibras, antes da estiragem, apresentam grande flexibilidade mas não possuem resistência, pois as macromoléculas não estão ordenadas e nem orientadas (ao que se dá o nome de retificação). Ao passar pela abertura das feiras, os filamentos recebem uma certa ordenação em relação às suas macromoléculas. No fio, formam regiões denominadas cristalitos, regiões com polímeros retificados e parcialmente paralelos. Isto torna as moléculas menos móveis entre si, fazendo com que o filamento perca, com o aumento do número de cristalitos, flexibilidade, aumentando resistência e o módulo de elasticidade. A Figura 2.3 apresenta alguns tipos de estruturas poliméricas encontradas nos filamentos em difetes estágios do o processo de fabricação.



**FIGURA 2.3-** Vários tipos de estrutura polimérica encontrados nos filamentos em diferentes estágios do processo de fiação (14).

Através do estiramento dos filamentos, um grande número de macromoléculas é levado a uma posição paralela à direção do fio. Pelo grau de estiramento pode-se calcular qual a resistência, elasticidade e flexibilidade de um filamento. O processo de estiragem pode ser realizado em estado frio ou quente. Há um aumento nas tensões entre as cadeias poliméricas, terminando o processo de produção das fibras. Enquanto o polímero está no estado amorfo ele é altamente flexível mas não possui grande resistência mecânica. Ao passar na abertura da fiação, durante o estiramento há a formação de cristalitos (conjunto de macromoléculas paralelas) que diminuem a flexibilidade do polímero. As macromoléculas orientadas se tornam menos móveis. O aumento do número de cristalitos diminui a flexibilidade do polímero mais aumenta a resistência mecânica e estabilidade dimensional. A estabilidade também pode ser controlada, através de fixação térmica. Fixação térmica é o nome que se dá para o processo rápido de solidificação da substância termoplástica. A substância é deformada sob temperatura de amolecimento e solidificada na temperatura ambiente. Só é reversível se a substância for novamente exposta à temperatura de amolecimento (9,11,14).

### 2.2.2 Fibra de Poliéster

As propriedades da fibra de PET foram identificadas em 1942 nos laboratórios da Calico Printers Assoc. Ltd. na Inglaterra. Tais fibras foram usadas comercialmente em 1953 nos Estados Unidos. O grande crescimento no consumo é atribuído a grande versatilidade do poliéster e a sua importância na economia mundial.

A fibra de poliéster é então uma fibra manufaturada que possui uma longa cadeia polimérica composta por álcool dihidratado e diácido carboxílico. Ao longo do tempo, o nome poliéster, devido ao seu amplo uso, virou sinônimo de PET neste segmento.

Como pode ser observado na Figura 2.3, a fibra de poliéster pode ser produzida através dos passos básicos: polimerização, formação da fibra e fabricação, o que permite que a fibra tenha inúmeras utilizações. A mistura dessas fibras com fibras de algodão também é largamente utilizada (11).

Quando utilizado o método de fusão, a transformação dos filamentos pode se dar de modo contínuo ou descontínuo. No processo contínuo a massa fundida é transformada em fios depois da policondensação. No processo descontínuo o policondensado resfriado é armazenado em forma de fitas ou blocos. Antes de passar para a etapa seguinte do processo, são reduzidos em pedaços e novamente fundidos em grelhas de fusão. Bombas levam a massa fundida até os pontos de fiação, fazendo pressão sobre a massa para que esta passe nos furos das fieiras. Os filamentos são retirados a uma velocidade de 900 a 1200m/min, sendo termofixados (ou plissagem - matéria termoplástica é deformada na temperatura de amolecimento e depois resfriada para solidificar a temperatura ambiente) antes de serem bobinados (11,14).

A estiragem dos filamentos é realizada em temperatura de aproximadamente 90°C. Isto aumenta a consistência e diminui o alongamento e a tendência para encolhimento. A estiragem atinge aproximadamente o triplo do comprimento original. A condição obtida pela estiragem é estabelecida pela fixação térmica, que é indispensável à fibra de PET após cada processamento que lhe dá nova forma. Na produção das fibras para fiação, os filamentos recebem um tratamento chamado *crimp* (franzimento ou encrespamento) e, logo após, cortados no tamanho desejado (11,13,14).

### **2.2.3 Propriedades**

#### **a) Composição Química**



O homopolímero linear de PET, polimerizado através de uma condensação entre ácido tereftálico (TA) ou éster dimetílico (DMT) e etileno glicol (EG) é a composição dominante das fibras de poliéster comerciais.

Uma massa molar média de 15000 g/mol para o PET é requerida para que este possa ser utilizado como produto têxtil. Baixos pesos moleculares podem formar pequenas ondulações (*bolinhas*) na superfície do tecido. Muitos produtos de vestuário contêm um produto branqueador (normalmente dióxido de Titânio na quantidade de 2% em peso de polímero) para promover alvura e reduzir brilho. Clareadores óticos e pigmentos são freqüentemente adicionados nas fibras (9).

Algumas fibras de PET comerciais contêm pequenas quantidades de comonômeros para conferir propriedades específicas. Ácido adípico, ácido isoftálico e dietileno glicol aumentam a parte amorfa no polímero facilitando a inclusão do pigmento.

Retardância a chama pode ser conseguido através da incorporação de compostos de bromo ou de fósforo, após a polimerização, os quais têm a propriedade de atenuar problemas da queima do plástico em eventuais incêndios. Propriedades higroscópicas também podem ser conseguidas através da adição de substâncias que absorvam água como polietilenoglicol (PEG) e organo-sulfonados. Mas, a adição de comonômeros tende a reduzir a tensão de ruptura da fibra, estabilidade térmica sendo indesejáveis em muitos casos (9).

## **b) Estrutura**

Fibras de PET são compostas por uma fase cristalina, outra com orientação semicristalina e uma fase amorfa. A célula unitária do PET foi determinada por Raios-X como sendo uma estrutura de forma triclinica. Os grupos aromáticos e alifáticos são planares e estão arranjados lado a lado. As forças entre os átomos e suas vizinhanças favorecem ligações tipo van der Waals e pontes de hidrogênio. O alto ponto de fusão do PET comparado com

outros poliésteres alifáticos não é devido a forças de ligação relativamente fortes entre as moléculas, mas é atribuída a ligação entre os ésteres. Além disso o anel benzênico aumenta a polarização do éster, induzindo uma ligação dipolo o que também auxilia no aumento do ponto de fusão (9).

As forças interativas criam uma macromolécula pouco flexível, com alto módulo de elasticidade ou rigidez e resistência a umidade, corantes e solventes. A pequena flexibilidade da molécula é própria do grupo etileno.

Um grande número de estruturas básicas é necessário para representar os diferentes estados da fibra: desorientada (depois da extrusão), amorfa orientada (depois do resfriamento), cristalina desorientada (fibra extrudada e termicamente tratada) e cristalina orientada (depois do estiramento). A forma cristalina orientada também pode ser obtida depois de altas velocidades de estiramento.

### **c) Relação entre Estrutura, Propriedade e Processamento**

As propriedades das fibras de poliéster são fortemente afetadas pela sua estrutura. Uma estrutura semicristalina e orientada é requerida quando se precisa de propriedades mecânicas. A estrutura da fibra, as quais possuem forte influência na sua aplicação depende fortemente de parâmetros de processo da formação da fibra. A estrutura é determinada pelo estiramento durante a fiação, estiramento, relaxamento das tensões e processo de estabilização da fibra utilizado.

Como as tensões durante a fiação são aumentadas pela alta velocidade, as moléculas de PET são estiradas resultando em fibras uniformes, baixa alongação, alta tensão de ruptura, orientação e cristalinidade. Um processo chamado estiramento à quente (*hot drawing*) completa os efeitos e permite altos graus de orientação e cristalinidade.

Neste processo, a fibra é irreversivelmente tensionada sob uma tensão de alongação suficientemente alta para alongar em algumas vezes o seu comprimento. Enquanto que as cadeias moleculares da fibra são rearranjadas

para que fiquem paralelas umas às outras. O processo de estiramento à quente de fibras com baixa orientação molecular juntamente com relaxação e estabilização à quente é o método mais comumente utilizado para produzir fibras de estrutura cristalina orientada. A estabilização à quente é o tratamento utilizado para definir a estrutura molecular final, permitindo que a fibra resista às solicitações mecânicas (9,12).

#### d) Propriedades Mecânicas

As fibras de poliéster têm um grande número de propriedades físicas que dependem do método de manufatura e da massa molar do polímero da fibra. Quando o grau de estiramento é aumentado (alta cristalinidade e orientação molecular) as propriedades como módulo de elasticidade e tensão de ruptura também o são. Com o tempo a alongação é reduzida. Aumentos na massa molar aumentam a tensão de ruptura, módulo de Young e alongação. Propriedades mecânicas típicas de fibras de poliéster são mostradas na Tabela 1.

**TABELA 2.1-** Propriedades Físicas das Fibras de Poliéster (9)

Propriedade	Filamento		Fibra bruta e arame	
	Tenacidade Regular <sup>a</sup>	Alta Tenacidade <sup>b</sup>	Tenacidade regular <sup>c</sup>	Alta tenacidade <sup>d</sup>
Tenacidade <sup>e</sup> (N/tex)	0,35-0,50	0,62-0,85	0,35-0,47	0,48-0,61
Elongação(%)	24-50	10-20	35-65	17-40
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1,38	1,39	1,38	1,38
Absorção de umidade (%) <sup>f</sup>	0,40	0,40	0,40	0,40
Temperatura de Fusão (°C)	258-263	258-263	258-263	258-263

a- Filamentos para tecido trançado

b- cabos para pneus e fios industriais com alto módulo

c- grampo regular para as telas 100% do poliéster, fio de tapete, o fiberfill, e as misturas com celulose ou lãs

d- elevado do módulo para aplicações industriais, linhas de costura

e- medidas padrão das misturas com celulose são conduzidos no ar em 65%rh e em 22°C.

f- umidade das fibras a 21°C e 65% de umidade relativa.

O PET é insolúvel na maioria dos solventes, exceto a alguns ácidos acéticos polialogenados e fenóis. Soluções concentradas de ácido benzóico e orto-fenil fenol tem um efeito de inchamento.

#### **e) Propriedades Químicas**

O PET, assim como outros poliésteres, apresenta susceptibilidade à degradação hidrolítica, e a taxa de hidrólise é normalmente proporcional à temperatura. Fibras de PET convencional não perdem as propriedades de tensão quando em contato com água, em temperatura próxima dos 70°C, mesmo que por várias semanas. Mas se este polímero for colocado na água a 100°C por uma semana, a tensão de ruptura é diminuída em 20%. Álcalis fortes como soda cáustica, corroem a superfície e diminuem a tensão de ruptura. Amônia e outras bases orgânicas penetram na estrutura através das regiões não cristalinas causando degradação das ligações ésteres e perda de propriedades físicas. Esta facilidade do ataque alcalino é, às vezes, utilizado para modificar a fibra durante o seu processamento.

Poliésteres possuem uma excelente resistência a agentes oxidantes e são resistentes a solventes clareadores e surfactantes.

#### **f) Propriedades Ópticas**

A fibra de PET tem propriedades ópticas características de muitos termoplásticos, provendo um efeito brilhante para muitos fins e usos, como aparência de seda. Se este efeito não é desejável, adiciona-se material

particulado para obter outras propriedades ópticas. Dióxido de titânio diminui a aparência lustrosa, aumentando a alvura. Pigmentos ou corantes são introduzidos durante a manufatura ou durante a extrusão.

### **g) Outras Propriedades**

Fibras de poliéster possuem boa resistência a luz solar, porém degradações ocorrem devido à radiação ultravioleta. Entretanto, como proteção de uma camada de vidro, como no caso de aplicação automobilística, as fibras de PET possuem excelente desempenho.

A característica de inflamabilidade do PET requer cuidado na fabricação do fio pois usa-se o polímero fundido que tem maior facilidade de espalhar o fogo. Quando é adicionado fibra de algodão, que suporta combustão, a fibra de PET é o ponto fraco quando de uma queima.

O PET tem uma boa resistência à oxidação térmica. Estas resistências podem ser aumentadas com a adição de agentes antioxidantes. Também possuem boa resistência a fungos, que podem crescer sobre a fibra, mas sem atacá-la.

## **2.3 Mangas Filtrantes e Filtros de Mangas**

Uma grande variedade de materiais trançados e feltros são utilizados nos elementos ou mangas filtrantes. Os feltros são coletores de pó mais eficientes que os trançados, mas a eficiência de ambos os tipos fica equivalente após haver acúmulo da camada de poeira nas suas superfícies.

Os filtros (equipamento) são projetados para operação contínua ou intermitente. Geralmente os filtros para operação intermitente são menores que os para operação contínua. Para os problemas de controle mais importantes é desejável o uso de coletores que asseguram a operação contínua. Isto é conseguido pelo arranjo de vários compartimentos filtrantes em um sistema de

fluxo paralelo e limpando um compartimento de acordo com um tempo pré-estabelecido pela operação (15).

As mangas filtrantes necessitam de gaiolas para dar suporte e proteção. São normalmente construídas de aço de baixo carbono, que pode ser galvanizado ou não. As gaiolas devem ter largura e comprimento determinados para que não prejudiquem a operação do filtro. O comprimento ideal das gaiolas é o que permite que manga fique esticada, sem a necessidade de ser esticada para permitir a sua colocação. Mangas compridas permitem que haja muita fricção entre a manga e a gaiola, podendo vir até a rasgar o filtro. Os diâmetros da manga e da gaiola devem ser tal que permitam que o jato de ar de limpeza se faça sentir em todo o comprimento da manga. Uma folga excessiva dificulta a limpeza correta, evitando que a onda de ar chegue até o final da gaiola (12).

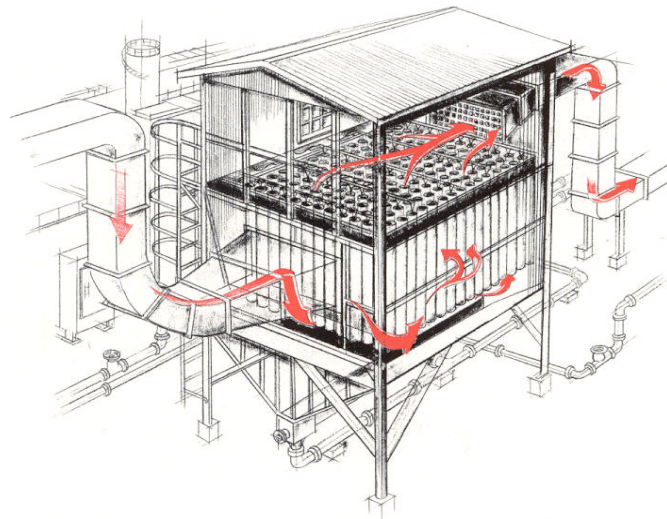
O funcionamento do filtro é baseado na passagem forçada de fluxo gasoso que contém as partículas através do filtro onde o material particulado é retido. Os mecanismos utilizados para isto são: impactação, difusão, interceptação, entre outros. O ar ou gás mais limpo atravessa as mangas e se encaminha para a atmosfera. Devido à coleta das partículas, a perda de pressão aumenta através do meio filtrante. Em decorrência das limitações do ventilador, o filtro precisa ser limpo em intervalos pré-determinados. O pó é removido da superfície do filtro por gravidade e/ou meios mecânicos.

As mangas filtrantes são usualmente tubulares ou tipo envelope. A estrutura na qual as mangas e as gaiolas são suspensas é referida como "*bag house*", casa das mangas ou compartimento. O número de elementos filtrantes em uma casa de mangas pode variar muito. Se o número de mangas for muito alto, utiliza-se uma casa de mangas compartimentada, podendo estar um compartimento em manutenção enquanto os outros estão em operação.

O sistema de filtração de gases da Alcoa Alumínio em Poços de Caldas é composto de um sistema de filtros acoplado a um leito fluidizado. O gás das cubas é coletado por um ventilador de pressão positiva que alimenta o interior do reator com uma vazão de 32.000 m<sup>3</sup>/h (16).

O gás é direcionado através de chapas, chamadas de gaviotas, que distribuem o gás de forma homogênea sobre a superfície das chapas que formam o leito fluidizado. Os elementos filtrantes utilizados são de material não-tecido de PET recoberto com uma proteção de Teflon. Não-tecidos são materiais que não são produzidos por tecelagens ou malharias. Como todos os tecidos, os não-tecidos são estruturas relativamente planas, flexíveis e porosas. Maiores detalhes de produção de não-tecidos podem ser encontrados no Anexo A.

A Figura 2.4 apresenta de forma ilustrativa o caminho do gás no interior do reator. Na Alcoa Poços de Caldas o desenho dos reatores é diferente, porém o princípio de funcionamento é semelhante ao da ilustração.



**FIGURA 2.4-** Diagrama esquemático da passagem do gás pelo reator.

O ar entra através de um duto e a ventilação (lado esquerdo da Figura 2.4) pode ser positiva ou negativa, ou melhor, ‘empurrada ou puxada’. O gás é distribuído por todo o compartimento e inicia a sua ascensão. Neste momento as partículas que estão sendo carregadas pelo gás ficam presas nos poros dos elementos filtrantes. Com o passar do tempo há uma saturação de particulados na superfície do elemento filtrante. A limpeza pode ser realizada por muitos

métodos: jato de ar inverso, sacudimento, etc. O ar limpo sai pelo topo do filtro de mangas e os particulados são coletados pelo fundo do mesmo.

Maiores detalhes sobre o funcionamento dos elementos filtrantes de dos filtros pode ser encontrado no Anexo B.

## 2.4 Processo de Produção do Alumínio

O alumínio é produzido através da eletrólise da alumina. Os únicos minerais passíveis de serem empregados com retorno financeiro para a produção da alumina são as bauxitas. O processo para a produção da alumina a partir da bauxita foi idealizado por Karl Josef Bayer em 1888. Ao longo dos anos, este processo se tornou o mais utilizado universalmente (17).

Na Refinaria, a bauxita passa por vários processos: Digestão, Clarificação, Precipitação e Calcinação, onde a bauxita se transforma em Hidróxido de Alumínio  $[Al(OH)_3]$  e posteriormente em Alumina SGA (Smelter Grade Alumina). A eficiência do processo depende da quantidade de gibsite que a bauxita contém, que normalmente é de 50%. (18, 19).

Na área de redução, a alumina SGA é dissolvida no banho eletrolítico, (formado principalmente por criolita) a  $950^{\circ}C$ . No banho eletrolítico a alumina é dissolvida e, então ocorre a reação de redução da alumina para alumínio. A reação de obtenção de alumínio pode ser observada na Equação 2.4.



A cuba eletrolítica é formada por duas partes: anodo e catodo. É o tipo de formação de anodo que descreve o nome da tecnologia de produção. Cubas que possuem o anodo sendo cozido no local de fabricação do alumínio são chamadas de Sodeberg. Já as cubas que tem os anodos cozidos em fornos específicos são chamados de Prebaked.



A concentração dos gases produzidos nas cubas pode oscilar de acordo com a sua condição de operação. Podemos citar alguns fatores que contribuem para a variação de geração de gases (20).

- Combustão incompleta do carbono do anodo: geração de fumaça
- Efeito Anódico: geração de maior quantidade de  $C_2F_6$  e  $CF_4$ .
- Teor de Umidade na Alumina SGA e Tratada: aumento da geração de HF
- Temperatura da cuba: aumento da pressão de vapor do banho

Baixas concentrações de alumina no banho (abaixo de 2,0%  $Al_2O_3$ ) podem levar a ocorrência do efeito anódico. O efeito anódico é um fenômeno que ocorre quando as moléculas de fluoreto presentes no banho se decompõem, gerando uma camada de gás que isola o anodo da superfície do banho. Para eliminar esta camada de gás é necessário abrir a cobertura de alumina que veda a cuba, a crosta, para eliminar os gases gerados (21).

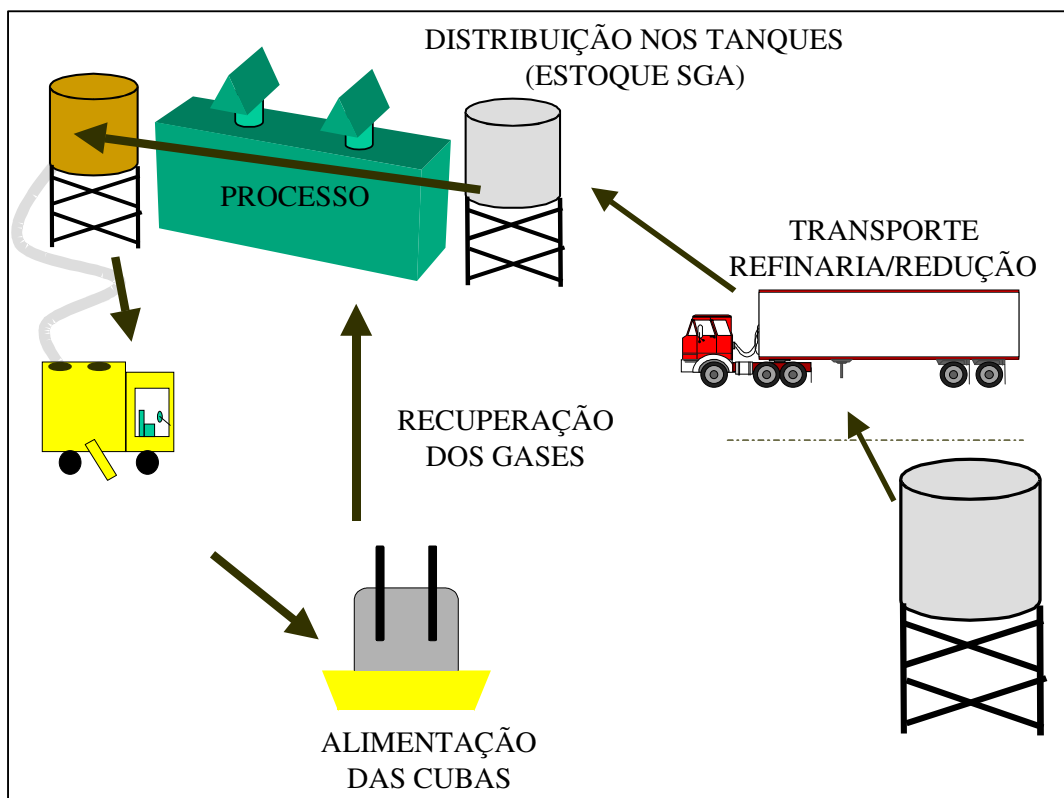
Existem dois tipos principais de fluoreto presentes em uma cuba. A perda do fluoreto causa um descontrole na operação da cuba, assim é necessário adicionar mais fluoreto de alumínio ( $AlF_3$ ) para controlá-la. Os dois tipos de perda de fluoreto são (21):

- a) Fluoreto de hidrogênio ou ácido fluorídrico (HF): criado pela presença de vapor d'água na cuba, principalmente em materiais adicionados na cuba.
- b) Atmolita ( $NaAlF_4 = NaF + AlF_3$ ): a única espécie do banho com pressão de vapor apreciável. Evaporam por volatilização da superfície do banho e condensam formando pequenas partículas sólidas.

O gás gerado é coletado pelo sistema de exaustão que compreende uma série de dutos que leva o gás até os Reatores. Os reatores são leitos fluidizados acoplados a uma câmara de filtração de ar. Na Alcoa, este sistema é chamado de Sistema A-398. Além de tratar os gases provenientes da Sala de Cubas, o sistema A-398 faz a distribuição de alumina tratada nos reatores (alumina do leito fluidizado que adsorveu o fluoreto formado na operação da cuba) para as Salas de Cubas (22).

Na Alcoa de Poços de Caldas a alumina SGA produzida na refinaria é transportada pela Central de Veículos Industriais (CVI) até os Tanques de

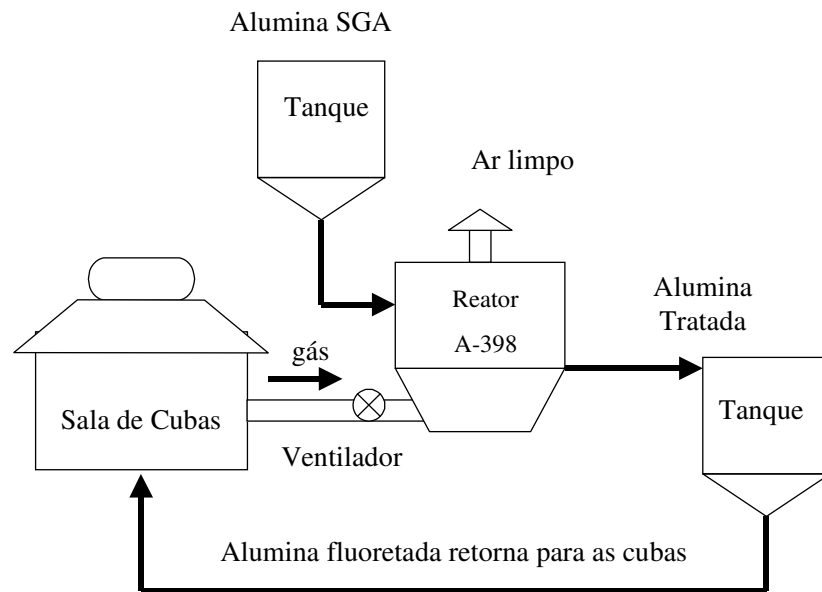
Estoques (142 e 143). Existem duas torres de transferência de alumina que alimentam tanques de armazenagem intermediários, os tanques de processo (SGA). Estes tanques alimentam o reator com alumina que interage com os gases de exaustão proveniente das cubas eletrolíticas. Após a adsorção do fluoreto pela alumina no reator, a mesma é armazenada nos Tanques de Alumina Tratada que carregam as Ericksons (veículo responsável pela alimentação e selagem das cubas).



**Figura 2.5-** Fluxo de operação do Sistema A-398 em Poços de Caldas.

A Figura 2.5 apresenta de forma visual o fluxo de operação do Sistema A-398 em Poços de Caldas. A Figura 2.6 apresenta o Sistema A398 de tratamento de gases da Alcoa.

## SISTEMA A-398 - PROCESSO A SECO



**Figura 2.6-** Sistema de tratamento de gases A398



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão abordados os tipos mais comuns de reciclagem de polímeros existentes: reciclagem mecânica e química, com um aprofundamento maior a glicólise do PET, reação utilizada como base na parte experimental deste estudo.

#### **3.1 Reciclagem de Polímeros**

Muito se fala da reciclagem de plásticos pós-consumo e da dificuldade de separação criteriosa entre eles. Mas pouco se comenta sobre o reaproveitamento dos resíduos industriais. O gerenciamento do resíduo industrial tem um custo significativo e inclui etapas de acondicionamento, coleta, armazenamento, transporte, tratamento e disposição final. Por isso as empresas procuram diminuir a geração dos resíduos nas fontes geradoras. Somente os materiais que não podem ser reaproveitados (23) no processo produtivo são considerados como resíduos. E que, os resíduos industriais sofrem algum tipo de transformação pela necessidade que as empresas têm de não dispor resíduos em suas unidades, cumprir legislações e normas e até mesmo aumentar a receita com a venda dos mesmos.

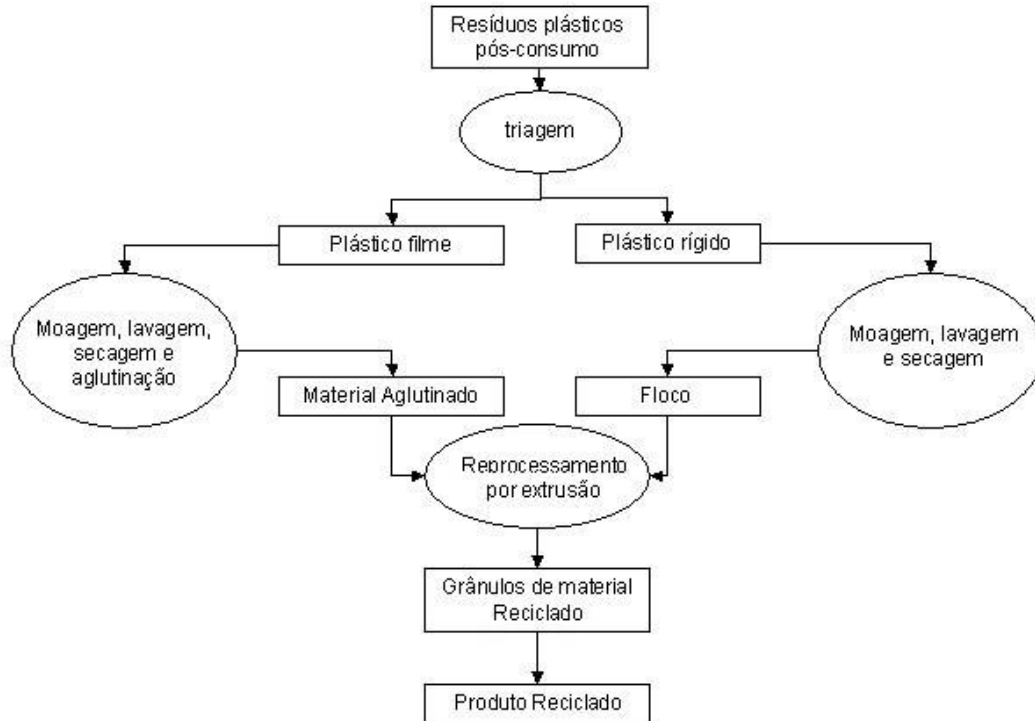
A reciclagem de polímeros pode ser realizada de várias maneiras, dependendo do objetivo que se deseja atingir (23).

#### **3.2 Reciclagem Mecânica de Polímeros**

A reciclagem mecânica de polímeros é a reciclagem convencionalmente empregada pois possui uma grande capacidade de recolocar os materiais no mercado, utilizando equipamentos semelhantes à indústria do plástico. Pode-se dizer que há alguns tipos de reciclagem mecânica. A primária é a responsável

pela reciclagem industrial, que consiste normalmente em moer e reprocessar resíduos que são gerados durante várias etapas de fabricação, em especial o processamento. A reciclagem de resíduos urbanos, também chamada de secundária, normalmente envolve mais etapas que a primária (24). Após a etapa de diminuição do tamanho dos produtos (moagem), normalmente ocorrem a limpeza com água (lavagem), secagem e reprocessamento. Este tipo de reciclagem pode ser complexo devido às inúmeras impurezas que podem estar associadas aos produtos descartados. Para o caso de materiais limpos a vantagem é que a composição destes materiais é bem definida e possui baixa contaminação. A desvantagem é a dificuldade (principalmente custo) na obtenção deste tipo de material.

A Figura 3.1 apresenta um esquema da reciclagem mecânica de plásticos pós-consumo, tanto na forma de filmes (produtos com menos de 254 $\mu$ m de espessura, como sacos e sacolas) como na forma de rígidos (o restante dos produtos feitos de plásticos).



**Figura 3.1** Esquema simplificado da reciclagem mecânica de plásticos (27).

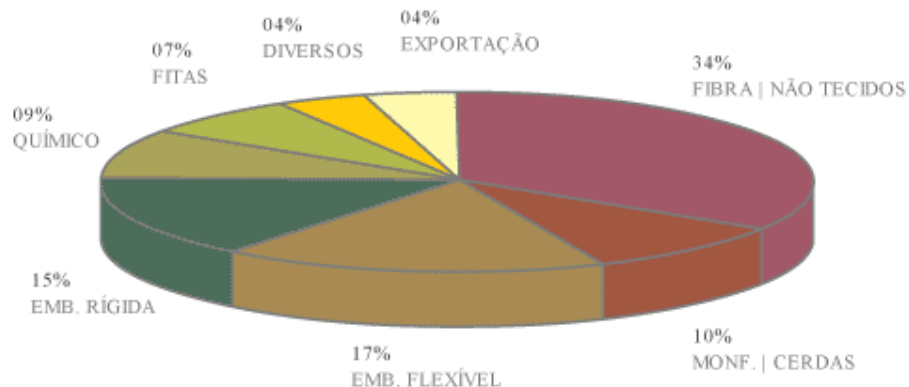
Pela baixa densidade e elevada área superficial, os filmes exigem ao menos uma etapa adicional na reciclagem, a aglutinação, que consiste em fazer com que os flocos do material moído transformem-se em formas mais pesadas que facilitem o reprocessamento posterior. Normalmente isso se dá pelo aquecimento até a obtenção de uma massa polimérica, seguida de um choque térmico, para o resfriamento e a quebra da massa em pequenos pedaços, mais pesados que os filmes retalhados pelo moinho (25).

Um exemplo de reciclagem mecânica ocorre com as garrafas de PET, altamente consumidas e descartadas e, sendo bastante volumosas e chamativas, são um dos alvos principais quando se pensa em limpeza pública. Segundo a Abipet (Associação Brasileira dos fabricantes de Embalagens de PET), o processo de reciclagem mecânica das embalagens rígidas de PET no Brasil pode ser dividido em: (26,27)

- a) Recuperação: Nesta fase, as embalagens que seriam atiradas no lixo comum ganham o status de matéria-prima, o que de fato, são. As embalagens recuperadas serão separadas por cor e prensadas. A separação por cor é necessária para que os produtos que resultarão do processo tenham uniformidade de cor, facilitando assim, sua aplicação no mercado. A prensagem, por outro lado, é importante para que o transporte das embalagens seja viabilizado pois as garrafas feitas de PET são muito leves.
- b) Revalorização: As embalagens são moídas, ganhando valor no mercado. O produto que resulta desta fase é o floco. Pode ser produzido de maneiras diferentes e, os flocos mais refinados, podem ser utilizados diretamente como matéria-prima para a fabricação dos diversos produtos que o PET reciclado dá origem na etapa de transformação. No entanto, há possibilidade de valorizar ainda mais o produto, produzindo os grãos de PET reciclado. Desta forma o produto fica com densidade bastante semelhante à matéria-prima virgem, otimizando o transporte e o desempenho na transformação.
- c) Transformação: Fase em que os flocos ou o granulado serão transformados em um novo produto, fechando o ciclo. Os

transformadores utilizam PET reciclado para fabricação de diversos produtos, inclusive novas garrafas para produtos não alimentícios.

A Figura 3.2 apresenta a distribuição dos mercados para o PET reciclado, destacando-se as fibras, embalagens (“emb.”, na figura) e monofilamentos (“monof.”, na figura).



**FIGURA 3.2-** Distribuição dos mercados para o PET reciclado (26)

Sendo: EMB -embalagens, MONOF.- monofilamentos

### 3.3 Despolimerização de Polímeros -Reciclagem Química

A reciclagem química, também chamada de reciclagem terciária, envolve a despolimerização controlada do polímero, com a obtenção de produtos com maior valor agregado que a energia contida no plástico (que eventualmente pode ser recuperada por meio da reciclagem energética ou quaternária, utilizando o plástico como combustível). Para que se tenham vantagens durante o processo de reciclagem química, é necessário que haja separação dos diferentes polímeros antes do início da reação, pois cada um possui especificidades quanto a possíveis reações de despolimerização. É importante, também, que os polímeros tenham um determinado grau de limpeza pois impurezas podem dificultar a reação.

A reciclagem química divide-se em basicamente dois tipos: termólise e solvólise.



### 3.3.1 Termólise

A termólise, também conhecida por reciclagem termoquímica, faz com que a estrutura do polímero seja destruída principalmente por meio de calor. Oxigênio e hidrogênio são adicionados em quantidades relativamente pequenas em algumas reações. A termólise é dividida em três tipos básicos:

- i- Pirólise: A pirólise é realizada normalmente em forno à vácuo em atmosfera inerte com temperaturas de 400 a 800°C . O calor degrada o plástico e o transforma em produto líquido que pode ser utilizado no lugar da nafta como fonte de etileno, propileno e butileno. O PET não costuma ser utilizado neste tipo de reação pois a hidrólise deste polímero gera rapidamente ácido tereftálico (TPA) que pode ao se solidificar entupir os canais de passagem dos gases.(25)
- ii- Gaseificação: O líquido da pirólise reage com oxigênio em temperaturas da ordem de 900°C transformando-o em hidrocarbonetos com maior valor agregado que os produtos da pirólise.
- iii- Hidrogenação: o polímero liquefeito é craqueado com hidrogênio com o intuito de fornecer um produto líquido como gasolina ou óleo diesel.

O ajuste das condições de reação pode direcionar o sistema para determinados produtos, mas normalmente há a necessidade de um ou vários processos de separação entre os produtos. (28)

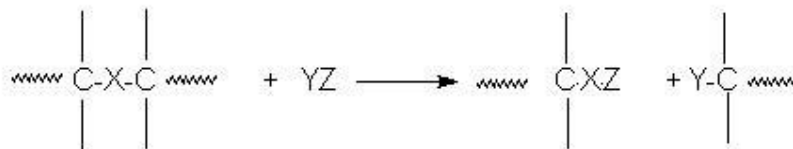
### 3.3.2 Solvólise

A solvólise tem como base para a recuperação dos produtos a utilização de solventes. O calor é normalmente empregado mas em temperaturas no

máximo um pouco acima da temperatura de fusão do polímero ou de ebulição do solvente.

Enquanto a reciclagem energética e a termoquímica podem, ao menos em teoria, serem aplicadas a quaisquer tipos de plásticos, a solvólise pode ser realizada em polímeros obtidos através de polimerização em etapas ou condensação. Dessa forma, alguns polímeros podem ser reciclados quimicamente, como o PET, PTB e o nylon.(25)

Normalmente se utiliza o subproduto da reação de condensação para fazer a reação no sentido inverso, tendendo para a obtenção dos monômeros. Há a necessidade de uma boa separação entre os polímeros pois haverá diminuição da taxa de reação e da conversão do polímero de interesse no caso da presença de impurezas. Normalmente a reação de solvólise ocorre com a quebra da ligação C-X da cadeia polimérica, onde X é um heteroátomo (O, N, P, S, Si) ou halogênio, conforme o esquema da Figura 3.3.



**Figura 3.3-** Degradação da cadeia polimérica por solvólise (28).

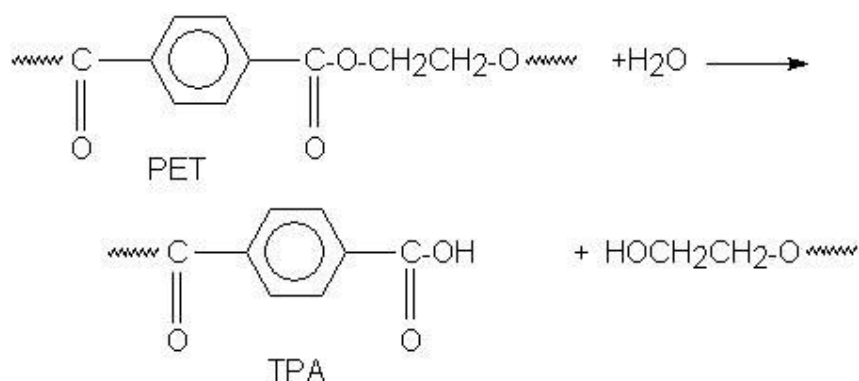
Os produtos obtidos através da reciclagem química podem ser submetidos a processos de purificação e podem se tornar semelhantes aos produtos das indústrias petroquímicas. Dessa forma, se observa um importante mercado para a reciclagem de plásticos, em especial de PET, uma vez que uma das maiores aplicações se dá na indústria de embalagens de produtos alimentícios. Como a reciclagem mecânica tradicional não garante uma completa retirada de todas e quaisquer impurezas que possam se associar a um polímero após sua vida útil, a utilização do plástico reciclado em contato direto com alimentos é proibida por lei. Autorizações especiais podem ser conseguidas após o desenvolvimento de processos que comprovem a capacidade de retirada de impurezas. Dentre os processos que permitem a

obtenção dessas autorizações destacam-se os obtidos por reciclagem química, assim como o desenvolvimento de técnicas de super-lavagem e de injeção de multi-camadas (a camada de reciclado entre duas camadas de material virgem, o qual terá contato com o alimento) (23).

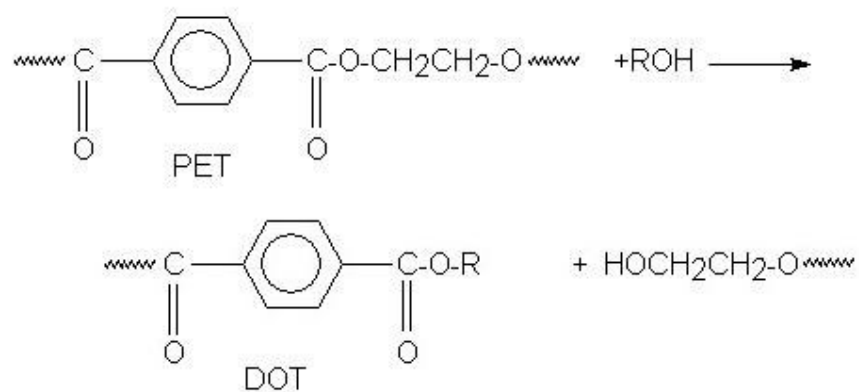
Para o caso da reciclagem química do PET, por exemplo, a total destruição da cadeia polimérica e a posterior purificação de seus produtos finais faz com que quaisquer impurezas possam ser separadas do ácido terefálico (ou do DMT) e do etilenoglicol, os quais podem ser comparados qualitativamente com os produzidos petroquimicamente e, se em condições, participar de uma nova polimerização para a produção de um polímero sem quaisquer restrições.

O PET é muito vulnerável à degradação química. Observando a química da reação de polimerização, os mecanismos podem ser divididos em quatro diferentes grupos. O esquema das reações de degradação do PET está apresentado na Figura 3.4. Estes diferentes caminhos de degradação podem levar a diferentes produtos, não necessariamente aplicáveis na indústria de embalagens de alimentos, mas que também podem apresentar valores agregados compensatórios ao serem utilizados em outras aplicações (25,28).

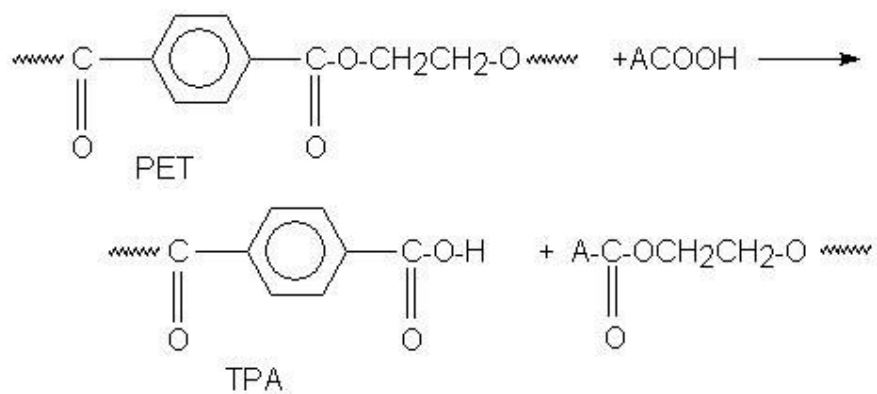
a) hidrólise



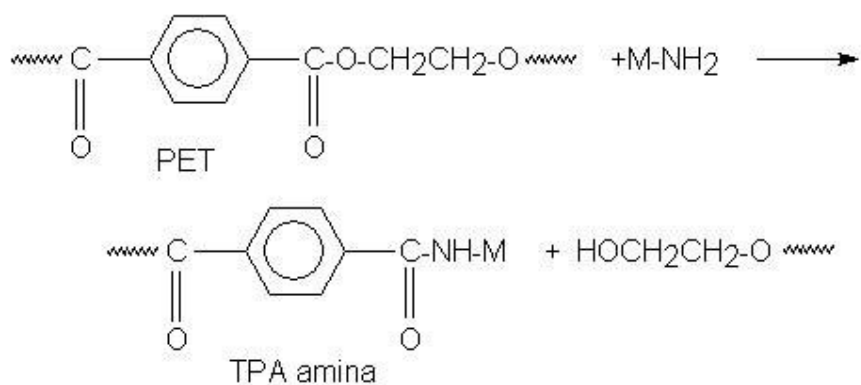
b) alcoólise



c) acidólise



d) aminólise

**FIGURA 3.4-** Esquemas das reações de degradação do PET

a) hidrólise, b) alcoólise, c) acidólise e d) aminólise.

### 3.4 Reciclagem Química do PET

A reciclagem química foi desenvolvida juntamente com a manufatura dos materiais em escala industrial. No início a reciclagem química foi desenvolvida e utilizada como forma de recuperar os resíduos industriais. Com a modificação da estrutura do consumo de PET muitos pesquisadores passaram a estudar a despolimerização dos resíduos pós-consumo (28).

A reciclagem química de um produto tem como ponto de partida a reversibilidade da reação. Dessa maneira, para o PET, as equações 3.1, 3.2 e 3.3 resumem a polimerização e induzem a definição de três técnicas de reciclagem química: hidrólise (reação 3.1 no sentido contrário), metanólise (reação 3.2 no sentido contrário) e glicólise (reação 3.3 no sentido contrário). Os processos mais utilizados em escala comercial são a metanólise e a glicólise.



A maioria dos pesquisadores estuda a reciclagem química do PET grau garrafa. Os poucos que estudam o PET grau fibra utilizam a glicólise como um intermediário de outro processo. Apesar do estudo focar o PET grau fibra, a maioria da literatura comentada neste trabalho trata de PET grau garrafa, justamente por falta de literatura sobre este assunto.

#### 3.4.1 Metanólise

A metanólise é a degradação do PET com a utilização de metanol tendo como produtos o DMT e o EG. O metanol possui a temperatura de ebulição em torno de 65°C, inferior à  $T_g$  do polímero. Dessa maneira, as produtividades

reacionais com temperaturas mais altas são obtidas em sistemas pressurizados (20 a 40 atm) e com a utilização de catalisadores como acetatos metálicos, dióxido de chumbo. Pode ter como produto TPA, mas a partir do processo de duas etapas: primeiro a obtenção de DMT e posteriormente a hidrólise do mesmo. A vantagem deste método é a possibilidade de instalar uma planta de recuperação junto a unidade geradora de resíduos industriais (28).

Kurokawa e colaboradores (29) ressaltam que existem algumas vantagens em se utilizar a metanólise comparando com outros métodos, como por exemplo uma maior facilidade na purificação dos produtos obtidos em cada etapa. Como desvantagem, o catalisador utilizado deve possuir alta atividade catalítica. Neste estudo, os pesquisadores observaram que a metanólise depende da solubilidade do PET no meio reacional. Os estudos utilizando Cromatografia de Permeação em Gel mostraram que a despolimerização acontece em 3 etapas. A primeira ocorre a despolimerização da grande molécula em moléculas menores (aproximadamente 1/3 do comprimento original). Na segunda etapa, estas moléculas menores são despolimerizadas para formar oligômeros. E na terceira etapa a cadeia mais curta é despolimerizada em posições randômicas, formando o DMT e o EG. Os pesquisadores utilizaram como catalisador um ácido de Lewis.

Goto e colaboradores (30,31) estudaram a cinética da reação de metanólise do PET com a utilização de 20 atm de pressão e temperaturas de 573K (300°C). Conforme a análise dos produtos de reação, foi possível identificar compostos que só poderiam aparecer devido a formação de alguns elementos provenientes de reações secundárias. O caso mais aparente é a formação de ácido tereftálico monometil éster que só pode existir devido a formação de água em uma etapa intermediária. Observaram, também, que a ocorrência de reações secundárias diminui a velocidade da reação principal.

Já Krzan (32) investigou o uso de microondas como fonte de energia para a reação. O material utilizado foi PET em forma de flocos e o sistema utilizado era fechado, permitindo pressões elevadas. A análise da metanólise foi comparada com a glicólise, sendo a primeira mais rápida, sendo necessário

acrescentar de 2 a 6 minutos o tempo de irradiação. O aumento da potência da irradiação acelerou a reação de degradação. O pesquisador concluiu que a irradiação é uma fonte de energia melhor que outros métodos de aquecimento, proporcionando grandes conversões em poucos minutos de reação.

Yang e colaboradores (33) utilizaram um reator fechado para atingir temperaturas de 250-270°C e pressões de 84 a 138atm para despolimerizar PET grau fibra e materiais pós-consumo coletados do mercado chinês. Os produtos obtidos foram principalmente DMT e pequenas quantidades de dímeros e oligômeros. Os resultados mostraram que o grau de despolimerização aumenta quando a razão de metanol e PET é menor que 6. O tempo mínimo de reação foi considerado como 40 minutos pois, nestes tempos, houve a despolimerização praticamente completa do PET. Observaram que a pressão não tem grande influência no grau de despolimerização após atingir a pressão crítica do metanol como acontece com o tempo, a razão molar e a temperatura (543K, 10 atm, 40 minutos de reação). Após a determinação dos melhores parâmetros de reação os pesquisadores analisaram a reação para PET pós-consumo de grau fibra e garrafa. Com estes parâmetros observaram que o PET grau garrafa fornece um maior grau de despolimerização que o PET grau fibra (98,71% e 96,78% respectivamente).

### **3.4.2 Hidrólise**

A hidrólise do PET vem sendo estudada desde a década de 50 e permite a obtenção do ácido tereftálico em apenas uma reação. Este pode ser purificado visando a esterificação direta ou esterificada com metanol para a produção de DMT. Um dos problemas desta reação é a separação do EG de uma solução aquosa, o que pode ser feito com processos de separação específicos como destilação e separação por solventes (28). A hidrólise pode ser ácida, neutra ou alcalina.

A hidrólise ácida ocorre com a adição de ácidos minerais na solução, a alcalina ocorre normalmente com a adição de NaOH ou KOH e a hidrólise neutra é realizada com a utilização somente de água ou vapor.

Kao e colaboradores (34) estudaram a hidrólise alcalina de grânulos de PET grau fibra através de análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi possível detectar a formação de EG através da transformação endotérmica e da perda de massa. Os autores concluíram que embora a hidrólise ácida possa ser efetuada em condições moderadas de temperatura e pressão, possui a desvantagem de corroer os equipamentos utilizados. Em contraste a estas condições, os hidróxidos alcalinos podem ser utilizados em meios reacionais para as reações de hidrólise. As reações de hidrólise alcalina utilizam normalmente hidróxidos de sódio ou potássio em soluções aquosas, enquanto os autores utilizaram somente os hidróxidos impregnados às amostras colocadas no equipamento de análise térmica. Durante seus ensaios observaram que a concentração do hidróxido de potássio influencia a temperatura de produção de EG, ao passo que o hidróxido de sódio não apresentou atividade neste sistema reacional.

Dave e colaboradores (35) utilizaram hidróxido de sódio em solução aquosa. A degradação do poliéster ocorre por saponificação das ligações éster resultando em perda de massa a partir do momento que um sal do ácido tereftálico (tereftalato dissódico, solúvel em água) é formado. Esta reação é basicamente um fenômeno de superfície e não possui preferência quanto às partes cristalinas ou amorfas do polímero.

Campanelli e colaboradores (36) foram pioneiros no estudo de hidrólise neutra de PET grau garrafa no estado fundido, visando o estabelecimento de um modelo cinético após a quantificação da reação por contagem de finais carboxílicos via titrimetria com KOH.

Collins e colaboradores (37) estudaram a hidrólise alcalina de fibras de PET como tratamento superficial (chamado de mercerização pela indústria têxtil) para observar a estrutura interna das fibras. Durante este estudo observaram que a reação ocorria retirando sucessivas camadas do PET. Essa retirada se dá de forma irregular, tornando a superfície cheia de micro-buracos,



os quais tornam o tecido sintético mais próximo do natural quanto ao tato (toque de seda). Observaram que após o tratamento o material perdeu massa devido à reação. Concluíram que a variação de cristalinidade do material influenciou a taxa de reação da hidrólise e também que a distribuição de massa molar das fibras não foi afetada com a reação de hidrólise.

Yoshioka, Okayama e Okuwaki (38) estudaram a cinética da hidrólise ácida de PET em pó (grau garrafa) livre de aditivos. A reação foi realizada utilizando ácido nítrico com concentrações variando de 7 a 13 M, com tempo de duração variável de 4 a 96 horas. O objetivo principal foi estudar a reação heterogênea entre o PET (sólido) e o ácido (em solução aquosa). A concentração do ácido nítrico também interfere na taxa da reação, bem como a temperatura do meio reacional. Os pesquisadores obtiveram o resultado onde o grau de degradação do PET é aumentado com o aumento da concentração do ácido e da temperatura mas diminuído pelo aumento do tamanho da partícula de PET. Yoshioka e colaboradores (39) estudaram também a cinética da hidrólise de PET em pó, proveniente de garrafas pós-consumo. Foi adicionado ácido sulfúrico e obtiveram um grau de despolimerização de aproximadamente 100% em 1 hora com 190°C e concentração de ácido sulfúrico de 3M. A energia de ativação encontrada para esta reação foi de 88,7kJ/mol.

Huh e Yoon (40) estudaram a alcoólise e hidrólise ácida de microfibras de PET. Encontraram que a energia de ativação da reação de alcoólise é de 127,8kJ/mol e o fator pré-exponencial é  $2,04 \times 10^{14} / \text{M} \times \text{s}^{-1}$ . Já para a hidrólise foi encontrado um fator pré-exponencial de  $1,94 \times 10^6 / \text{M} \times \text{s}^{-1}$  e a energia de ativação de 60,5kJ/mol. Houve decomposição da estrutura do PET quando em contato com a solução aquosa de NaOH formando microcrateras ao longo da fibra.

Holmes e Zeronian (41) também estudaram a hidrólise básica para as fibras de PET. A modificação da área superficial foi a variável principal deste estudo. A hidrólise ocorreu em uma solução aquosa de concentração de 2,5 M de NaOH e com agitação magnética. A temperatura da reação foi 21°C. A hidrólise foi encerrada com a lavagem das fibras de PET com solução aquosa de 2,5M de NaOH. Os pesquisadores observaram que o diâmetro da fibra

permaneceu constante após a reação mas a área superficial, medida por adsorção de  $N_2$ , aumentou. A explicação dos autores para isso é que a hidrólise ataca preferencialmente regiões amorfas do polímero e próximas das partículas de  $TiO_2$ , formando pequenos furos na superfície da fibra.

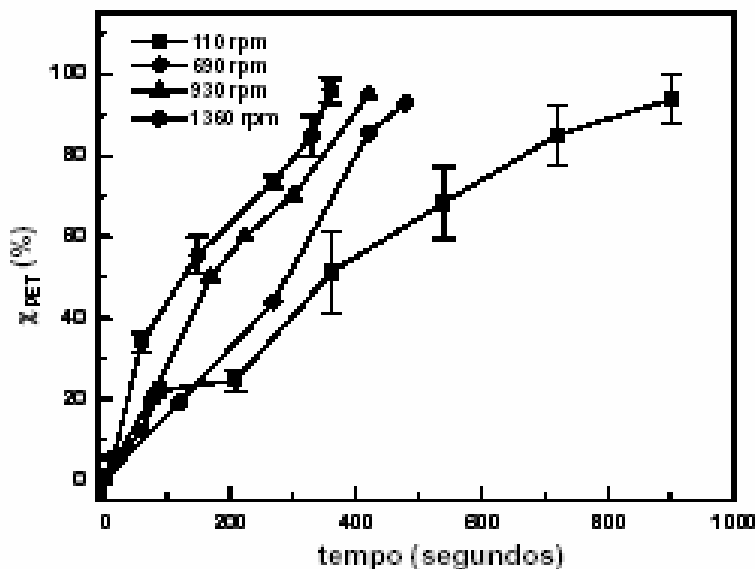
### 3.4.3 Glicólise

A reação de glicólise é o segundo método em importância na decomposição de polímeros e, na reciclagem do PET tem como produtos BHET e EG. Além do próprio etilenoglicol, outros solventes podem ser utilizados como o dietilenoglicol (DEG) e o propilenoglicol (PG), ou ainda uma mistura de glicóis (25,28). A temperatura pode variar de 150 a 250°C dependendo do solvente utilizado e a duração pode ser de 0,5 a 8 horas. Normalmente os catalisadores utilizados são os acetatos metálicos (28).

A etilenoglicólise apresenta muitas vantagens em relação a outras formas de reciclagem química. O EG tem temperatura de ebulição em torno 200°C, permitindo temperaturas mais altas a pressão atmosférica. Apresenta praticamente como resultado um único produto, o BHET, que é sólido a temperatura ambiente e funde-se a 100°C. Dessa forma, um resfriamento da solução permite a solidificação e separação por filtração. Uma das grandes vantagens é que um dos produtos da reação é o próprio reagente, o glicol utilizado, não necessitando de separação posterior, como necessária na hidrólise e metanólise. (25,28).

Curti e Ruvolo (42) estudaram a glicólise com EG e NaOH de PET pós consumo grau garrafa. Nesse estudo, o PET foi convertido a ácido tereftálico (TPA), com rendimento de 98,2%, após 10 minutos de reação, a 170°C e pressão atmosférica. Foi feito um tratamento cinético a partir da análise da variação do grau de despolimerização e da área superficial em função do tempo de reação. Os pesquisadores também verificaram a influência da velocidade de agitação da solução na cinética de despolimerização do PET

pós-consumo. Segundo os autores, a reação de despolimerização em meio alcalino ocorre de maneira bastante significativa, como indicado na Figura 3.5.



**FIGURA 3.5-** Grau de conversão do PET pós consumo em função do tempo de despolimerização com diferentes velocidades de agitação (42).

Curti e Ruvolo verificaram que o tempo de conversão do PET é influenciado pela velocidade de agitação do meio reacional. O tempo necessário para alcançar 100% de conversão é em torno de 6 e 16 min, a velocidades de agitação de 1360 e 110 rpm, respectivamente. Experimentos de análise elementar e Espectrometria de Massas realizados indicaram que o PET é totalmente convertido a TPA. Os pesquisadores afirmam que dados de literatura indicam que o tratamento cinético de sistemas heterogêneos é complexo, comparado a sistemas homogêneos. Por isso os pesquisadores adotaram o modelo sem reação no núcleo, no qual a reação entre as fases ocorre na superfície externa da partícula sólida. Com o uso deste modelo, observaram que a reação química ocorre efetivamente na superfície do filme de PET.

Huh e Yoon (40) estudaram a decomposição de fibras de PET utilizando um glicerolato de sódio. Utilizaram temperaturas mais baixas que as

normalmente utilizadas com glicóis e obtiveram uma taxa de decomposição variando entre 0,0021 e 0,0762 moles/s, dependendo da concentração do glicerolato. Concluíram também que quanto maior a temperatura, maior a taxa de decomposição e maior a perda de massa do produto inicial.

Grzebieniak e Wesolowski (43) utilizaram resíduos de fibras de poliéster em seu trabalho. Eles acreditam que uma glicólise parcial seguida de uma hidrólise é o melhor método de se obter materiais com menor grau de impurezas. A reação de glicólise foi conduzida sob pressão, com temperaturas de 200 a 240°C por 2 a 5 horas. A proporção inicial entre EG e PET foi de 2,48 em moles. Durante o ensaio foi observado que a pressão interna do reator diminuiu com o aumento da concentração de EG, para um tempo de 120 minutos. Foi observado que a temperatura de 220°C se mostrou mais vantajosa para uma maior relação entre EG e PET por conduzir a reação mais homoganeamente. Para reações com a relação molar EG/PET igual a 1, a temperatura de 230° se mostrou mais eficiente, embora se observou a necessidade de aumentar o tempo de reação para 180 minutos.

#### **3.4.3.1 Condições de reação: Temperatura e tipo de glicol usado**

Chen e colaboradores (44) analisaram a glicólise do PET grau garrafa utilizando como catalisador o acetato de cobalto e EG como solvente. Foi variado o tempo de reação, a concentração de catalisador e também a temperatura da reação. Observaram que a concentração de 0,002 moles de acetato para um tempo de 1,5 hora é a condição ideal para se atingir as maiores conversões. A temperatura que apresentou grau de conversão de quase 100% foi de 190°C (utilizando os parâmetros já mencionados).

Ikladious (45) estudou a glicólise de PET grau garrafa (massa molar  $26 \times 10^3$  g/mol e viscosidade intrínseca 0,8dL/g) com acetato de zinco como catalisador em presença de propilenoglicol (PG). A reação de glicólise foi realizada com diferentes razões entre PET e PG, com 0,5% de acetado de zinco em peso a 200°C sob refluxo por 10 horas em atmosfera de nitrogênio.

Os produtos da glicólise foram analisados pelo número de hidroxilas e a quantidade de PG consumido foi determinada. A glicólise foi realizada em 3 razões de PG, como apresentado na Tabela 3.1.

**TABELA 3.1-** Caracterização das condições de reação de glicólise de resíduos de PET realizados por Ikladious (45)

<b>Razão mássica PET/PG</b>	<b>PG consumido (%)</b>	<b>Nº de hidroxilas antes da remoção do glicol livre mg KOH/g</b>	<b>nº de hidroxilas depois da remoção do glicol livre mg KOH/g</b>
60/40	24	586	198
50/50	25	727	247
40/60	27	858	261

A quantidade de glicol consumido numa reação de despolimerização pode ser obtida via balanço de massa, considerando que os produtos da glicólise são monômeros. Baliga e Wong (46) observaram em seu estudo de glicólise de PET com catalisadores de acetatos metálicos que 25% do glicol foi consumido durante a reação. A análise por GPC do material glicolisado mostra a presença de oligômeros. As massas molares de duas frações são em torno de 473 e 759 g/mol, do dímero, e do trímero, respectivamente. Analisando os cromatogramas, observa-se um aumento da razão dímero/trímero com o aumento da razão de PG de 40-60% indicando uma grande despolimerização, indo de acordo com o encontrado por Vaidya e Nadkarni (47). Estes pesquisadores trabalharam com PG e fibras de PET em diferentes razões molares. A reação ocorreu a 200°C e com acetato de zinco como catalisador, a uma concentração de 0,5% em massa de PET. A razão molar de PG e PET, o número de hidroxilas e a quantidade de glicol livre é mostrado na Tabela 3.2.

**TABELA 3.2-** Caracterização das reações de glicólise de resíduos de PET realizada por Vaidya e Nadkarni (47)

<b>Razão mássica PET/PG</b>	<b>Glicol livre (%)</b>	<b>n° de hidroxilas antes da remoção do glicol livre mg KOH/g</b>	<b>n° de hidroxilas depois da remoção do glicol livre mg KOH/g</b>
62,5/37,5	35	516	240
50/50	47	717	295
37,5/62,5	60	933	326

Analisando as Tabelas 3.1 e 3.2 pode-se observar que os valores do número de hidroxilas são semelhantes, portanto demonstra que os resultados de despolimerização também semelhantes para estes dois trabalhos.

Ikladius (45) analisou o espectro de infravermelho dos produtos da glicólise livres do excesso de glicol. Os espectrogramas apresentaram picos em  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , mostrando a banda de freqüência do grupo hidroxila. Também se observa pico em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , próprio do grupo carbonílico, além de bandas em  $2880$ ,  $2980$ ,  $1380$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , devido aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . A banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação  $\text{C}=\text{C}$  enquanto as freqüências fortes em  $730$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  sugerem a presença de resíduos aromáticos dos produtos glicolisados. Os oligômeros solúveis foram extraídos por solubilização dos produtos glicolisados com água destilada para serem analisados por GPC. A análise mostra que os trímeros possuem uma solubilidade menor em água fervente que os dímeros e não pode ser completamente removido por processos de separação repetitivos.

Pimpan e colaboradores (48) utilizaram EG, DEG e PG para fazer a glicólise de PET de garrafas pós-consumo. Utilizaram o acetato de zinco como catalisador em concentração mássica de 0,5% da massa do PET. A razão mássica entre o PET e o glicol utilizada foi de 40/60. Após a reação (com duração de 8 horas a  $190^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio), o material reagido foi

lavado com água quente e filtrado. O filtrado foi resfriado para que os produtos da glicólise precipitassem. Os pesquisadores observaram que após a reação com EG houve a precipitação de uma maior quantidade de material do que com DEG ou PG. A análise do número de hidroxilas sugeriu aos autores que os produtos da glicólise obtidos da reação com PG e DEG possuem uma menor massa molar que os materiais obtidos com EG. Também mostram que os produtos obtidos através da reação com EG podem ser BHET e seu dímero. Concluíram que o tipo de glicol utilizado influencia na formação do produto final.

Assis e Felisberti (49) fizeram a glicólise de PET grau garrafa utilizando acetato de zinco como catalisador. As reações de glicólise foram efetuadas a temperatura de 210°C, durante 6 horas, utilizando razão molar PET/glicol de 1,0/1,2 e 0,5% em massa de catalisador sobre o PET, quando utilizado. Alíquotas retiradas a cada hora foram lavadas 3 vezes com água destilada (80°C), para extração do glicol livre, filtradas, secas em estufa a vácuo por 8 horas a 60°C. A reação foi realizada com e sem a presença do catalisador. Os pesquisadores observaram que a reação não catalisada durou mais de 9 horas para atingir o mesmo grau de conversão obtido pela reação catalisada. Os resultados observados confirmam que ocorreu a redução da massa molar do PET, sob as duas condições avaliadas, além da eliminação da fase cristalina e diminuição de  $T_g$ , através da análise por DSC. O fato do produto da glicólise não cristalizar vem confirmar a predominância de dímeros a oligômeros obtidos com a glicólise parcial do PET, pois o BHET, monômero que seria formado com a glicólise total do PET apresentam  $T_f = 109$  °C e  $T_f = 35$  °C, respectivamente.

#### **3.4.3.2 Uso de catalisador**

Baliga e Wong (46) estudaram a glicólise do PET a temperatura de 190°C com refluxo, durante 8 horas em atmosfera de nitrogênio. Houve reações com e sem a presença dos acetatos metálicos utilizados como

catalisadores. O material reagido foi misturado a água destilada para solubilizar o EG não reagido e precipitar o material da glicólise. Após a filtração, uma pequena quantidade de oligômeros dissolvida foi recuperada através de aquecimento (solubilização em água fervente) e rápido resfriamento da solução, que combinado com o resíduo da primeira filtração fornece a quantidade de produto glicolisado. Uma quantidade do filtrado foi concentrada por um prolongado período de ebulição e filtrado ainda quente. O filtrado foi rapidamente resfriado em uma solução gelada, ocorrendo a precipitação de flocos. Os catalisadores testados mostraram diferentes graus de conversão. A efetividade dos catalisadores (acetatos metálicos) utilizados, em termos de taxa inicial de despolimerização, foi:  $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$ . A ordem da atividade catalítica é confirmada por Tomida (apud Baliga) que estudou o efeito dos acetatos metálicos na policondensação do BHET.

A comparação das reações entre PET verde e incolor mostra que o pigmento não modifica a extensão da despolimerização e, em quaisquer casos, apresenta um produto glicolisado incolor. A análise de DSC dos produtos glicolisados apresentou dois picos endotérmicos: um em 106°C e outro em 148°C. O primeiro pico é associado com a fusão do BHET e o segundo pode ser relativo a fusão de dímeros. Com isso pode-se afirmar que os produtos glicolisados são formados predominantemente de BHET e dímeros.

Baseado nos resultados pode-se inferir um modelo, consistindo de uma reação de equilíbrio entre BHET, dímero e EG, proposta para longos tempos de glicólise. O modelo está demonstrado nas equações 3.4 e 3.5.



onde  $n$  é o número de moles e a reação de equilíbrio tem uma constante  $k$  definida como:

$$k = \frac{[D][EG]}{[B]^2} \quad (3.6)$$



onde [ ] é a concentração molar.

Este modelo, encontrado por Baliga e Wong, contraria o modelo proposto por Challa, que, utilizando o princípio de Flory (de reatividade igual) pois Baliga e Wong supõem que o monômero não tem a mesma reatividade que os demais reagentes, desta forma, o princípio não pode ser utilizado. Os dados experimentais também se mostram diferentes. Neste ponto, os pesquisadores afirmam que a diferença de valores entre a quantidade de produtos glicolisados é devido ao excesso de EG utilizado por eles.

Troev (50) também estudou a utilização de catalisadores para a reação de glicólise do PET grau fibra e garrafa. Os glicóis utilizados foram o etilenoglicol, dietilenoglicol e o propilenoglicol em presença do catalisador fosfato de Titânio IV (tem função de estabilizador térmico), que foi comparado com um catalisador tradicionalmente utilizado, o acetato de zinco. O procedimento utilizado nas reações de glicólise foi o mesmo para os dois catalisadores: 0,13 moles de PET 0,36 moles de glicol. A razão molar de unidades repetidas de PET e glicol foi de 1:2,77. A massa molar característica e a distribuição oligomérica dos produtos da glicólise foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho. O espectro de NMR (ressonância magnética nuclear) foi obtido e foram realizados estudos de DSC a uma taxa de 5°C/min. A temperatura da reação foi mantida próximo a temperatura de ebulição do glicol utilizado. Para a reação com as fibras, utilizando EG, foi observado que a concentração de catalisador ideal é de 0,3% em peso e o tempo para que a reação atingisse o equilíbrio diminui de 300 (para a reação não catalisada) para 150 minutos (reação catalisada). Já para o PET grau garrafa a redução de tempo entre a reação catalisada e não catalisada foi de 480 para 105 minutos, também para uma concentração de catalisador de 0,3% em peso.

A reação realizada com DEG teve temperatura de reação em torno de 220°C e a concentração de 0.3% em peso também foi considerada como a quantidade ótima de catalisador, sendo que a reação se completa em 8 minutos contra 16 minutos sem catalisador para PET grau garrafa. Para o PET grau fibra a reação catalisada atinge o equilíbrio em 12 minutos contra 50

minutos da reação não catalisada. Utilizando propilenoglicol, a temperatura durante a despolimerização fica entre 180 e 194°C, com concentração ideal também em 0,3% em peso, com um tempo de 480 minutos para a reação catalisada contra 1210 minutos sem catalisador para PET grau garrafa e 530 e 885 minutos para a reação catalisada e não catalisada, respectivamente, para PET grau fibra.

Segundo os autores, os produtos da reação de despolimerização utilizando o catalisador fosfato de Titânio IV mostraram menos degradados que os materiais que foram despolimerizados com o catalisador tradicional (coloração amarelada).

Shukla e Kulkarni (51) utilizaram 4 tipos de compostos como catalisador: acetato de zinco, acetato de chumbo, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. Os materiais utilizados foram fibras virgens de PET e resíduos de fibras, ambos de vários comprimentos. As reações foram realizadas a 190°C por 8 horas com 0,5 e 1% em peso de catalisador e com razão molar do PET/ glicol de 1:6. Ao final da reação, água fervente foi adicionada no meio reacional, seguido de vigorosa agitação. Depois a solução foi concentrada por meio de evaporação da água e filtrada. O filtrado foi resfriado rapidamente para que cristais de BHET precipitassem. O catalisador de acetados metálico foi desativado com a adição de ácido fosfórico. O material retido no filtro foi aquecido até entrar em ebulição para retirar qualquer BHET restante, seguindo a mesma metodologia já explicada para a precipitação dos cristais de BHET. O etilenoglicol foi retirado do filtrado por destilação. O BHET foi obtido como sólido e foi seco a 70°C por 4 horas para remover traços de etilenoglicol. A mesma seqüência de atividades foi feita para a glicólise do poliéster grau garrafa com 0,5% de concentração de catalisador e razão de glicol de 1:6. As análises de BHET compreenderam a determinação do ponto de fusão por capilar aberto. Foram realizadas análises de infravermelho em pastilha de KBr, análises elementares e calorimetria exploratória diferencial com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. Os resultados mostraram que, para qualquer tipo de PET, o catalisador acetato de zinco forneceu as maiores concentrações de BHET ao final da reação. Isto está de

acordo com os resultados obtidos por KAO que investigou a glicólise catalisada de PET em um DSC com catalisador acetado de zinco, cobre, cobalto, manganês e sódio, relacionando a eficiência da reação ao pico relacionado a reação endotérmica. Baliga (45) também encontrou resultados melhores para o acetato de zinco, como mostrado anteriormente. Mas outros catalisadores utilizados por este pesquisador mostraram praticamente a mesma eficiência de despolimerização. O carbonato de sódio apresentou 65,4% enquanto que o acetato de zinco 67,6%, ambos com 0,5% em peso para o mesmo tempo. O estudo de Shukla mostra que é possível utilizar álcalis para depolimerizar PET, sem necessariamente utilizar metais pesados, como no caso dos catalisadores de acetato de zinco e chumbo.

Ghaemy e Mossaddegh (52) estudaram a despolimerização de fibras de PET usando etilenoglicol. As fibras foram lavadas, secas e cortadas em pequenos pedaços. Foram utilizados vários acetatos como catalisadores: zinco, chumbo, manganês e cobalto. A glicólise ocorreu em presença de catalisador em temperaturas de 198°C em atmosfera de nitrogênio. O tempo de reação, quantidade de EG e catalisador foram analisados. Os pesquisadores observaram que o acetato de zinco foi o melhor catalisador. A ordem para a atividade catalítica encontrada foi ( $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Pb^{+2}$ ) e a quantidade de catalisador ótima foi de 1% em massa de PET. Esta ordem confirma os dados encontrados por Baliga e Wong. O tempo ótimo de reação foi definido como sendo de 8 horas.

### **3.4.3.3 Condições sob pressão**

Mishra e Goje (53) estudaram a despolimerização de resíduos de PET em EG. A reação foi realizada em um reator fechado e a temperatura utilizada foi de 220°C e 2 atm de pressão. O catalisador utilizado foi o acetato de zinco e a concentração utilizada foi de 0,002 moles de catalisador. Vários tamanhos de partículas foram utilizados e os resultados obtidos pelos autores mostram que

quanto maior a partícula de PET menor o grau de despolimerização. O tempo de reação também foi variado e o tempo de 130 minutos foi considerado como tempo ótimo para a reação.

Chen e colaboradores (54) investigaram processo de despolimerização do PET grau fibra, com massa molar entre 18000 e 20000 g/mol, utilizando pressão. A despolimerização ocorreu com pressões entre 1 a 6,12 atm e temperaturas entre 190 e 240°C. Foram utilizados vários tempos de reação e várias razões entre EG/PET. Os produtos da glicólise e os produtos extraídos tiveram o equivalente em hidroxila analisado por titração. Os autores concluíram que a resina de PET pode ser despolimerizada sob pressão sem a utilização de catalisador, fornecendo tempos e conversões semelhantes aos obtidos com catalisadores e pressão atmosférica. Após a reação, os produtos sólidos foram agitados vigorosamente em grande quantidade de água para solubilizar o EG não reagido. Os produtos da filtração foram obtidos como resíduo (fração A). Esta foi transferida para um bequer e misturado a uma grande quantidade de água destilada. Estes materiais foram aquecidos em água até a ebulição para extrair o monômero BHET, completamente solúvel em água em ebulição. Enquanto quente, a solução foi filtrada e o filtrado foi inserido em um banho gelado onde flocos cristalinos de BHET precipitaram. Os produtos da despolimerização usando razões menores têm uma maior massa molar que os de alta razão molar (ou seja, maior quantidade de EG). Isto mostra que é necessário uma dada quantidade de EG para obter os determinados tipos de oligômeros. Este resultado fornece um mecanismo de reação diferente do apresentado por Baliga. Nos resultados de Chen e colaboradores, os produtos de glicólise são BHET, dímero e trímero os produtos glicolizados consistes em dímeros e trímeros conforme análise de hidroxilas. Segundo os autores, estes resultados são coerentes com as análises de Tong, cujos resultados de cromatografia líquida reversa indicaram a presença de dímeros e trímeros entre os produtos glicolizados. A etapa de formação de BHET é muito rápida, podendo ser completada dentro de meia hora. Depois há um equilíbrio reacional entre BHET e os oligômeros (maioria dímeros e trímeros). Não se obtém oligômeros maiores que trímeros utilizando-

se de razões EG/PET altas. Já em baixas razões (0,25) os produtos da glicólise são oligômeros de alta massa molar, próximo de 2000 g/mol com  $n=10$ . Conclui-se então que o grau de polimerização dos produtos é dependente da razão EG/PET.

Em linhas gerais, a despolimerização do PET depende da pressão, temperatura e da razão EG/PET, da utilização ou não de catalisadores e do catalisador eventualmente empregado. Segundo os resultados de Chen a despolimerização é muito rápida e proporcional ao quadrado da concentração de EG em temperatura, pressão e concentração de PET constantes. Isso implica que o EG age tanto como reagente quanto como catalisador na etapa de cisão das cadeias e que depois da fase de cisão há um equilíbrio entre o BHET e os oligômeros (maioria dímeros e trímeros).

#### **3.4.3.4 Ordem da reação e energia de ativação**

Challa (citado por Mishra) determinou que a taxa da reação é de primeira ordem em relação a concentração de EG, considerando que o EG não possui um efeito de catalisador. Chen e colaboradores (54) estudaram a cinética da reação de glicólise sob pressão, obtendo taxas de reação dependentes da pressão, temperatura, razão molar EG/PET. Em termos de EG, tem-se uma equação de segunda ordem, porém seus resultados discordam dos resultados de Challa por concluir que o EG atua como um catalisador para a reação de glicólise.

Chen (55) estudou a energia de ativação necessária para a realização da glicólise. Utilizou PET grau garrafa, acetato de manganês como catalisador em etileno glicol. As melhores condições observadas foram encontradas com 190°C, 1,5 hora de reação e 0,025 moles de acetato/ kg de PET. Observou que, para uma hora de reação a energia de ativação para esta reação é de 92,17kJ/gmol. Como os outros pesquisadores, encontrou que quanto maior a temperatura, o tempo de reação e a quantidade de catalisador, a conversão da

reação aumenta. Chen, através de um delineamento de experimento, encontrou uma equação para a predição da conversão da reação, que é de primeira ordem.

Chen e Chen (56) estudaram a despolimerização de flocos de PET. A glicólise foi realizada com EG, com uma razão molar de PET/EG de 1 para 4, utilizando acetato de zinco como catalisador. Observaram que depois de 2 horas de reação a 190°C, pressão atmosférica e 0,5% de catalisador em peso de PET, os flocos de PET haviam sido dissolvidos no EG. Observaram que a reação se torna homogênea após 90 minutos. Coletaram alíquotas de hora em hora até o término da reação de 10 horas e observaram que as amostras coletadas ficaram sólidas a temperatura ambiente. Os pesquisadores consideram que a quantidade de EG adicionado no início da reação é determinante para o valor da conversão pois auxilia no aumento da taxa de glicólise, como agente catalisador. Esta afirmação vem de encontro com o estudado por Chen (55) ao observar que o EG age como reagente e catalisador.

Troev (50) relata que a energia de ativação para a reação sem catalisador fica em torno de 125,4 kJ/mol e com catalisador este valor cai para 79,4 kJ/mol. Chen e colaboradores (57) estudaram a glicólise de PET grau garrafa utilizando o acetato de zinco como catalisador. Observaram que a energia de ativação decresce de 108 kJ/mol para uma reação não catalisada para 85kJ/mol para uma reação catalisada. As reações foram realizadas em um reator pressurizado, com razão mássica do PET e do EG foi de 50% de cada um. A extensão da reação também foi estudada para determinar a quantidade de EG remanescente. Seus estudos tiveram como base o trabalho realizado por Baliga e Wong. As reações sem catalisador foram feitas com uma temperatura de 245°C e com catalisador a 235°C. Observaram que a reação de despolimerização é de primeira ordem considerando-se o componente EG. Além disso, constataram que há uma dependência da conversão da reação em função da concentração do catalisador.

Kao e colaboradores (58) fizeram a reação de glicólise de PET grau fibra em pó utilizando acetatos (cobalto, cobre, manganês, sódio, zinco) como

catalisador e EG como solvente. A reação foi realizada sob pressão sob atmosfera de nitrogênio. A razão mássica PET/EG utilizada foi de 1/2. Mais uma vez foi observado que o acetato de zinco é o catalisador mais efetivo para a reação de glicólise de PET. A energia de ativação foi calculada utilizando o método gráfico: inclinação da curva de aquecimento versus o inverso da temperatura absoluta, conforme descrito por Ozawa em seu trabalho. A correlação da curva encontrada para esta análise ficou entre 0,97-0,99. A energia de ativação encontrada com o uso de catalisador ficou em 150 kJ/mol, sendo que sem a presença do catalisador a energia de ativação foi calculada em 190 kJ/mol.

#### **3.4.3.5 Outros tipos de materiais**

Lusinchi e colaboradores (59) estudaram a glicólise do PET para transformá-lo em poliuretano e reciclá-lo com PVC, uma vez que a separação destes materiais pode não ser bem realizada devido a semelhança física destes materiais. A reação de glicólise foi realizada de acordo com o método descrito por Baliga e Wong (46). A reação foi realizada a 190°C, com duração de 6 horas. Lusinchi e colaboradores obtiveram resultados de conversão similares aos de Baliga. O material glicolisado foi então utilizado no processo de produção de PU. Os produtos da glicólise foram separados através da precipitação do dímero formado em água a 90°C. O material utilizado foi o BHET formado que foi condensado com  $\epsilon$ - caprolactona a 150°C usando dilaurato de dibutil (DBTDL). Quando o DBTDL foi totalmente consumido, a reação foi paralisada. Isto se deu com 2 horas de reação. O material resultante foi utilizado para a síntese do PU, utilizando diisocianato de hexametileno. A reação foi monitorada por FTIR. Quando a banda relativa à vibração do isocianato desapareceu, a reação foi dada por encerrada.

Tabak e Lima (60) propuseram, em patente, a despolimerização de PET por meio de um poliéter oligomérico à base de poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno), ou seja, um produto com um nível de hidroxilas bem

menor que dióis normalmente utilizados. A glicólise envolveu PET moído (na faixa granulométrica entre 1 e 3mm), acetato de zinco como catalisador e temperatura de 190-240°C. Após 6 horas nessas condições, forma-se um poliéster-éter, com um baixo número de hidroxilas. Esse produto foi misturado com polióis comerciais e posteriormente com um poliisocianato à base de MDI, obtendo-se espumas rígidas com propriedades isolantes comparáveis à resinas comerciais.

Aslan e colaboradores (61) estudaram a despolimerização do PET pós-consumo, grau garrafa, por glicólise utilizando o dietileno glicol mas com o objetivo de colocar o material glicolisado como matéria-prima em uma reação para formar poliuretano. A razão molar utilizada entre PET e DEG foi de 1: 2,7. A temperatura da reação com refluxo foi de 220°C, porém os autores não reportaram a extensão da reação. O poliéster insaturado foi preparado pela reação com anidrido maleico e anidrido ftálico, reação de 1:1 e isto significou uma quantidade de 1996g de produtos da glicólise e 930g de anidrido maleico para 361g de anidrido ftálico. A temperatura da reação ficou em 210°C.

Karayannidis e colaboradores (62) investigaram a produção de resinas alquídicas utilizando os produtos da glicólise de PET proveniente de garrafas pós-consumo. O glicol utilizado foi o DEG com uma razão molar DEG/PET de 1,20. Foi utilizado acetato de manganês como catalisador na concentração mássica de 0,5%, por 4 horas a 210°C. A atmosfera utilizada foi de argônio. Depois das 4 horas de reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o material foi filtrado. O excesso de DEG foi extraído com diclorometano. O material proveniente da glicólise foi utilizado para sintetizar poliésteres insaturados. Para isso, os autores também utilizaram anidrido maleico e anidrido ftálico. A temperatura da reação foi de 200°C e o tempo utilizado para ela foi de 9 horas.

A formação de resina de poliéster insaturado via PET, baseia-se no fato de que é necessária uma unidade contendo grupamentos ftálico ligado a uma unidade de glicol, que pode ser o etilenoglicol. O PET já apresenta estas duas unidades ligadas e polimerizadas e a água, subproduto da esterificação, já foi retirada. A repetição é normalmente destruída com quebra de ligações



químicas e a transesterificação com propilenoglicol causa essa quebra, com a vantagem de ligar-se na estrutura. A cadeia principal é então formada pela adição de anidrido maléico e o estireno, colocado posteriormente, completa a produção da resina (47).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Como já relatado no capítulo anterior, a literatura apresenta vários trabalhos que têm a finalidade de recuperar os monômeros de PET utilizando reações químicas. Mas poucos trabalhos desenvolvem esta análise utilizando fibras de PET (47,54), e não foi encontrado nenhum trabalho que se utilize materiais já utilizados e descartados pelas indústrias (influência das impurezas, resíduos adsorvidos).

Assim, para cumprir o objetivo do trabalho realizou-se uma série de ensaios para que esta recuperação do material se concretizasse. A escolha do material se deu por dois motivos: os elementos filtrantes são um dos poucos materiais poliméricos utilizados na produção da indústria do alumínio, se não o único que participa efetivamente do processo e o fato de já se ter um conhecimento prévio com reciclagem de PET, tanto mecânica (63) quanto química (10).

A análise de viabilidade da reciclagem de elementos filtrantes é fonte de interesse em vários grupos de trabalho, não só para estudiosos quanto para os integrantes das indústrias (64). O interesse em reutilizar ou fazer um melhor aproveitamento destes materiais pelas indústrias é grande pois estes materiais devem ser dispostos em locais apropriados, que pode variar conforme o contaminante preso no elemento filtrante (65). Por isso, as empresas buscam locais adequados para fazer a disposição ou ainda centros que disponibilizem o serviço de incineração ou conhecido como co-processamento (66). Sem levar em consideração que tanto a disposição em aterros industriais ou a opção do co-processamento é muito onerosa.

As análises da reação de glicólise partiram inicialmente do estudo de Baliga e Wong, que fizeram a glicólise do PET grau garrafa a temperaturas em torno de 190°C e pressão ambiente utilizando acetatos metálicos como catalisadores. Durante estes estudos os pesquisadores obtiveram uma conversão da reação de 75% em 8 horas de reação, a pressão ambiente. Segundo estes autores, o acetato de zinco foi o melhor catalisador entre os

acetatos metálicos estudados por eles. Como a utilização de acetatos requer muitos cuidados (necessário desativar) para que não ocorra contaminação durante o descarte, resolveu-se utilizar catalisadores a base de carbonato e bicarbonato de sódio, conforme previamente utilizado por Shukla e Kulkarni (51). Durante os ensaios, estes autores obtiveram rendimentos semelhantes para estes materiais quando comparado com a utilização de acetatos metálicos (65%), que são melhores catalisadores para esta reação. Dessa forma, resolveu-se utilizar o bicarbonato de sódio pois este mostrou uma conversão um pouco maior que o carbonato de sódio, durante as análises de Shukla e Kulkarni (65 e 63% respectivamente).

Alguns ensaios iniciais revelaram que a técnica utilizada por Baliga e Wong (46) tinha aspectos que dificultavam a reprodução no laboratório devido às dificuldades encontradas no laboratório utilizado para este estudo. Por isso resolveu-se diminuir as quantidades de água adicionadas durante os procedimentos para agillizar a concentração da solução e facilitar a obtenção dos produtos.

Foi realizado um ensaio inicial para determinar quais condições de reação a pressão ambiente deveriam ser mais exploradas. De posse destes dados, um delineamento de experimento foi planejado para determinar qual a melhor condição de reação a pressão ambiente. Ainda pretendeu-se determinar a ordem de reação para as condições estudadas e também a energia de ativação da reação com a variação da sua temperatura.

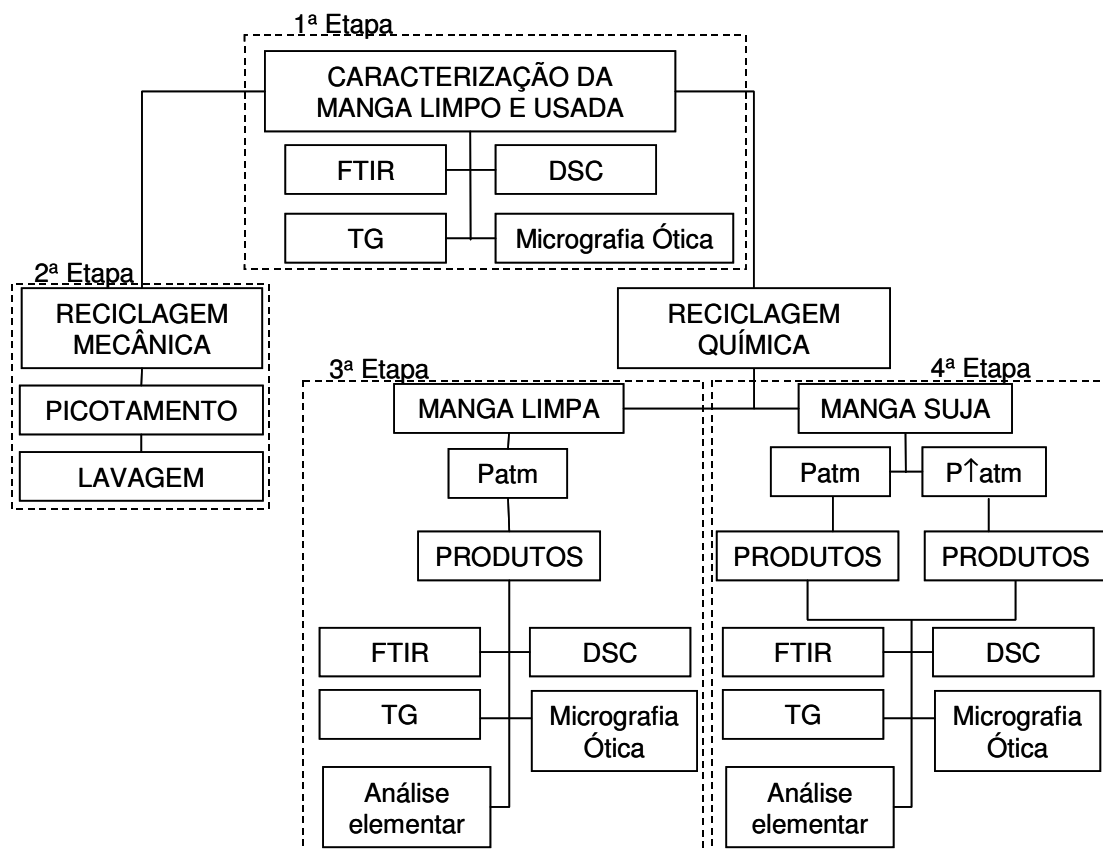
Após os ensaios a pressão atmosférica, foi realizada a reação de glicólise sob pressão. A intenção foi de utilizar um reator onde, a pressão dos gases gerados aumentasse a pressão interna do recipiente, dificultando a ebulição do restante do líquido. Com isso há a possibilidade de aumento de temperatura no interior do reator. Nestes ensaios, a condição de concentração de catalisador e a relação molar da EG/PET foram utilizadas conforme a melhor condição encontrada nos ensaios a pressão atmosférica. O tempo de reação foi diminuído e variou-se o tamanho dos pedaços de PET com o intuito de fazer uma aproximação com as condições prováveis industriais.

Um fluxograma de todas as etapas da parte experimental é apresentado na Figura 4.1. Como pode ser observado, as análises foram divididas em quatro etapas. A primeira etapa do desenvolvimento tratou da caracterização do material de mangas virgens e da caracterização dos elementos filtrantes dos filtros de mangas dos reatores da Alcoa Alumínio e sua contaminação. O material que compõe os filtros possui muita semelhança com os materiais utilizados em coletores de pós de muitos processos industriais: tipo de material, material de cobertura, condições de operação, temperatura de operação. Mas também possui algumas peculiaridades, como a presença de fluoretos advinda da redução do banho eletrolítico durante o efeito anódico (explicada no capítulo de Fundamentos). As análises realizadas na etapa de caracterização foram: espectroscopia do infravermelho (FTIR), análise elementar das partículas que foram removidas do interior dos filtros, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e análises micrográficas.

A segunda parte se refere à utilização de técnicas de reciclagem mecânica para a reciclagem dos elementos filtrantes (EL, no fluxograma da Figura 4.1). Nesta etapa fez-se também uma investigação das condições da reação de despolimerização, chamada de ensaios preliminares, utilizando pressão atmosférica e o material virgem, uma vez que este é de manuseio mais fácil (sem contaminação).

A terceira etapa da pesquisa se refere às análises de despolimerização utilizando o mesmo equipamento utilizado na segunda etapa, mas com as condições de reação já definidas. Tanto os materiais obtidos pela reação quanto os filtros reagidos foram analisados. Estas análises consistem em espectroscopia de infravermelho, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria, análise elementar e análises micrográficas.

A quarta etapa encerrou a análise de despolimerização com a utilização de um reator fechado de aço inoxidável, também já utilizado em experimentos anteriores de hidrólise de PET grau garrafa pós-consumo (10). Aqui as variáveis definidas pelas reações com pressão ambiente são testadas e validadas. Os materiais reagidos e os produtos da glicólise são analisados pelos métodos já mencionados.



**Figura 4.1-** Fluxograma das análises realizadas nas 4 etapas do experimento.

## 4.1 Materiais Utilizados

### 4.1.1 Mangas Filtrantes

As mangas filtrantes ou elementos filtrantes utilizadas neste trabalho, tanto o usado quanto o novo, foram cedidos pela Alcoa Alumínio. As mangas são de fabricação da Renner Têxtil (com a especificação PE/PE 551/950) e as fibras da mesma foram produzidas pela Mossi & Guisolfi. As fibras possuem um comprimento de 20 a 60 mm.

a) Temperaturas características do material das mangas:

- Temperatura de fusão: 255°C +/- 10°C
- Temperatura de Cristalização: 160°C + 20°C
- Temperatura de decomposição: Acima de 260° C, porém, em condições ambientes já têm início a degradação do material com perdas de propriedades.

b) Temperatura de auto-inflamabilidade: 480°C (ASTM –D-10-925-68)

c) Massa volumétrica (ou densidade): 1,38 + / - 0,02 g/cm<sup>3</sup>.

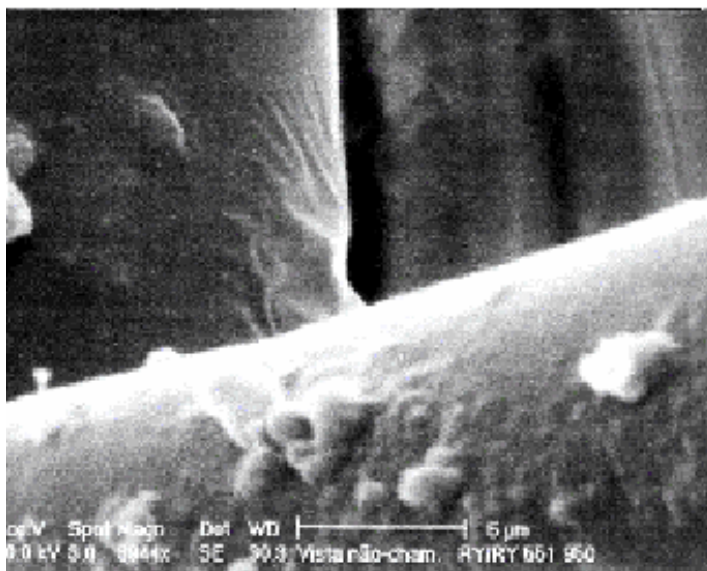
d) Solubilidade a Solventes orgânicos: Ortoclorofenol (60°C); Mistura 1:1, Orto diclorobenzeno e fenol (100°C).

e) Uso recomendado: Têxtil, enchimento, não tecidos.

f) Formula química: [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> ]<sub>n</sub>

g) Massa Molecular: 18500 a 20500g/mol.

Os elementos filtrantes recebem um tratamento superficial para aumentar a vida útil do material após a formação do filtro (67). Todos os tratamentos antiabrasivos são aplicados por imersão do material da manga no banho de tratamento com posterior secagem e ancoragem do mesmo nas fibras do feltro agulhado. Desta forma, a superfície de cada fibra recebe uma camada de resina antiabrasiva de teflon, como é possível visualizar na Figura 4.2. Esta camada na superfície das fibras dificulta que o pó do processo de limpeza de ar as destrua pelo processo de desgaste abrasivo. O investimento nas mangas com este tratamento é cerca de 5% a 7% maior que o das mangas de sem ele. Por outro lado, quanto à vida-útil, uma manga com tratamento antiabrasivo pode durar cerca de 30% mais que uma manga com a mesma especificação, porém sem o tratamento (68).



**Figura 4.2-** Película de tratamento 950 nas fibras da manga (Ampliação de 3944x) (68).

#### **4.1.2 Etileno glicol**

O etilenoglicol utilizado é fabricado pela Synth, grau analítico. Possui temperatura de ebulição de 192°C. Possui também densidade, a 25°C de 1,113 a 1,116g/cm<sup>-1</sup>. A quantidade de água é de 0,0005%, de cloretos é 0,005% , sendo a mesma para o elemento químico ferro.

#### **4.1.3 Bicarbonato de Sódio**

O bicarbonato de sódio utilizado é da marca Merck, também grau analítico, com fórmula química NaHCO<sub>3</sub> e possui ponto de fusão em 62,07°C. A pureza do material é de 99,50%.

### **4.2 Técnicas utilizadas para a caracterização dos Materiais**



#### 4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Para o ensaio de infravermelho, que é um dos principais utilizadas para identificação de compostos orgânicos, em materiais sólidos, é necessário que as amostras sejam preparadas, normalmente na forma de filmes ou, quando em pó, na forma de pastilhas com brometo de potássio (KBr, que é “invisível” a radiação da região do infravermelho).

A faixa de análise abrange números de onda de  $4000\text{cm}^{-1}$  até  $400\text{cm}^{-1}$ , que pertencem a faixa conhecida como região média do Infravermelho. Nesta faixa estão localizadas as freqüências vibracionais fundamentais, que correspondem as transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ( $v=0$ ) e o primeiro nível vibracional excitado ( $v=1$ ). A região de  $400$  a  $1800\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a região da “impressão digital” do espectro no Infravermelho pois é nesta região que aparecem a maior parte das freqüências vibracionais fundamentais. As freqüências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações químicas e ambiente químico-físico (69). O detector do espectrofotômetro registra a intensidade relativa da luz transmitida, isto é, intensidade da luz incidente menos a da absorvida pela amostra, em função do comprimento de onda ou número de onda da radiação. O resultado é um espectro com bandas característicos para cada material, sendo este espectro comumente considerado a “impressão digital” do polímero (70).

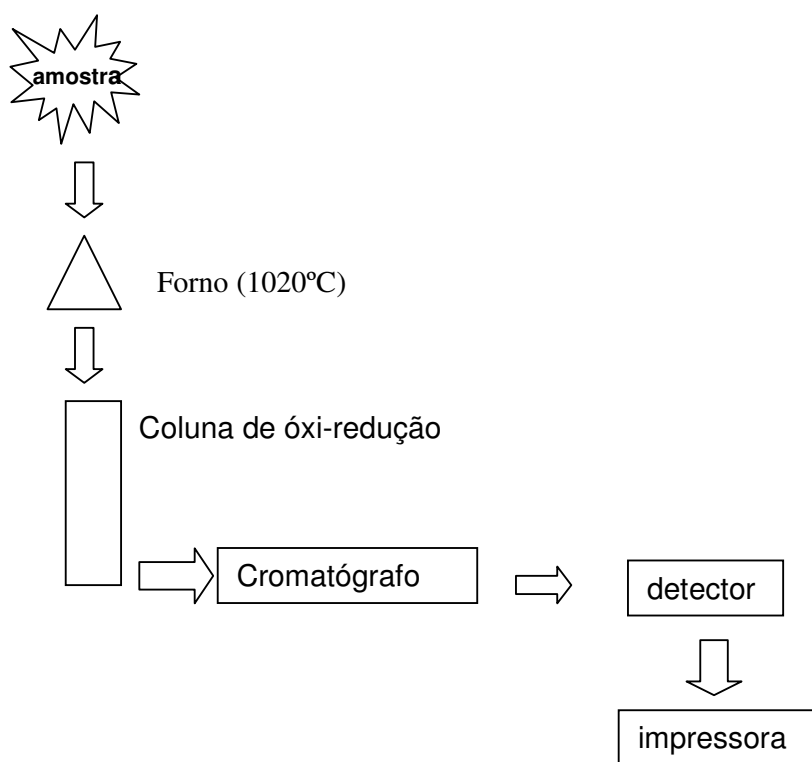
O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 1000 do laboratório de Polímeros do DEMa, UFSCar.

Os materiais dos filtros virgem e usado foram analisados através de corpos de provas na forma de filmes, prensados à quente, a uma temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$  na prensa SCHWING SIWA, com capacidade de 15 toneladas, submetido a uma pressão de 2,5 t. Já os produtos da glicólise foram analisados com a utilização de pastilhas de KBr. Também foi analisado o BHET cedido pela M&G, unidade de Poços de Caldas-MG.

#### 4.2.2 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas para a caracterização do material polimérico, virgem e usado, e do material glicolisado, comercial e amostra final obtida.

Foram realizadas no departamento de Química da UFSCar no equipamento Fisons Instruments EA 1108 CHNS-<sup>o</sup>. O fluxo da análise pode ser observado na Figura 4.3.



**Figura 4.3-** Esquema do fluxo de análise da Análise Elementar(10).

A técnica para análise das amostras foi realizada a partir da pesagem das mesmas entre 0,5 e 1 mg. O material é colocado em uma cápsula de estanho e submetido a 1020°C sob um fluxo de gás hélio. Este fluxo conduz a cápsula para baixo e quando a mesma está na metade do forno, se funde. Neste momento adiciona-se oxigênio ao sistema para que a amostra incendeie e atinja temperaturas de 1800°C, no momento que a amostra passa na parte do forno revestida por trióxido de tungstênio. Este revestimento reage com uma

porção considerável da amostra. O restante da amostra continua descendo e atinge uma temperatura de 1020°C. Neste momento a amostra entra em contato com cobre metálico, que é um poderoso redutor, e reage com ele. Todo o carbono da amostra foi transformado em dióxido de carbono, o nitrogênio em gás nitrogênio, o hidrogênio em água e o enxofre em dióxido de enxofre. Esses gases passam por um cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica. O equipamento faz a identificação e quantificação destes gases utilizando curvas padrão. Para atingir a quantidade de 100% infere-se que a diferença entre o resultado e o valor máximo é oxigênio. A precisão do equipamento varia de 0,1-0,2%.

#### **4.2.3 Análise de espectrofotometria de Plasma Indutivamente Acoplado**

A técnica foi utilizada para analisar os metais existentes no material retido mecanicamente nas mangas filtrantes. A análise é realizada utilizando um Espectrofotômetro de Emissão óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP -Induction Coupled Plasma) da marca AES modelo 3560ARL. A amostra é atacada com tetraborato de lítio em uma mufla a 1000°C por 60 minutos. Após este tempo o material é vertido em uma solução aquosa de ácido clorídrico. O material foi, então, levado até a dissolução completa com o auxílio de uma chapa quente. Após a dissolução completa o material é colocado em um balão volumétrico de 100mL. Foi pipetada uma alíquota de 5mL e colocado em um novo balão volumétrico onde havia 25mL de uma solução de cobalto de concentração de 100ppm.

#### **4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o espectrômetro Perkin Elmer TAC 7/7 do Laboratório de Polímeros da UFSCar.

Durante o ensaio a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas e são posicionados sobre um disco termoelétrico. As cápsulas são aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas e a diferença entre a temperatura da amostra e da referência é registrada. Esta diferença é considerada como diretamente proporcional ao fluxo de calor diferencial ( $\frac{dT}{dt} \propto \frac{dH}{dt}$ ). Enquanto a amostra não sofre transições ou reações térmicas, a diferença de energia é nula, resultando em uma linha reta (linha base) paralela ao eixo x. As temperaturas da referência e da amostra fogem da igualdade uma vez que ocorrem transições endotérmicas (fusão e sublimação) e exotérmicas (cristalização) no material de estudo, aumentando a temperatura e, conseqüentemente, o fluxo de calor (69). Há duas temperaturas principais de transição em polímeros: transição vítrea ( $T_g$ ), consistindo em uma variação na linha base e fusão ( $T_m$ ) consistindo em um pico endotérmico (70).

A temperatura inicial do experimento foi de 25°C indo até a temperatura de 280°C e foi retornada à temperatura de 25°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min.

#### 4.2.5 Termogravimetria

É uma técnica de análise na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto que a amostra é submetida a um aquecimento controlado de temperatura. Esta técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante. (69)

As análises foram realizadas no módulo termogravimétrico Hi-Res TGA<950 de TA INSTRUMENTS acoplado a um analisador térmico TA2000, também TA INSTRUMENTS do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar e UNESP (CCDM/ UFSCar -UNESP). O equipamento possui um sistema de aquecimento semelhante ao do DSC, onde a amostra é colocada em uma termobalança e tem sua perda ou ganho de massa medido. O ensaio ocorreu com a amostra em uma atmosfera de argônio.

#### **4.2.6 Análise Micrográfica -Micrografia Ótica**

Foi utilizado o Estéreo-microscópio MZ12 (LEICA), acoplado a um computador com um software Analisador de Imagem (QWIN) do Laboratório de Aplicações da Alcoa Alumínio. O Estéreo-microscópio possui opções de iluminação (inferior, superior e lateral), de utilização de espelho (comum ou fosco) passível de movimentações de rotação e/ou translação. Possui uma câmera acoplada que auxilia na captação de imagens (coloridas ou em preto e branco), possibilitando salvar em diversos formatos, além da edição das mesmas por meio de um software analisador de imagens (Leica QWin). Este software também é responsável pela determinação da distribuição granulométrica, medição de áreas, distâncias e nível de cinza, além de outros recursos como aqueles usados para edição da imagem.

As amostras foram analisadas seguindo o procedimento do laboratório que é captar as imagens seguindo da menor para a maior ampliação (71).

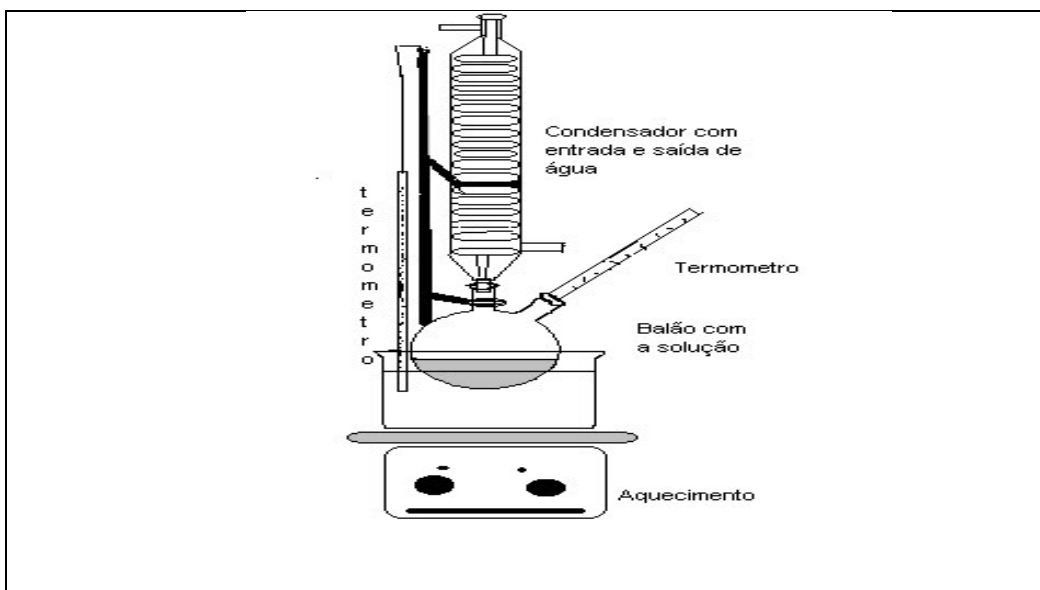
### **4.3 Reciclagem Mecânica e Análises Preliminares da Reação de Glicólise a Pressão Ambiente**

#### **a) Reciclagem Mecânica**

Antes do estudo da reciclagem química, foram testadas etapas de reciclagem mecânica dos elementos filtrantes, visando transformar os materiais com técnicas mais simples e usuais para indústria. O material foi picotado no moinho de facas Primotécnica e lavado nos equipamentos do Núcleo 3R da UFSCar por 20 minutos com água limpa. Como a limpeza não foi efetiva, abandonou-se esta técnica.

## b) Ensaios Preliminares

O equipamento utilizado para a realização da glicólise a pressão atmosférica está mostrado na Figura 4.4. O equipamento é composto por um balão volumétrico de 250ml onde está acoplado um condensador com entrada específica de água. Dessa forma, a fuga de gases do interior do balão é dificultada e a pressão atmosférica é mantida. O balão ficou imerso em um banho térmico que era aquecido por uma placa com agitação magnética. A temperatura interna e do banho foi controlada com a utilização de termômetros. A agitação magnética utilizada foi de 60 rpm, equivalendo ao nível 8 do equipamento.



**Figura 4.4-** Equipamento utilizado na glicólise para reações a pressão ambiente (10).

Como massa reacional, adicionado ao sistema, utilizou-se 45ml de etilenoglicol e 5 gramas de filtro.

Foi considerado como início da reação o momento em que a temperatura do banho atingiu o valor desejado. Para interromper a reação, foi adicionada água a 100°C. A solução resultante foi filtrada à quente. O material filtrado foi resfriado rapidamente em água corrente e posteriormente levado à geladeira, 10°C, para a precipitação dos compostos solúveis. Após a precipitação do material, o mesmo foi separado da solução aquosa de etilenoglicol por filtração e seco em um dessecador. Todos os valores obtidos foram encontrados com a realização de 3 réplicas de cada ensaio.

O grau de conversão da reação utilizada foi a expressa pela equação 4.1.

$$\% \text{ reação} = \frac{(massa \text{ inicial}) - (massa \text{ não - reagida})}{massa \text{ inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

onde a massa inicial é a massa da manga limpa ou suja (somando-se as impurezas);

massa não-reagida é a massa do filtro que foi separada por filtração (retido no filtro).

Conforme apresentado no capítulo anterior, há muita variação nas técnicas e nos materiais utilizados para a realização da reação de glicólise (47,72,73,74).

Nesta etapa o tempo das reações variou entre 10, 24 e 50 horas e a temperatura foi variada de 120, 145, 170 e 190°C. A literatura explica que para maiores temperaturas é necessário utilizar outro glicol ou ainda realizar a reação a pressões mais elevadas (45,53,54,74). O valor 190°C foi considerado como a temperatura máxima de reação pois a temperatura de ebulição do etilenoglicol utilizado é de 192°C.

A quantidade de catalisador utilizada também variou de 0, 0,5, 1 e 1,5% em massa. Apesar de Shukla (51) ter encontrado como melhor condição para a

concentração mássica para bicarbonato de sódio ser 0,5%, a variação é devido ao fato de estar-se tratando de formas de materiais diferentes, ou seja, Shukla utilizou PET grau garrafa na forma de flakes e aqui se utilizou PET grau fibra.

Mais um fator encontrado na literatura foi a forma de trabalhar o material antes de reagí-lo, ou melhor, a forma que o material se encontra antes da reação (53,54,58). Por isso resolveu-se modificar a forma com o intuito de analisar a influência do aumento da área superficial que o PET na forma de filtros proporciona, comparando-se quando ele está na forma de fibras. A análise de conversão foi feita para estas duas formas pois, para processos industriais, a separação das fibras se torna difícil podendo até inviabilizar o processo. A separação das fibras foi feita manualmente neste estudo. A Figura 4.5 apresenta as formas de PET utilizadas: fibras e pedaços.



**Figura 4.5-** Formas de PET utilizadas neste estudo, (a) fibras, (b) pedaços.

Para a reação de glicólise com etilenoglicol utilizou-se uma relação molar variando de PET/EG de 5/10. A referencia inicial destes valores foi o trabalho de Baliga e Wong, que utilizou uma relação molar de 1:4.

A utilização de tempo de imersão em etilenoglicol antes da reação também foi utilizada para avaliar o aumento percentual de conversão das reações de glicólise. Estas análises foram baseadas no método descrito por Baliga (46), mas devido ao seu método fazer a evaporação do BHET obtido, o mesmo foi adaptado com variações do método descrito por Shukla (51), fornecendo a metodologia utilizada neste trabalho.



#### 4.4 Reações de Glicólise a Pressão Ambiente

Após a obtenção das melhores condições de reação nos testes preliminares, estudou-se a interação entre as variáveis utilizadas através do teste de hipóteses descrito abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 \text{ – variável sem efeito significativo, efeito fatorial}=0. \\ H_1 \text{ – tem efeito significativo.} \end{array} \right.$$

O resultado da extensão da reação foi utilizado para fazer a análise das interações entre os parâmetros utilizados no delineamento de experimento.

Os fatores utilizados neste delineamento foram

- i) Fator A –Forma do PET (fibra +, pedaço-)
- ii) Fator B -Tempo de reação (24 horas+, 10 horas-)
- iii) Fator C –utilização de catalisador (sim+, não-)

Com a utilização destes fatores montou-se a matriz de reação demonstrada na Tabela 4.1.

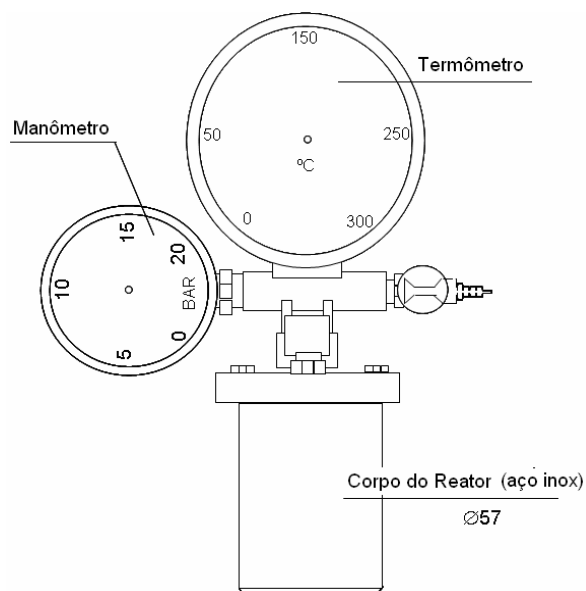
**Tabela 4.1-** Matriz das reações para o planejamento de experimento a pressão atmosférica.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
+	+	+
+	+	-
+	-	+
+	-	-
-	+	+
-	+	-
-	-	+
-	-	-

Nesta etapa do trabalho, também se buscou determinar a ordem de reação. Para isso, a reação foi feita com o filtro usado, variando o tempo de reação, em uma determinada temperatura. De posse destas informações foi utilizado inicialmente o método gráfico para determinação da ordem de reação. Para a determinação da energia de ativação, o que também foi feito pelo método gráfico sendo que a energia de ativação da reação é constante se determina para cada temperatura.

#### 4.5 Reações de Glicólise em Altas Pressões

As reações em pressões superiores a atmosférica foram realizadas com o auxílio de um reator de aço inoxidável, utilizado em experimentos anteriores, mostrado na Figura 4.6 (Projeto FAPESP nº 00/06867-6). O reator evita que os gases gerados durante a reação saiam e desta forma, pressuriza o sistema. A pressão utilizada foi a gerada pelo aquecimento do líquido no interior do reator (autógena). Ainda é composto de um medidor de temperatura e um medidor de pressão.



**FIGURA 4.6-** Desenho esquemático do reator utilizado (10).

Para este conjunto de reações também foi realizado um planejamento de experimentos. Inicialmente resolveu-se fazer um planejamento de 3 variáveis com 3 níveis. Como o número de análises se torna muito grande, resolveu-se, fazer um planejamento com 2 níveis para cada variável. A massa reacional utilizada foi semelhante a dos experimentos a pressão ambiente. A agitação também foi mantida no mesmo patamar.

Os fatores utilizados neste delineamento foram:

- i) Fator A –Temperatura (250°C +, 190°C -)
- ii) Fator B -Tempo de reação (10 horas+, 2 horas-)
- iii) Fator C –utilização de catalisador (sim+, não-)

Com a utilização destes fatores montou-se a matriz de reação demonstrada na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2-** Matriz das reações para o planejamento de experimento utilizando pressão.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
+	+	+
+	+	-
+	-	+
+	-	-
-	+	+
-	+	-
-	-	+
-	-	-

#### **4.6 Purificação dos Produtos Obtidos através da reação de Glicólise**

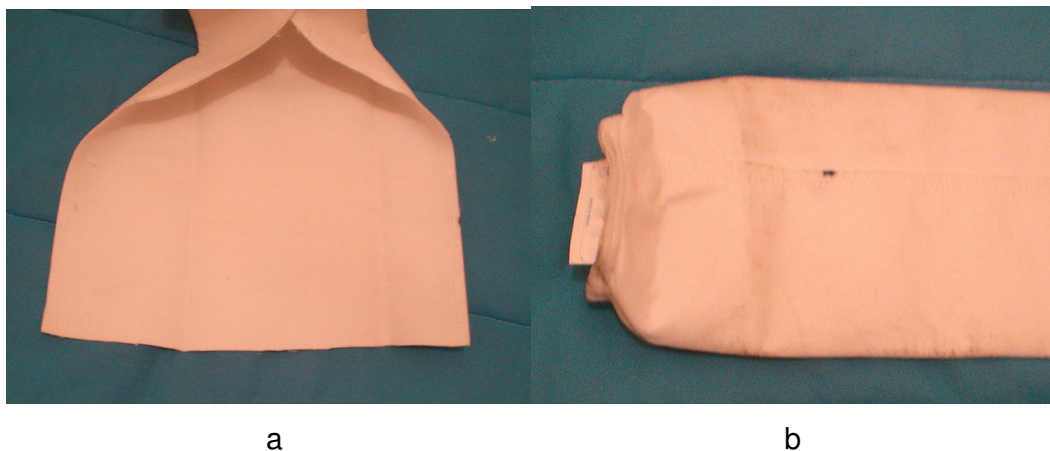
O BHET obtido através da reação de glicólise foi purificado através de filtrações sucessivas. A solução reacional foi filtrada para retirar o material não reagido. A solução foi dividida em três partes. A primeira não foi re-filtrada. A segunda passou por apenas uma filtração sendo que a terceira passou por duas filtrações sucessivas. Após a filtração as soluções foram levadas temperatura de 5°C para que o BHET obtido fosse cristalizado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seqüência de análises apresentada neste capítulo é a mesma do capítulo de Materiais e Métodos. A primeira seção se refere à caracterização dos materiais utilizados. A seção 5.2 apresenta os resultados obtidos durante a reciclagem mecânica das mangas filtrantes enquanto que a seção 5.3 apresenta os ensaios preliminares das reações de despolimerização dos filtros. As reações de despolimerização são divididas em dois tópicos: a seção 5.4 trata das reações a pressão ambiente e a seção 5.5 das reações realizadas em um reator fechado. O item 5.4 também apresenta os resultados das análises cinéticas obtidos. A última parte deste capítulo trata da purificação e caracterização (seção 5.6) dos materiais obtidos pela reação de glicólise.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Fotos das mangas filtrantes novas e usadas podem ser observadas na Figura 5.1 e 5.2, respectivamente. A Figura 5.1 apresenta o elemento filtrante novo, mostrando o lado (a) interno e (b) externo. A Figura 5.2 apresenta as mesmas faces para o elemento filtrante usado.

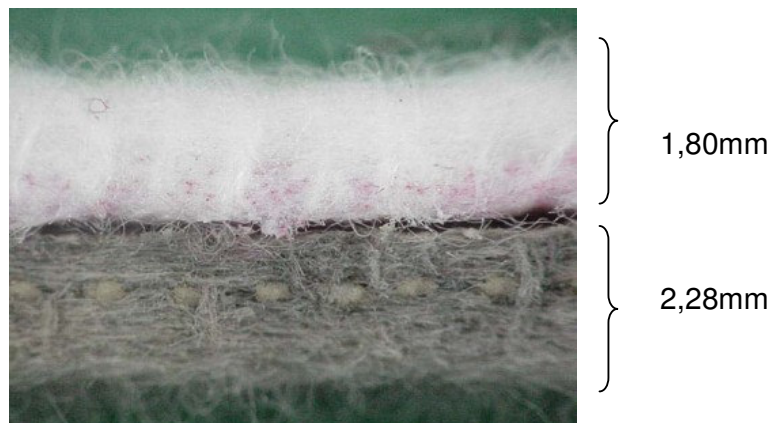


**Figura 5.1-** a) Parte interna de uma manga nova, b) parte externa de uma manga nova.



**Figura 5.2-**a) Parte interna de manga usada, b) parte externa de uma manga usada.

É possível observar na Figura 5.2 a as marcas retilíneas, chamadas de pontos de marcação das gaiolas, deixadas pela gaiola que sustenta as mangas para o funcionamento do filtro. A alteração de cor ocorre pois os particulados que se prendem na manga usada contém carbono e fluoreto, possuem uma coloração acinzentada. Já a Figura 5.3 apresenta o detalhe de espessura e coloração das mangas novas e usadas. É possível observar que as duas mangas estão com espessura semelhante. Segundo o fabricante (67) só quando a manga está em final de vida útil é que pode ocorrer uma diferenciação mais nítida. O filtro da Figura 5.3 possui uma vida útil de 500 dias em utilização constante em sistemas de captura de particulados provenientes da indústria do alumínio. Normalmente a vida útil é de 900 dias.



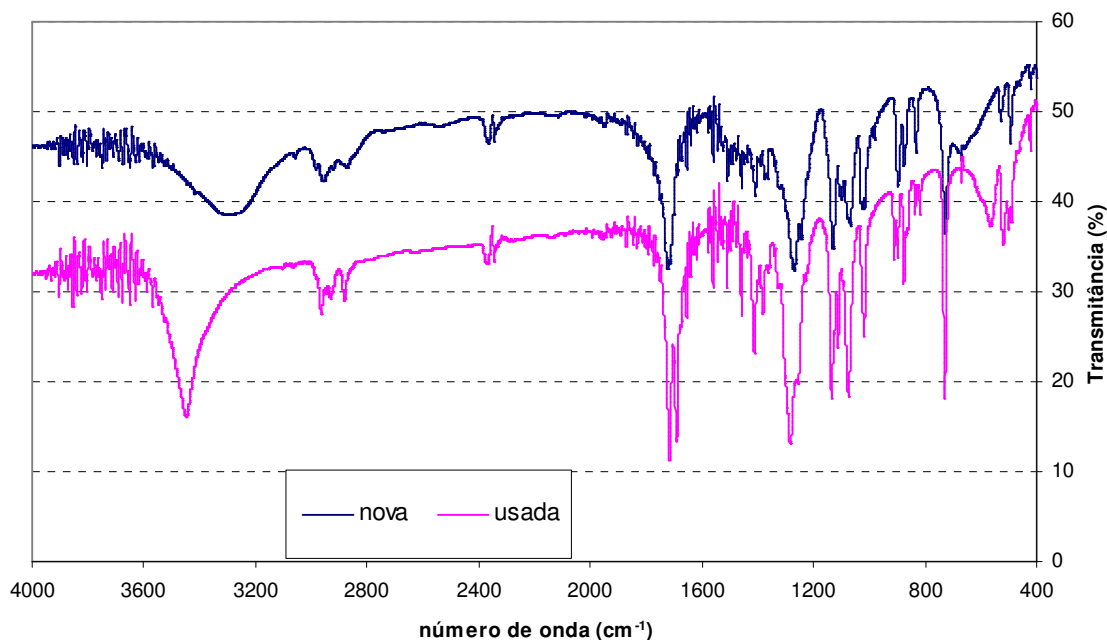
**Figura 5.3-** Detalhe da semelhança da espessura de filtros novos e usados.

As mangas filtrantes limpas e usadas foram caracterizadas com o auxílio de FTIR e DSC.

Em um espectro típico de PET utilizando a análise de infravermelho devem ser observados os picos e/ou as bandas (74,75,76).

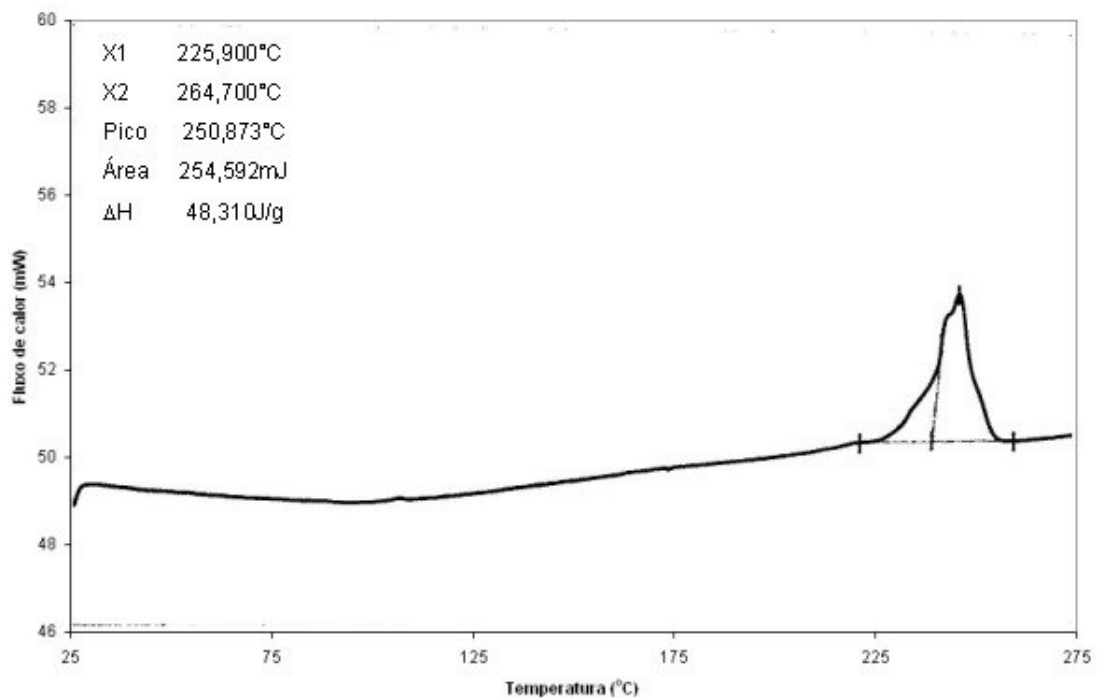
- a) Estiramento carbonila:  $1715\text{ cm}^{-1}$ ;
- b) Estiramento da ligação C-H:  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,
- c) Estiramento da ligação éster:  $1050$  e  $1290\text{ cm}^{-1}$ ,
- d) Substituição para no anel benzênico próximo a carbonila:  $730\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 5.4 apresenta o espectro de infravermelho tanto do material das mangas filtrantes novo quanto usado. Observa-se que, dada a presença de todos os picos esperados, trata-se de um espectro típico de poli (tereftalato de etileno)



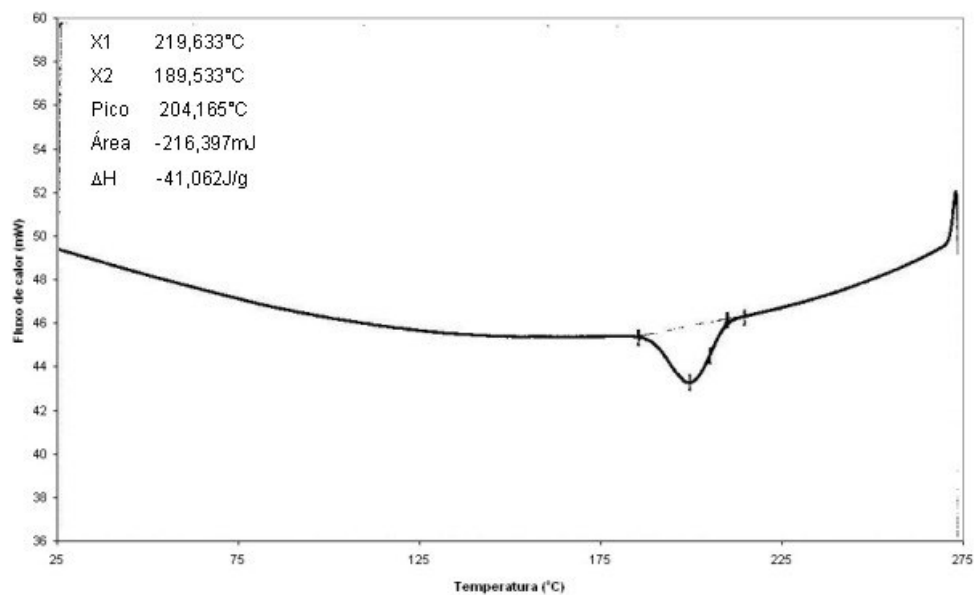
**FIGURA 5.4-** Espectro na região do Infravermelho dos materiais utilizados: mangas novas e usadas.

As análises de DSC das mangas filtrantes estão apresentadas nas Figuras 5.5 a 5.8. A Figura 5.5 apresenta o aquecimento de amostra de manga nova e a Figura 5.6 apresenta seu resfriamento. É possível observar a temperatura e a entalpia de fusão na figura 5.5 e na Figura 5.6 os valores da temperatura e entalpia de cristalização. Estes valores estão de acordo com os valores informados pelo fabricante, apresentado na Tabela 5.1.

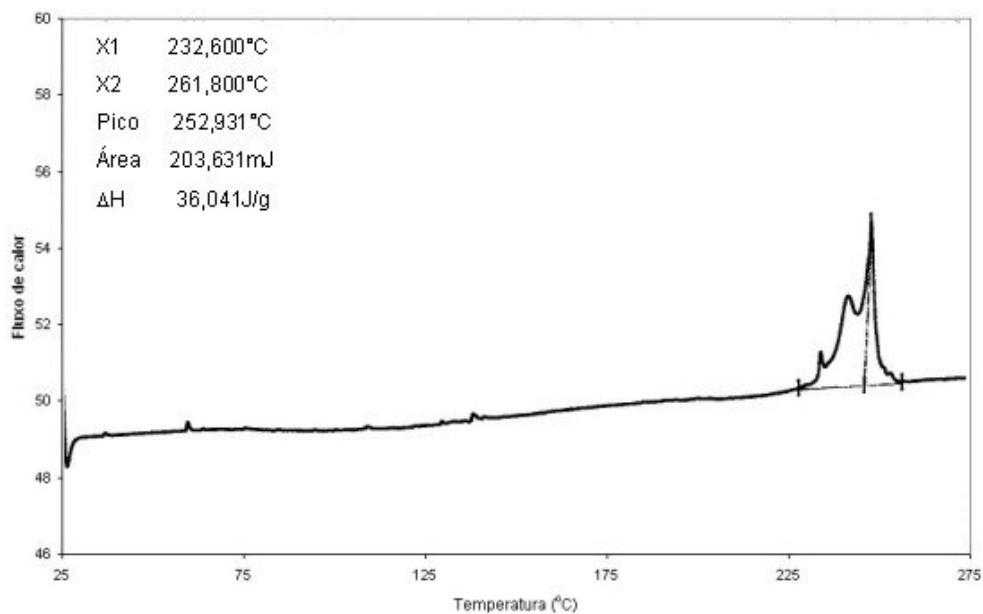


**Figura 5.5-** Curva DSC da fase de aquecimento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes novas utilizadas. Taxa de aquecimento 10°C/min.

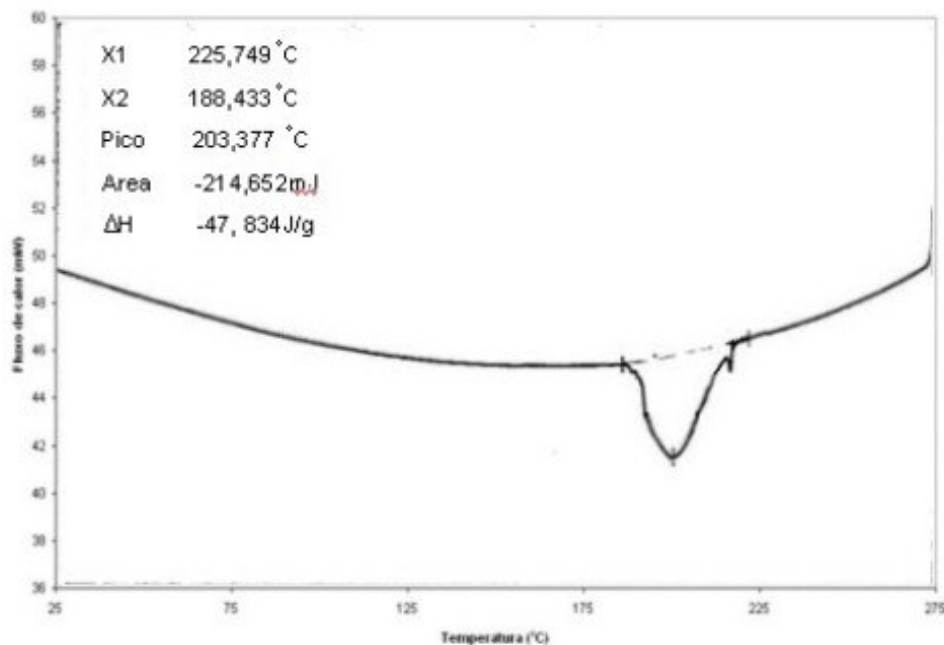




**Figura 5.6-** Curva DSC da fase de resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes novas utilizadas. Taxa de resfriamento 10°C/min.



**Figura 5.7-** Curva DSC da fase de aquecimento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes usadas. Taxa de aquecimento 10°C/min



**Figura 5.8-** Curva DSC da fase de resfriamento (fluxo de calor em função da temperatura) das mangas filtrantes usadas. Taxa de resfriamento 10 °C/min.

A M&G, fornecedora das fibras para Renner Têxtil, também analisou o material dos elementos filtrantes. Para a realização desta análise o material foi dissolvido e filtrado para que o material de recobrimento fosse retirado. A Tabela 5.1 apresenta os resultados encontrados pelas análises de DSC do laboratório de qualidade da empresa. A curva TQ corresponde à 1ª corrida (aquecimento), enquanto a curva PQ corresponde à 2ª corrida, após um "quenching" de 290 a 30 °C a 500 °C/min.

**Tabela 5.1-** Resultado da análise de DSC realizada pela M&G para as mangas novas. (77)

DSC TQ – Tm (°C)	249,73
DSC PQ – Tg (°C)	76,71
DSC PQ – Tc (°C)	132,53
DSC PQ – Tm (°C)	250,87

A retirada do recobrimento, através de filtragem, pode explicar a diferença entre a temperatura de fusão obtida pelos ensaios da M&G e realizados no Laboratório de Análises Térmicas. Nos resfriamentos, os picos vão para os 250, temperatura típica de PET para ambas análises. A diferença entre as temperaturas pode ser explicada pelo modo em que as medições foram realizadas. Para a medição da M&G, o material foi dissolvido em dietilenoglicol para que todo o material de recobrimento fosse retirado. Já as medições realizadas no Laboratório de análises térmicas da UFSCar foram realizadas com as amostras como recebidas. Uma análise de viscosidade também foi realizada pela M&G. Os resultados obtidos tiveram uma pequena variabilidade. Os resultados encontram-se na faixa de 0,65-0,67 dL/g, típicos de PET grau fibra.

**Tabela 5.2-** Resultado das análises de Viscosidade da Manga nova (77)

<b>VI (dL/g)</b>	<b>Tentativa</b>
0,66 / 0,66 / 0,67	Primeira
0,67 / 0,67 / 0,66	Segunda

Estes resultados encontrados estão de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante das mangas que afirma colocar uma película protetora na superfície externa das mangas filtrantes. Isto pode ser confirmado através da utilização de microscopia ótica.



a



b

**FIGURA 5.9-** Micrografia das faces interna (a) e externa (b) das mangas filtrantes de fabricação da Renner Têxtil.

A Figura 5.9 apresenta as micrografias dos lados internos e externo das mangas novas. O fabricante informa que a camada colocada é de teflon e o método de incorporação é por imersão (67).

Como havia possibilidade do recobrimento da face externa das mangas impedir a reação de glicólise deste material, resolveu-se fazer a retirada desta cobertura, através de um procedimento de raspagem. A raspagem foi realizada utilizando uma escova de aço e, o resultado desta operação pode ser observado na Figura 5.10. É possível observar que não se conseguiu retirar todo o material que recobre a superfície externa da manga.



**Figura 5.10-** Face externa da manga filtrante onde se fez a operação de raspagem.

Além da retirada do recobrimento utilizou-se o programa analisador de imagens Qwin para fazer a análise do diâmetro das fibras das mangas novas. O programa permite que se faça a análise marcando, manualmente, fibra por fibra. A distribuição dos valores encontrados para o diâmetro das fibras das

mangas novas está apresentada na Figura 5.11. O diâmetro médio das fibras encontrado é de  $28,8\mu\text{m}$  com desvio padrão de  $\pm 15,7\mu\text{m}$ .



**Figura 5.11-** Micrografia ótica das fibras retiradas de uma manga filtrante nova.

A Figura 5. 12 (a) apresenta a micrografia ótica das mangas usadas, retirados dos filtros de mangas. Nesta Figura pode-se observar que há alguns resquícios do material que recobre as mangas. É possível observar também que há uma certa degradação nas fibras que compõe a manga. A Figura 5.12 (b) apresenta, em detalhe, a ponta de uma fibra. É possível observar que há um aumento no diâmetro da mesma. Acredita-se que esta degradação possa ser devida ao movimento ininterrupto da manga durante a operação e também que possa ter ocorrido alguma degradação devido a hidrólise com a umidade proveniente do gás que entra no reator onde a manga está instalada. Nestas micrografias é possível ver a coloração amarelada da manga usada. Esta

coloração também é devida a cor amarelada do gás proveniente do efeito anódico das cubas de redução de alumínio.



a



b

**FIGURA 5.12-** Micrografia ótica da face externa da manga filtrante usada, retirada do processo após o final da vida útil. Visão geral, b) Detalhe da degradação no final de uma fibra.

A Figura 5.13 apresenta a micrografia ótica da face interna da manga filtrante retirada do sistema de purificação de gases após a sua vida útil. Podemos observar um maior número de finais de fibras, provavelmente provenientes da quebra mecânica das fibras durante a operação da manga.



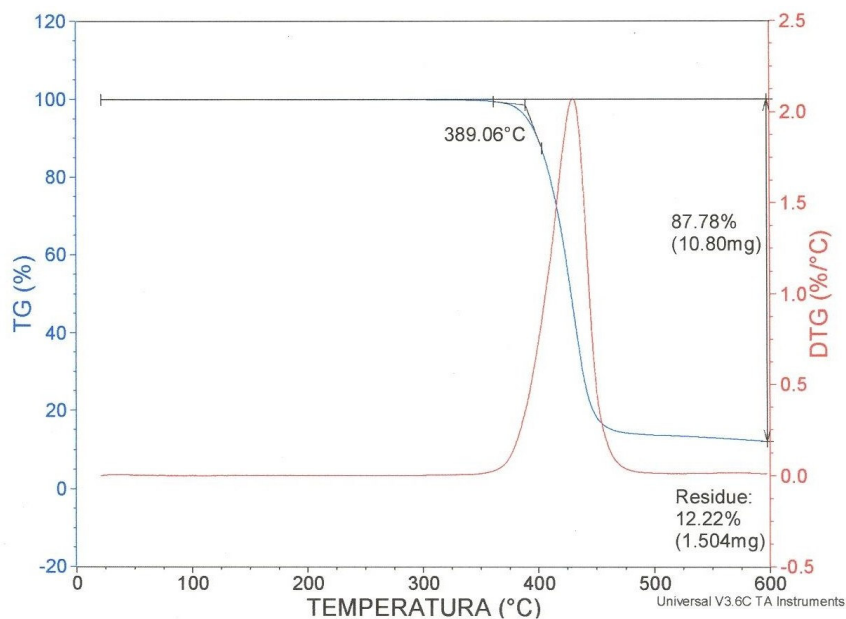
**FIGURA 5.13-** Micrografia ótica da face interna da manga filtrante usada, retirada do sistema de purificação de gases.

As termogravimetrias das mangas novas e usadas estão apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente. A variação de massa da amostra de PET das mangas novas, bem como a da manga usada pode ser observado na Tabela 5.3.

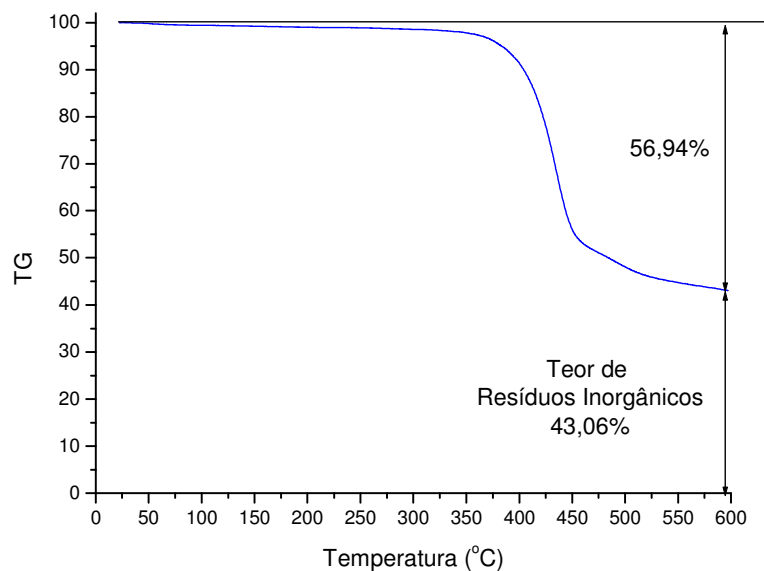
**TABELA 5.3-** Variação mássica das amostras na análise de TG.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta m</math> (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b><math>\Delta</math>Temperatura (°C)</b>
Manga Nova	87,8	12,2	390-600
Manga USADA	56,94	46,03	390-600





**FIGURA 5.14** –Curvas TG(—) e DTG (—) do PET das mangas novas sob atmosfera dinâmica de  $N_2$ , massa 12,3020mg, vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina.



**FIGURA 5.15** – Curvas TG(—)do PET das mangas usadas sob atmosfera dinâmica de  $N_2$ , vazão de gás de 50mL/min e suporte da amostra de alumina.

A análise elementar dos materiais que foram soltos mecanicamente das mangas pode ser observada na Tabela 5.4. Este mesmo material foi analisado usando a análise de Plasma (ICP) e o resultado também está listado na referida Tabela.

**TABELA 5.4-** Análise elementar das Mangas Filtrantes

<b>Composto</b>	<b>Análise Elementar (%)</b>	<b>ICP (%)</b>
Nitrogênio	0,36	
Carbono	28,31	
Hidrogênio	1,07	
Enxofre	2,35	
Alumina		15,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,5
Na <sub>2</sub> O		1,95
CaO.		3,3
Resíduo		45,75

Para conhecer a quantidade de material preso nos filtros fez-se uma análise dos componentes do filtro utilizando o ICP. Escolheu-se, fazer a análise utilizando 1cm<sup>2</sup> de manga nova e manga usada. O objetivo desta análise é conhecer o material que está preso nas mangas e que não foi removido mecanicamente. Dessa forma, pode-se conhecer a composição química e a quantidade de material ainda preso nas mangas. Porém, nesta análise será adicionado os materiais adicionados ao PET durante a fabricação da fibra. O resultado desta análise está apresentado na Tabela 5.5.

Pode-se observar a grande quantidade de alumina retida, o que permite afirmar que praticamente toda a diferença de peso entre as amostras é advinda desta alumina. E ainda, esta alumina possui uma grande quantidade fluoreto adsorvida.

**TABELA 5.5** – Resultado da análise por ICP de 1cm<sup>2</sup> das mangas nova e usada.

Oxido	Manga Nova		Manga Usada	
	Oxido (%)	mg/cm <sup>2</sup>	Oxido (%)	mg/cm <sup>2</sup>
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,153	0,102	69,100	58,942
CaO	0,025	0,016	0,140	0,119
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,0006	0,200	0,170
CuO	0,003	0,002	0,005	0,004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	0,007	0,650	0,554
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012	0,0080	0,510	0,435
K <sub>2</sub> O	0,051	0,034	2,300	1,962
MgO	0,006	0,0036	0,042	0,036
MnO	0,001	0,0006	0,004	0,003
Na <sub>2</sub> O	0,238	0,158	4,900	4,179
NiO	0,002	0,001	0,062	0,036
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,035	0,023	0,140	0,119
PbO	0,001	0,0006	0,013	0,011
SO <sub>2</sub>	0,002	0,001	0,026	0,022
SiO <sub>2</sub>	0,736	0,491	0,274	0,234
SnO <sub>2</sub>	0,001	0,0006	0,002	0,002
TiO <sub>2</sub>	0,075	0,050	0,390	0,334
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,001	0,290	0,248
ZnO	0,003	0,002	0,024	0,020
ZrO <sub>2</sub>	0,003	0,002	0,025	0,021
Fluoreto		0,040		7,800
TOTAL	1,361	0,892	79,097	75,251
Massa (mg)	66,7		85,3	

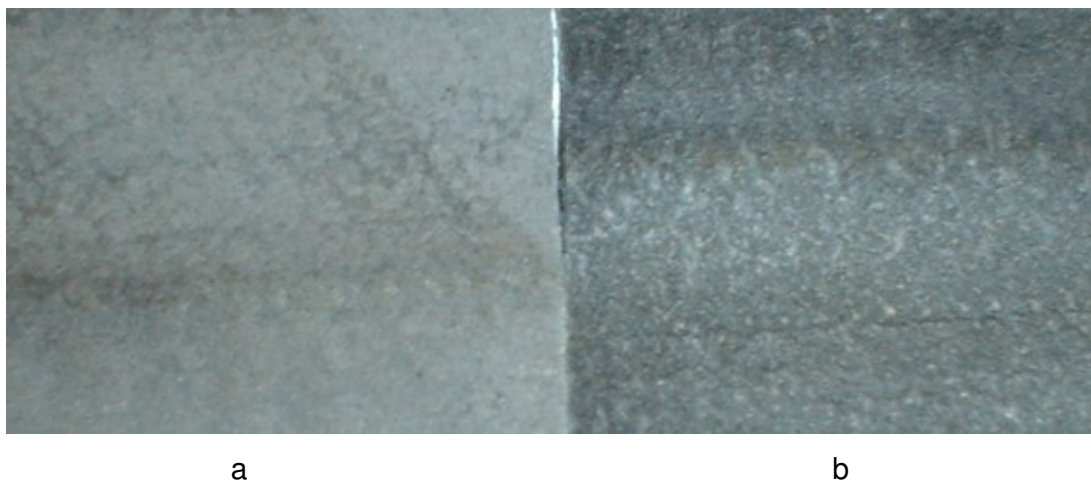
É de conhecimento da indústria do alumínio que as partículas menores de alumina (como as que foram arrastadas para fora da cuba eletrolítica),

possuem uma maior quantidade de sódio (21) ligada a ela. Não é possível fazer a separação entre a quantidade de carbono advinda da manga (a não ser percentualmente, como no caso da análise elementar do particulado apresentada na Tabela 5.4) e a quantidade de carbono advinda do particulado dos gases de exaustão das cubas.

A análise da Tabela 5.5 indica que as mangas novas possuem apenas 0,892mg de óxidos e fluoretos para um total de 66,7mg. As mangas usadas possuem 75,251mg de impurezas em um total de 85,3mg. Análises de dissolução na M&G mostraram que não é possível remover todas as impurezas das mangas por filtração pois alguns compostos se dissolvem no solvente, ficando difícil a limpeza total. Provavelmente o carbono e o fluoreto contido são os materiais solúveis. Novamente, nesta análise, são somadas às impurezas os valores dos aditivos adicionados ao PET durante a sua fabricação. Outra limitação imposta pela técnica do ICP é a da abertura de amostra para o ensaio. Como quer-se analisar o maior número de metais possível, a técnica de ataque utilizada não permite que se encontre os valores específicos para cada elemento.

## **5.2 Reciclagem Mecânica**

A manga filtrante usada foi picotada no moinho de facas e posteriormente lavada. Devido ao fato das impurezas estarem presas às fibras, este método não se mostrou eficiente. O material obtido após a lavagem para a realização de reciclagem mecânica pode ser visto na Figura 5.16. Nesta figura pode ser observada tanto a manga sem a realização do método de lavagem (a) quanto a manga lavada (b) e também pode ser observado que a lavagem não apresentou eficiência para a retirada das impurezas, sendo necessária a utilização de outro método de limpeza. Este resultado está de acordo com os pesquisadores da empresa Vale do Rio Doce (78) que também tentaram, sem sucesso, a lavagem de filtros moídos para um eventual aproveitamento posterior.



**FIGURA 5.16-** Mangas Filtrantes sem a lavagem (a) e manga filtrante após o processo de lavagem (b)

Um reprocessamento deste material em equipamentos tradicionais da indústria da reciclagem de plásticos, como extrusoras e injetoras, seria bastante difícil dada a grande quantidade de impurezas remanescentes mesmo após tentativas de remoção, como agitação e a lavagem. Por este motivo, a reciclagem química pareceu ser a única opção para tentar recuperar mangas filtrantes usadas pela indústria do alumínio, uma vez que o ataque com reagentes adequados pode ser específico para o polímero. Assim, as reações podem dar origem, de forma eficaz e relativamente barata, a produtos de valor econômico que viabilizem a reciclagem deste material, evitando a disposição tal como é feita atualmente (incineração).

### **5.3 Glicólise de Mangas Filtrantes -Ensaio Preliminares – Pressão Atmosférica**

As reações com etilenoglicol tiveram o tempo variando entre 10, 24 e 50 horas e temperaturas de 120, 145, 170 e 190°C. A quantidade de catalisador

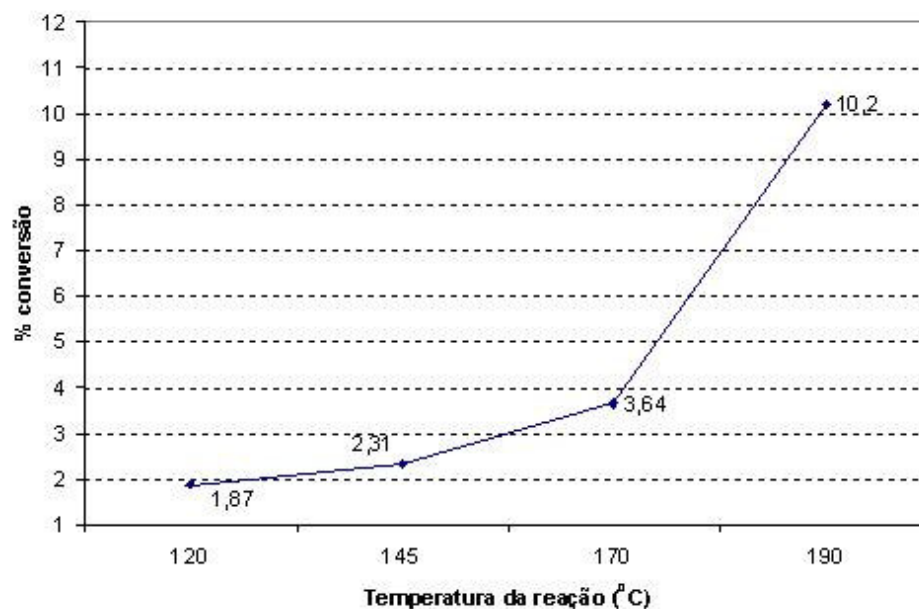
também foi variada de 0, 0,5 e 1% em peso. A relação molar entre o PET e o etilenoglicol também variou entre 1:5 e 1:10. A utilização de tempo de imersão em etilenoglicol antes da reação também foi utilizada para avaliar sua influência sobre o percentual de conversão das reações de glicólise. As reações foram realizadas com mangas novas a pressão ambiente ( $P=1$  atm) e seguiram o método descrito no capítulo anterior.

Os resultados dos experimentos realizados podem ser vistos nas tabelas a seguir. A Tabela 5.6 apresenta o resultado da conversão da reação de glicólise em função da preparação do filtro, pedaço ou fibra. É possível observar que, para um tempo de 10 horas de reação, a  $190^{\circ}\text{C}$  com relação molar 1:5 as fibras soltas apresentaram quase o dobro de conversão na reação.

**Tabela 5.6-** Resultado de conversão da reação conforme o tipo de filtro, para 10 horas de reação, temperatura de  $190^{\circ}\text{C}$ , relação molar PET/EG 1:5,  $P=1$  atm.

<b>Forma</b>	<b>% conversão</b>
Pedaços	3,64
Fibra	6,07

A Figura 5.17 apresenta o gráfico com o resultado da reação das fibras com a variação na temperatura de reação, na pressão atmosférica com tempo de reação de 24 horas. Conforme esperado, quanto maior a temperatura do meio reacional, maior foi a conversão da reação. Para o meio reacional utilizado, somente atingiu-se temperatura de  $190^{\circ}\text{C}$  devido o EG ter ponto de ebulição em  $192^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.17-** Gráfico da conversão da reação de glicólise com filtros em modo fibra com a variação da temperatura de reação, com tempo de reação de 24 horas.

Para ter conhecimento se há necessidade de modificar a quantidade de mangas filtrantes na solução, resolveu-se variar a relação molar entre o poliéster e o EG. Outro motivo foi para ter-se certeza que todo o material estaria em contato com a solução. Assim, a Tabela 5.7 apresenta os resultados de conversão de glicólise para a temperatura de 190°C e a 1 atm, tanto para as fibras soltas quanto para os pedaços de filtro com a relação molar entre poliéster e EG, com tempo de reação de 24 horas.

**Tabela 5.7-** Conversão das reações de glicólise a 190°C, P=1 atm, com a variação na concentração molar do EG, com tempo de reação de 24 horas.

Concentração Molar (PET/EG)	%Conversão	
	Fibras	Pedaços
1:10	6,07	3,64
1:5	22,89	27,92

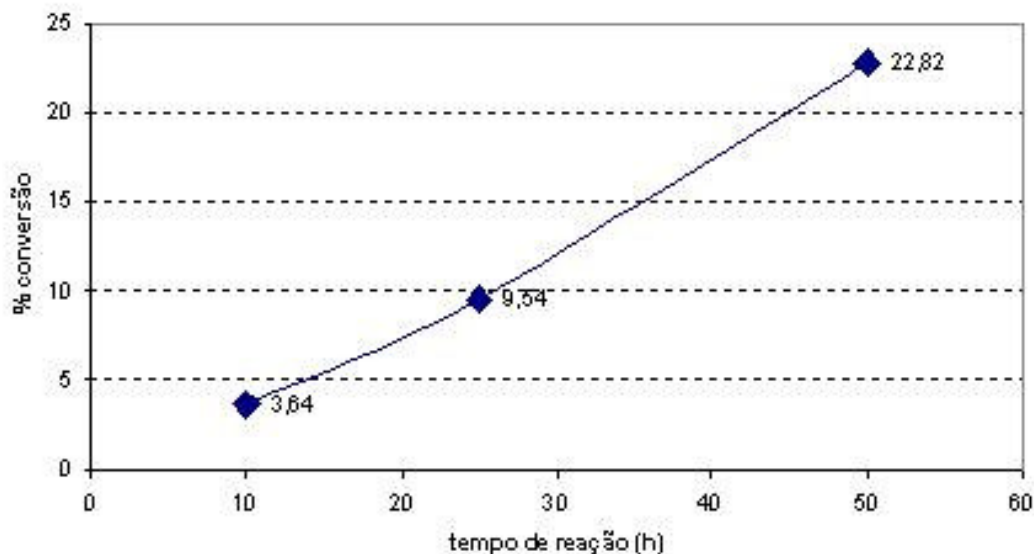
Pode-se perceber que o aumento da relação molar diminui a conversão para a reação tanto para as fibras soltas quanto para os pedaços de mangas. Dessa forma parece ocorrer uma competição entre as moléculas de EG, diminuindo a conversão da reação.

Para saber a influência do tempo de contato do EG com o poliéster, fez-se análises de conversão da glicólise em função da realização de um banho de imersão antes da reação. Não foram observadas mudanças na conversão da reação em função desta variável. Dessa forma, este procedimento não foi empregado nas demais reações. Mancini (10) também tentou o banho de PET grau garrafa moído na solução de hidrólise por até 96h visando aumentar a reatividade, porém os ganhos não foram suficientemente bons para que o procedimento fosse adotado.

Conforme observado na literatura (44,45,48,49), o tempo de reação interfere fortemente no valor final da conversão. E cada catalisador facilita a reação modificando o tempo necessário para se atingir altas conversões. Temos o exemplo do trabalho de Chen (44) que, utilizando acetato de cobalto como catalisador precisou de apenas 1,5 horas para obter quase 100% de conversão e, comparando com Assis (49), que utilizou acetato de zinco houve a necessidade de estender a reação durante um período de 6 horas.

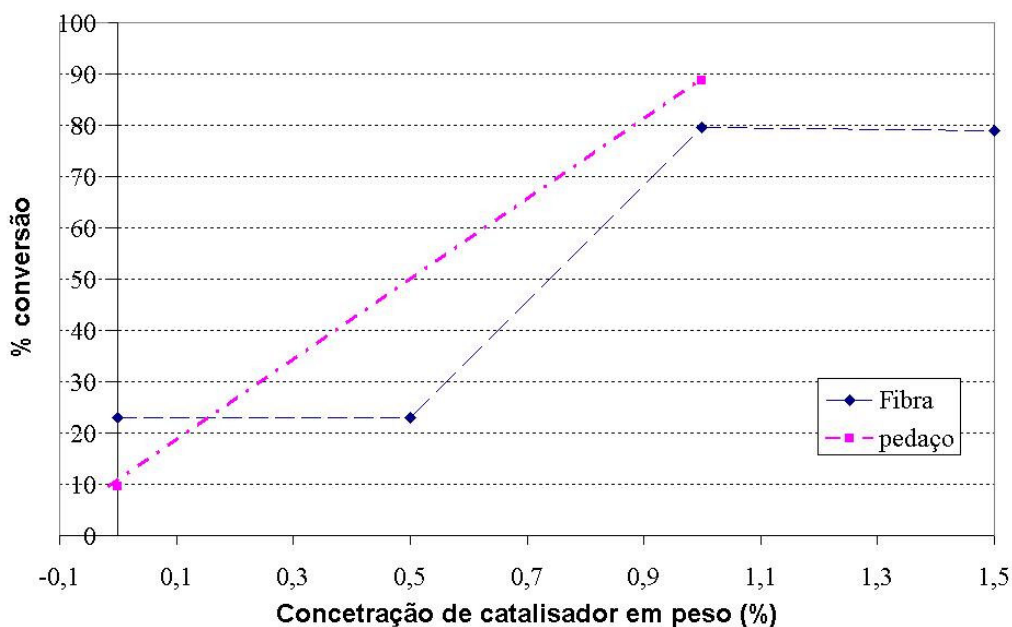
A Figura 5.18 apresenta o gráfico da variação da conversão da glicólise das fibras das mangas na forma de pedaço em função do tempo de reação. Observou-se que, quanto maior o tempo, maior a conversão da reação, o que é coerente pois aumenta o contato entre os reagentes facilitando a reação e concorda com os resultados de Mishra (53). Aqui se observou que, para atingir conversões da ordem de 20% foi necessário um tempo demasiado, maior que 50 horas.





**Figura 5.18** - Conversão da reação de glicólise a 190°C e 1 atm com as fibras na forma de pedaços, variando o tempo de reação.

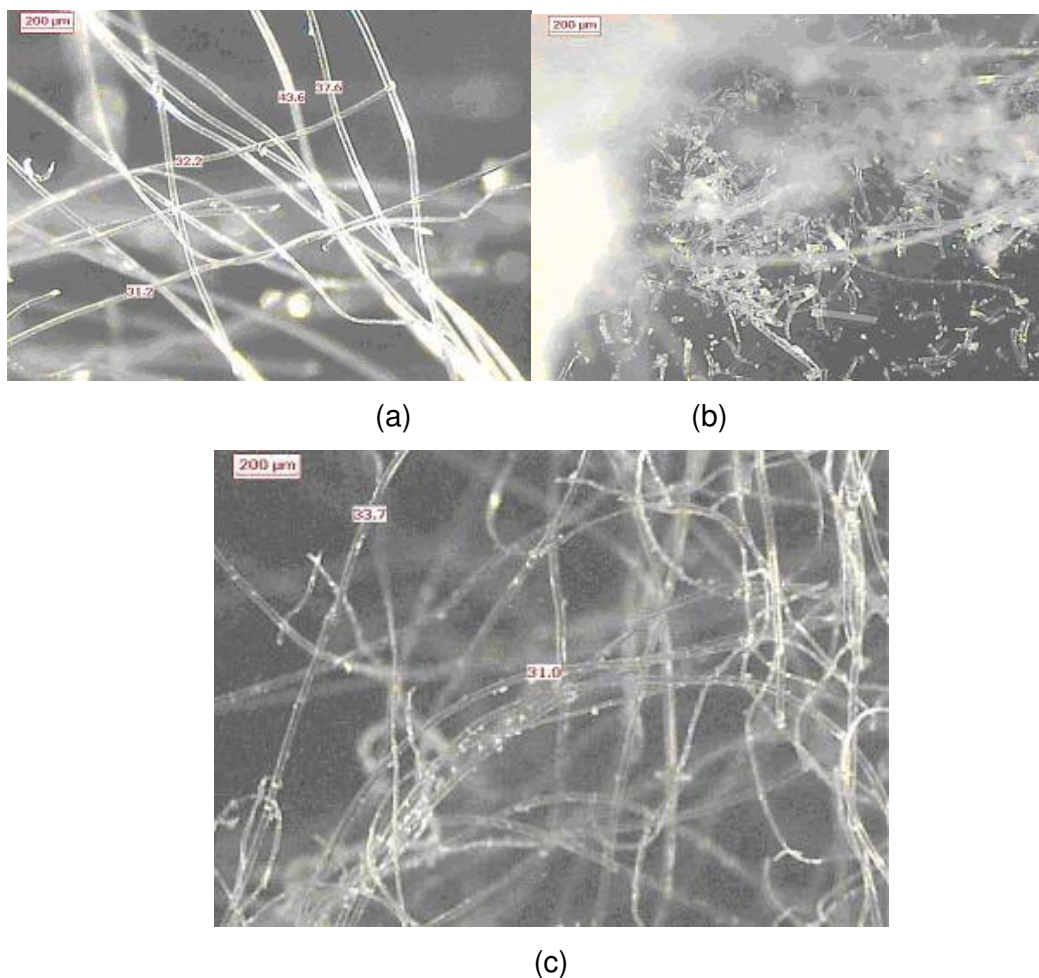
Como a conversão das reações está muito abaixo dos valores expostos pela literatura, utilizou-se de catalisador para facilitar a reação. O catalisador empregado, bicarbonato de sódio, foi escolhido por não precisar ser desativado e não causar problemas ambientais como os acetatos metálicos empregados por diversos autores. A análise da variação da concentração do catalisador é exibida na Figura 5.19, sendo apresentado um gráfico da conversão para pedaços e fibras em etilenoglicol a 190°C e 1 atm, para 10 horas de reação. É possível observar que para as fibras há um aumento significativo da conversão quando se aumenta de 0,5 para 1% em peso a participação do catalisador. Para maiores concentrações, não há um aumento de conversão para se considerar estes valores como sendo adequados. Por isso o valor testado para os pedaços de filtro foi apenas o de 1%. Observa-se pela Figura 5.19 que a reação com os pedaços de filtro obteve uma maior conversão que as fibras para a mesma concentração de catalisador. Este resultado apresenta-se muito satisfatório, uma vez que para se fazer a reação em escala industrial a separação dos filtros em fibras (como que “desfiando” o filtro) representaria uma etapa a mais, com custos e dificuldades.



**Figura 5.19-** Resultado da conversão para a reação de glicólise utilizando concentrações variadas de catalisador para fibras e pedaços de filtros, a 190°C, 1 atm e 24 horas de reação.

A maior conversão dos pedaços pode ser explicada por alguns motivos: a fibra bóia na solução não sendo efetivamente “molhada” pelo EG; a agitação com as fibras não foi efetiva no aumento do contato e os pedaços absorvem o EG tendo uma grande área de contato para a ocorrência da reação.

As micrografias, apresentadas na Figura 5.20 mostram as fibras antes e depois da reação de glicólise a partir de pedaços de fibras reagidos por 24 horas a 190°C e 1 atm. A Figura 5.20 (a) apresenta as fibras do filtro sem nenhuma reação. Já na figura (b) é possível observar as fibras reagidas sem a utilização de catalisador e, na Figura 5.20 (c) pode-se observar as fibras após a reação com a presença de catalisador (1% em peso).



**Figura 5.20** - Fotos de estereomicroscópio com aumento de 128 vezes das fibras de pedaços do filtro em relação à reação por 24 horas com etilenoglicol a 190°C e 1 atm (a) Fibras não reagidas - manga virgem; (b) Fibras após reação de pedaços de mangas novas, sem catalisador; (c) Fibra após reação, com 1% de catalisador em peso.

Ao se comparar as micrografias (a) e (c) observa-se que não há diferenças significativas, o que já não ocorre com a micrografia (b). Nela podemos observar fibras com tamanho muito reduzido, o que não é bem nítido na micrografia (c). Não se encontrou na literatura nenhuma explicação para a diferença entre as reações, o que sugere que há uma diferença no modo de degradação quando há presença de catalisador.