



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET PÓS CONSUMO VIA HIDRÓLISE
ÁCIDA**

EDILÂNIA SILVA DO CARMO

CAMPINA GRANDE
2018

EDILÂNIA SILVA DO CARMO

**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET PÓS CONSUMO VIA HIDRÓLISE ÁCIDA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Silva

Área de Concentração: Recursos Regional e Meio Ambiente

CAMPINA GRANDE – PB

2018

C287o Carmo, Edilânia Silva do.
Obtenção do ácido tereftálico através da despolimerização do PET pós- consumo via hidrólise ácida / Edilânia Silva do Carmo. – Campina Grande, 2018.
58 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Nilton Silva".
Referências.

1. Engenharia de Materiais – Reciclagem. 2. Reciclagem Química.
3. Despolimerização do PET. 4. Ácido Tereftálico. I. Silva, Nilton.
II. Título.

CDU 620.282(043)

EDILÂNIA SILVA DO CARMO

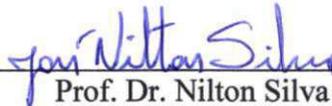
**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET PÓS CONSUMO VIA HIDRÓLISE ÁCIDA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

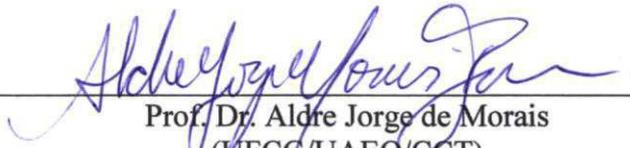
Orientador: Prof. Dr. Nilton Silva

Campina Grande, 26 de Outubro de 2018

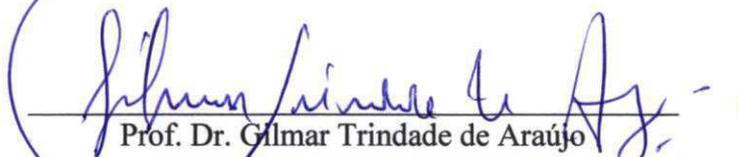
BANCA EXAMINADORA



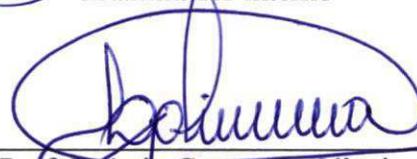
Prof. Dr. Nilton Silva (Orientador)
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Orientador



Prof. Dr. Aldre Jorge de Moraes
(UFCG/UAEQ/CCT)
Examinador externo



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Examinador interno



Prof. Laercio Gomes de Oliveira
(UFCG/UAEQ/CCT)
Examinador externo

Aos meus pais e ao meu esposo, pela
dedicação, companheirismo, esforço, amizade
e amor, *DEDICO*.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A minha família: meus pais, Ivanildo e Zeza, por priorizarem meus estudos e me darem todo apoio na profissão que escolhi; aos meus irmãos e irmãs, cunhadas e sobrinhos por estarem sempre ao meu lado me escutando e incentivando.

Ao meu esposo, Marcelo, por toda dedicação, amor e compreensão.

Ao meu orientador, José Nilton, por toda ajuda, sem a qual esta dissertação não seria possível.

Aos professores, Aldre e Gilmar, por todas as contribuições fornecidas.

A todos do LIEP por todo companheirismo e auxílio tão importantes nos momentos de dificuldade, em especial, a Thalys, Thiany e Thiago, por me incentivarem, confiarem na minha capacidade e me ouvirem nos instantes de preocupação e de insegurança.

A minha amiga, Juliana, pela assistência nos momentos difíceis e a paciência nas horas de estresse.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas graça das graças é não desistir nunca.”
Dom Hélder Câmara

RESUMO

Na vida contemporânea, tem-se aumentado o consumo de embalagens que facilitam o nosso cotidiano. Dentre elas, o PET (politereftalato de etileno), sendo este bastante utilizado em embalagens carbonatadas e de refrigerantes, porém grande parte de PET é descartado na natureza de maneira indevida em lixões ou no meio ambiente, resultando em uma decomposição demorada. Este trabalho visou a realização da despolimerização do PET pós-consumo a partir do tratamento químico via hidrólise ácida, com intuito da obtenção do ácido tereftálico. A reciclagem do PET traz consigo inúmeras vantagens, tendo em vista que sua principal matéria-prima é o petróleo, um recurso não renovável. Além disso, essa reciclagem representa uma fonte de matéria-prima para regeneração desta resina, pois obtemos o ácido tereftálico com elevado grau de pureza. A metodologia aplicada para a aquisição do AT seguiu algumas etapas, utilizando o ácido sulfúrico em diferentes concentrações (7,5, 10,5 e 14 mol/L). Por meio dos experimentos desenvolvidos, foi possível obter o ácido tereftálico com propriedades semelhantes ao ácido tereftálico comercial, comprovando assim, que é possível realizar a despolimerização do PET e alcançar bom desempenho quando utilizado uma concentração do ácido sulfúrico igual a 14 mol/L.

Palavras-Chave: Reciclagem Química. Ácido Tereftálico. PET

ABSTRACT

In contemporary life, we have increased the consumption of packages that facilitate our daily life. Among them is PET (polyethylene terephthalate), which is widely used in carbonated packaging and soft drinks, but a large part of PET is discarded in nature improperly, in dumps or in the environment, taking years to decompose. The objective of this work was the depolymerization of post-consumer PET from the chemical treatment through acid hydrolysis, in order to obtain terephthalic acid. The recycling of PET brings with it countless advantages, given that its main raw material is oil, a non-renewable resource. Moreover, this recycling represents a source of raw material for regeneration of this resin, because we obtain terephthalic acid with a high degree of purity. The methodology applied to obtain the TA followed a few steps, using sulfuric acid in different concentrations (7.5, 10.5 and 14 mol / L). It was possible to obtain the terephthalic acid with similar properties to the commercial terephthalic acid, thus proving that it is possible to perform the depolymerization of the PET and to obtain good performance when a sulfuric acid concentration of 14 mol / L is used.

Keywords: Chemical Recycling, Terephthalic Acid, PET.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do PET	17
Figura 2 - Reação da síntese do PET a partir do EG e AT	17
Figura 3 - Reação geral de esterificação	18
Figura 4 - Reação geral: éster a partir de anidrido de ácido acético	18
Figura 5 - Reação de polimerização para obtenção do PET	19
Figura 6 – Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal	23
Figura 7 - Reação de glicólise do PET	24
Figura 8 - Hidrólise do PET	24
Figura 9 - Mecanismo de hidrólise de um éster	25
Figura 10 - Mecanismo de reação da aminólise total do PET	27
Figura 11 - Mecanismo da reação de amonólise do PET	27
Figura 12 - Mecanismo de Reação de metanólise do PET	28
Figura 13 – Fluxograma de despolimerização do PET	41
Figura 14 - PET cortado e início da reação de despolimerização	42
Figura 15 - Resfriamento da reação e processo de filtração á vácuo	42
Figura 16 - Lavagem para retirada do ácido sulfúrico	43
Figura 17 - Obtenção do Ácido Tereftálico purificado	44
Figura 18 - Lavagem do AT e após a lavagem	44
Figura 19 - Ácido Tereftálico purificado	45
Figura 20- Gráfico de Pareto para ensaios de despolimerização do PET via hidrólise ácida	49
Figura 21 - Espectro FTIR do ácido Tereftálico comercial	51
Figura 22 - Espectro FTIR do ácido Tereftálico obtido através da reação de despolimerização.....	51
Figura 23: Espectros referentes ao PET pós-consumo, massa de PET não convertida e ácido tereftálico obtido.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do PET	16
Tabela 2 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2 ² incluindo os pontos centrais	47
Tabela 3 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2 ²	47
Tabela 4 - Análise de variância para 2 fatores	48
Tabela 5 - Tabela de Rendimento dos ensaios	50

LISTA DE SIGLAS

ABIPET: Associação Brasileira da Indústria do PET

AT: Ácido tereftálico

BHAT: Bis(hidroxiálqui) tereftalato

BHET: Bis-2-hidroxi-etil-tereftalato

CEMPRE: Compromisso empresarial para reciclagem

CTAB: Brometo catiônico de hexadeciltrimetilamônio

DMT: Dimetil tereftalato

DTG: Termogravimetria derivada

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

EG: Etileno glicol

FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier

HCl: Ácido clorídrico

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

MHET: Metil (hidroxi-etil) tereftalato

PET: Poli(tereftalato) de etileno

RMN: Ressonância magnética nuclear

TDA: Tereftal-di-amina

TGA: Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Politereftalato de Etileno	16
2.1.1 Polimerização do PET	19
2.1.2 Degradação térmica do PET	19
2.2 Reciclagem do PET	20
2.2.1 Reciclagem Energética	21
2.2.2 Reciclagem Mecânica	22
2.2.3 Reciclagem Química	22
2.3 Despolimerização	23
2.3.1 Glicólise	23
2.3.2 Hidrólise	24
2.3.2.1 Hidrólise Ácida	25
2.3.2.2 Hidrólise Alcalina	25
2.3.2.3 Hidrólise Neutra	26
2.3.2.4 Aminólise	26
2.3.2.5 Amonólise	27
2.3.2.6 Metanólise	28
2.4 Ácido tereftálico	28
2.4.1 Caracterização do ácido tereftálico	29
2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	29
2.5 Planejamento Fatorial e Análise de dados	29
2.5.1 Planejamento fatorial 2 ²	30
2.5.2 Análise da variância (ANOVA)	30
3 ESTADO DA ARTE	32
4 ESTADO DA TÉCNICA	35
5 METODOLOGIA	40
6 RESULTADOS	47
7 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores, os monômeros. Eles podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros, de modo que os homopolímeros são aqueles formados por uma única unidade repetitiva e os copolímeros por mais de uma unidade repetitiva.

De acordo com De Paoli (2008), os polímeros podem ser agrupados, também, em termoplásticos, termorrígidos, plásticos de engenharia e elastômeros, em que os termoplásticos são aqueles que podem ser moldados por meio do aquecimento. Já os termorrígidos não retornam a sua forma original, pois assumem estrutura tridimensional, reticulada com ligações cruzadas. Os plásticos de engenharia são mais estáveis, e, por isso, são mais utilizados em aplicações que exigem resistência mecânica. E os elastômeros são os polímeros que possuem propriedades elásticas, suportando grandes deformações antes de sua ruptura. Em contrapartida, em relação ao comportamento mecânico, os polímeros se dividem em: elastômeros, plásticos e fibras. Eles também podem ser naturais ou sintéticos.

Os polímeros ocasionaram uma verdadeira transformação tecnológica na indústria, essa renovação trouxe consigo inúmeros benefícios para a sociedade por se tratar de um novo material.

O Politereftalato de Etileno (PET) apresenta inúmeras vantagens em comparação aos demais termoplásticos, devido aos seguintes aspectos: excelente estabilidade térmica, facilidade de processamento, alta resistência química, alta estabilidade hidrolítica, propriedades mecânicas atrativas e altas temperaturas, propriedades de barreiras a gases, leveza, aparência nobre e baixo custo de produção (Rosu et al., 1996; Romão et al., 2009; Garcia, 2007; Odian, 2004).

Por se tratar de um polímero muito versátil, o PET, na maioria das vezes, é descartado no meio ambiente, demorando anos para se decompor. Baseado nisso, existem vários estudos relacionados à reciclagem química do PET e sua despolimerização, que visa degradar o polímero, e, dessa forma, obter o ácido tereftálico.

A reciclagem do PET é de interesse mundial, por visar a redução do descarte dos polímeros, é conveniente que esses sejam utilizados em aplicações de vida útil longa, como pavimentação, madeira plástica, tintas, eletrônicos, etc.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar a despolimerização do poli (tereftalato) de etileno pós-consumo a partir do tratamento químico via hidrólise ácida, com intuito da obtenção ácido tereftálico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar a hidrólise ácida do PET, contribuindo para seu entendimento e possíveis melhorias no processo industrial;
- Obter o ácido tereftálico por intermédio da despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise ácida;
- Avaliar o efeito da temperatura da solução de ácido sulfúrico sobre a despolimerização do PET;
- Avaliar o efeito da concentração do ácido sulfúrico na despolimerização do PET;
- Avaliar o rendimento de despolimerização do PET em relação a variação de concentração e temperatura;
- Caracterizar, por infravermelho, os componentes participantes da despolimerização via hidrólise ácida.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Politereftalato de Etileno

O politereftalato de etileno é um polímero termoplástico, aromático e linear que corresponde ao membro, comercialmente, mais importante da família dos poliésteres. Essa resina surgiu por volta de 1941, e, desde então, tem sido bastante utilizada em diversas áreas.

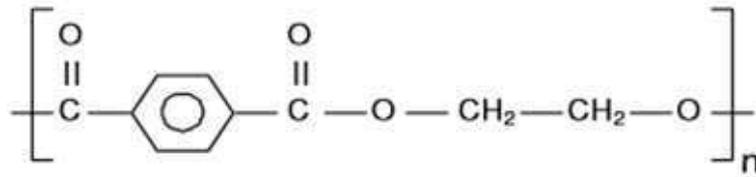
São características importantes do politereftalato de etileno: transparência, grande resistência a impactos, maior leveza em relação às embalagens tradicionais e brilho intenso (Rozendo, 2011). A tabela 1, a seguir, mostra algumas propriedades físicas e químicas desse polímero.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do PET

Propriedade	Método utilizado	Valor
Peso molecular do monômero	-	192 (g/mol)
Peso molecular do polímero	-	30.000-80.000 (g/mol)
Densidade	-	1,41 (g/cm ³)
Temperatura de Transição vítrea	DSC	69-115 (°C)
Temperatura de fusão	DSC	265 (°C)
Calor de fusão	DSC	166 (J/g)
Resistencia à ruptura	Tensile	50 (Mpa)
Resistência à tração	-	1700 (Mpa)
Força de Impacto	ASTM D 256-86	90 (J/m)

Fonte: A autora

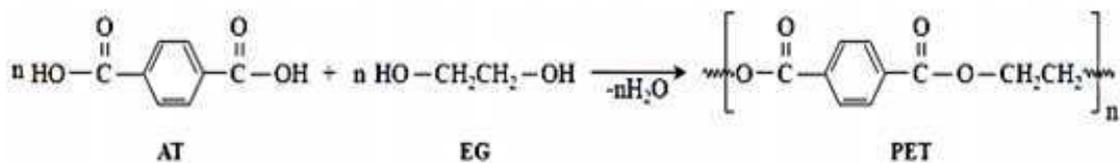
De acordo com Thomaz (2012), o politereftalato de etileno é de difícil solubilidade, sendo solúvel em hexaflúor-isopropanol, ácido triflúor-acético, fenol/tetraclorofenol 50:50, fenol/triclorobenzeno 60:40; e, insolúvel em água, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e outros. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é 70 - 80 °C e de fusão cristalina (T_m) é 250 - 270 °C. A Figura 1 ilustra a estrutura química do PET.

Figura 1 - Estrutura química do PET

Fonte: Mano e Mendes (1999)

De acordo com Formigoni (2006), o politereftalato de etileno foi desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Winfield e Dicksonm. Na época, foi reconhecido como portador de potencial para aplicações como fibra e, somente na década de 60, com o filme de PET biorientado, passou a ter grande aceitação para acondicionamento de alimentos. Em 1973, o processo de injeção e sopro com biorientação, desenvolvido pela Du Pont, introduziu o PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagens, principalmente, o de bebidas carbonatadas, chegando ao Brasil apenas em 1989.

O PET é obtido através da reação entre o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol como é ilustrada na Figura 2.

Figura 2 - Reação da síntese do PET a partir do EG e AT

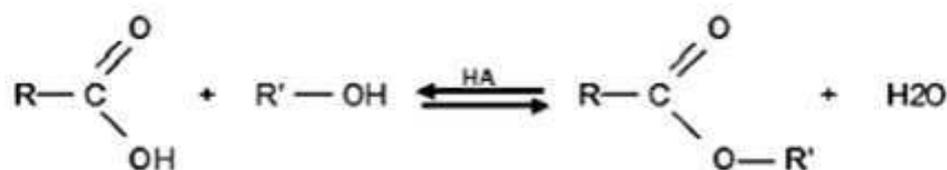
Fonte: Bentes (2008)

Segundo Mano et al (2004), a resina PET pode ser obtida de duas formas: recorrendo à esterificação que é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool ou à transesterificação que é a reação entre um éster e um álcool. A esterificação consiste em um processo de condensação em que os ácidos carboxílicos reagem com álcoois dando origem aos ésteres, conforme ilustrada na Figura 3.

A transesterificação pode ser catalisada por ácidos (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico anidro) ou ainda por bases. De acordo com Morrison e Boyd (1993), para que a reação obtenha maior rendimento, basta retirar um dos produtos dessa, à medida que ele se forma, de

modo que o equilíbrio seja deslocado para o mesmo sentido de formação do produto ou ainda pode-se fazer o uso do álcool em excesso.

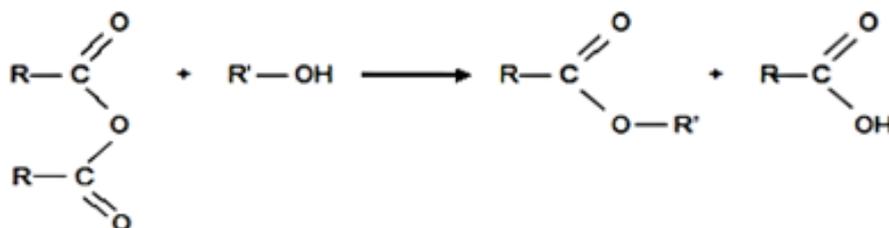
Figura 3 - Reação geral de esterificação



Fonte: Solomons e Fryhle (2012)

Em conformidade com Solomons e Fryhle (2012), as reações de esterificação são aceleradas por ácidos, e, caso o ácido não seja forte, a mesma ocorrerá lentamente. Na hipótese, do ácido ou do álcool sejam refluxados, mesmo com pouca quantidade de ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico, o equilíbrio será alcançado em poucas horas. A reação terá um maior rendimento devido ao excesso de ácido carboxílico ou de álcool, e, até mesmo, em razão da remoção de água formada no meio. Os cloretos de acila e os anidridos reagem mais que os ácidos carboxílicos no processo de adição-eliminação, podendo, portanto, serem utilizados na reação com álcoois, originando os ésteres, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4- Reação geral: éster a partir de anidrido de ácido acético

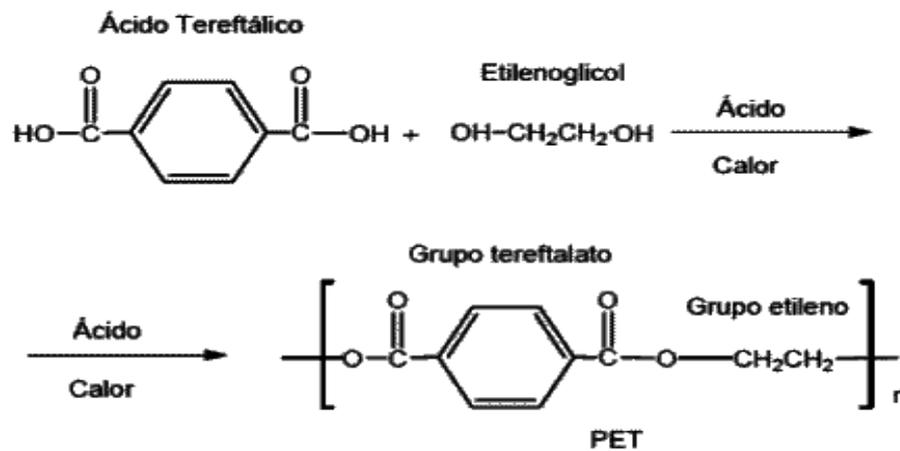


Fonte: Solomons e Fryhle (2012)

2.1.1 Polimerização do PET

Como ilustrada na Figura 5, a polimerização consiste em um conjunto de reações em que os monômeros reagem entre si, formando macromoléculas com elevada massa molecular.

Figura 5 - Reação de polimerização para obtenção do PET



Fonte: ABIPET (2018)

De acordo com De Paoli (2008), o mecanismo de polimerização é formado em 3 etapas:

1. Iniciação – por intermédio da utilização de iniciadores térmicos que, ao se decompor, originam os radicais. O radical ataca a ligação dupla do monômero fazendo com que o centro ativo seja transferido, originando a polimerização que ocorre através do calor;
2. Propagação - Se dá por meio da transferência do centro ativo de monômero a monômero, através do crescimento da cadeia a uma alta velocidade e baixa energia de ativação; e
3. Término - Ocorre mediante o crescimento da cadeia e o desaparecimento do centro ativo.

2.1.2 Degradação térmica do PET

De acordo com Canevarolo (2002), caso a cadeia principal de um polímero possua alguma ligação química, com energia de ligação menor que a da ligação simples C-C (83 Kcal/mol), poderá ser desestabilizada termicamente e atacada por uma molécula de baixa

massa molar (oxigênio, água), esse ataque irá gerar a quebra da cadeia principal neste ponto. Considerando-se a cadeia polimérica como um todo, esses ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória.

2.2 Reciclagem do PET

No início dos anos 60, Vance Packard, um jornalista e escritor norte-americano, já alertava para o volume de embalagens e produtos descartáveis que eram lançados fora todos os dias, pelos norte-americanos sem que estes demonstrassem nenhuma preocupação (Cuzziol et al 2014).

O PET apresenta um dos maiores índices de crescimento em consumo em nosso país, onde os principais termoplásticos foram utilizados em embalagens primárias descartáveis, construção civil, filmes, fibras e setor automotivo (De Paoli 2008).

De acordo com Farhan (2016), na estatística de 2011 consta que foram consumidos no Brasil 514 mil toneladas de PET para fabricação de embalagens para várias finalidades.

De acordo com levantamentos feitos em grandes cidades, o PET é um dos polímeros mais encontrados. Conforme Awaja e Pavel (2005), o sucesso da aplicação do PET deve-se a sua excelente tração e resistência ao impacto, resistência química, capacidade de processamento, brilho e estabilidade térmica. Devido a essas características, o PET rapidamente tornou-se uma ótima opção principalmente para as indústrias de refrigerantes, apresentando inúmeras vantagens diante da sua principal concorrente, as garrafas de vidro, porém isso gerou um grande acúmulo desse material.

Existe uma grande preocupação em relação ao descarte do PET, pois o mesmo pode levar de 180 a 273 anos para se decompor na natureza.

De acordo com Ruvolo e Curti (2006), a prática da reciclagem possui inúmeras vantagens entre as quais recursos naturais são poupados, a degradação ambiental diminui com os programas de reciclagem geram inúmeras oportunidades de trabalho. As resinas termoplásticas, como é o caso do PET, podem ser integralmente reciclados e três processos podem ser utilizados: a reciclagem química, a reciclagem energética e a mecânica.

Apesar da reciclagem no Brasil ter aumentado bastante nos últimos anos, ainda podemos aumentar e muito esses números, pois, o que os EUA reciclam anualmente, é equivalente ao que o Brasil fabrica em resina virgem.

No ano de 2011, O Brasil foi o segundo país que mais reciclou PET no mundo, perdendo apenas para o Japão. Foram reciclados 57,1% de todo PET consumido (CEMPRE, 2011).

De acordo com Spinacé e De Paoli (2005), a reciclagem do PET traz consigo inúmeras vantagens, tendo em vista que sua principal matéria prima é o petróleo, um recurso não renovável. Além do mais, essa reciclagem representa uma fonte de matéria prima para regeneração desta resina, pois obtemos o ácido Tereftálico com elevado grau de pureza, produto esse que ainda é importado pelo nosso país.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (2018), através do censo 2015, pode-se perceber que houve uma queda na evolução da reciclagem do PET em 2015 quando comparado aos anos anteriores 2012 e 2014. Essa queda pode ser associada à baixa atividade econômica e drástica redução do preço do petróleo. Os setores que são grandes consumidores do PET reciclado tiveram quedas de quase 50% de suas atividades, o que também refletiu negativamente sobre a queda da reciclagem do PET.

Ainda segundo Spinacé e De Paoli (2005), nos EUA e em alguns países é permitido a utilização do PET reciclado para a confecção de embalagens monocamadas que tem contato direto com o alimento. Para este fim foi desenvolvida a tecnologia “*botle-to-botle*”, que envolvem etapas de lavagens, descontaminação, cristalização, pós-condensação no estado sólido e extrusão do PET.

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois, são materiais que podem demorar anos para se degradar no meio ambiente e grandes quantidades nos aterros sanitários. Sendo assim, a reciclagem é uma das formas mais sistemáticas e uma das soluções mais viáveis para minimizar os impactos causados pelos polímeros no meio ambiente (De Paoli 2005).

2.2.1 Reciclagem Energética

A reciclagem energética utiliza a combustão para a partir dela, obter o conteúdo energético do PET. Nessa reciclagem os plásticos são submetidos à combustão, obtendo como produto a energia liberada em forma de calor, gases e água.

Este processo irá obter melhores resultados através do excesso de oxigênio contido na queima, gerando o dióxido de carbono.

De acordo com Corrêa (2012), reciclagem energética elimina o plástico, através da transformação da matéria, tornando impossível que ele retorne como peça reciclada.

Segundo Franchetti e Marconato (2003) a reciclagem pode ser empregada desde que se faça uma coleta seletiva do lixo, separando e identificando os diferentes materiais plásticos descartados. Essa separação torna-se possível empregando-se uma das propriedades físicas do plástico: a densidade. A diferença de densidade entre os diferentes polímeros é importante na separação mecânica e reciclagem dos plásticos.

2.2.2 Reciclagem Mecânica

Segundo Franchetti e Marconato (2003), a reciclagem mecânica consiste na transformação de resíduos plásticos descartados, em grânulos, que podem ser reutilizados na produção de outros materiais, como pisos, conduítes, sacos de lixo, solados, mangueiras, componentes de carro, fibras, etc.

De acordo com a ABIPET (2016), o processo da reciclagem mecânica pode ser dividido em:

- **Recuperação:** onde faz a separação da embalagem mediante a cor, e, em seguida, a prensagem que irá diminuir o volume, facilitando assim, o transporte das embalagens.
- **Revalorização:** ocorre a moagem do PET, transformando-o em flocos, que poderão ser maiores ou menores, e, após, poderão gerar também os grãos, que são mais valorizados no mercado e facilita o seu transporte.
- **Transformação:** o PET em forma de grãos ou flocos irá ser transformado em outros produtos, como linhas de nylon, garrafas, jarros, etc.

2.2.3 Reciclagem Química

O processo de reciclagem química para o PET foi implantado, aproximadamente, em paralelo com a manufatura do polímero em escala comercial. Isso se confirma pela grande quantidade de patentes que surgiram a partir de 1950. Inicialmente, a reciclagem química encontrou uma aplicação, uma maneira de utilizar os resíduos resultantes no ciclo de produção do PET.

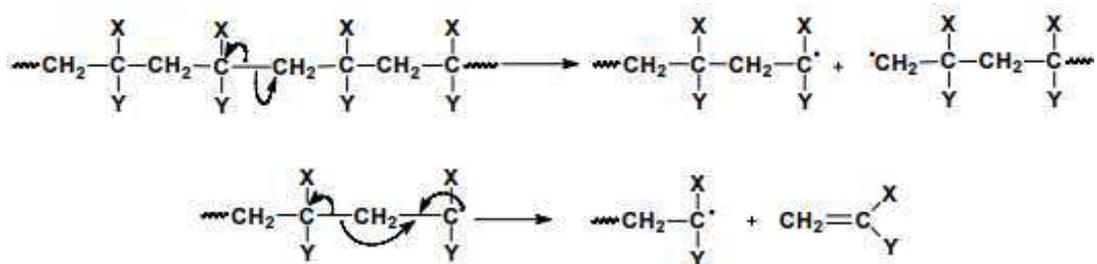
Em tempo, uma mudança no consumo da estrutura do PET, além de uma mudança de consciência, causou a ênfase para ser colocada na reciclagem de lixo pós-consumo (Paszun e Spsychaj, 1997).

2.3 Despolimerização

De acordo com De Paoli (2008), a despolimerização consiste em um processo de degradação em que obterá o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando. Na despolimerização, ocorre a quebra de ligações C-C em altas temperaturas. Trata-se de um processo autocatalítico, com etapas de iniciação, de propagação e de terminação, como mostra a Figura 6 abaixo. Sua principal característica é o alto rendimento.

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

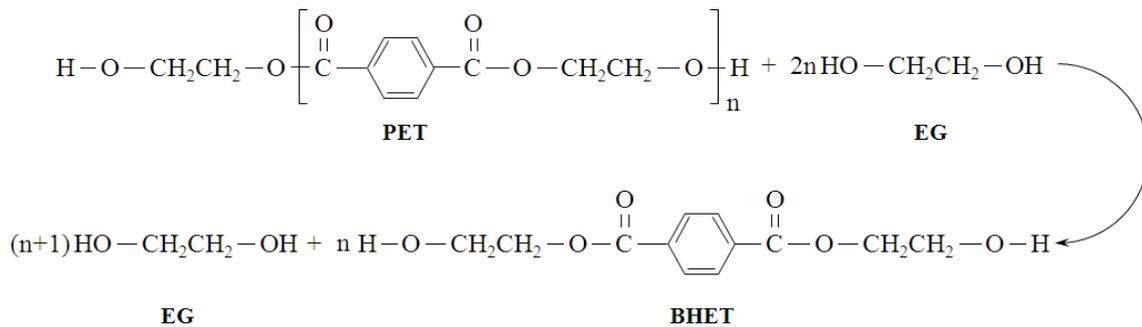
Figura 6 - Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal.



Fonte: De Paoli (2008)

2.3.1 Glicólise

A glicólise, conforme Paszun e Szychaj (1997), consiste no processo de reciclagem química do PET cujo agente despolimerizante será o próprio etileno glicol, sendo esse processo o segundo tipo de despolimerização mais utilizado, a reação de despolimerização por via glicólise sendo apresentado na Figura 7 abaixo.

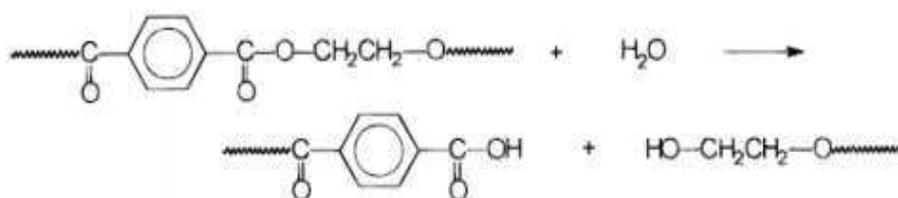
Figura 7 - Reação de glicólise do PET

Fonte: Assis (2004)

Paszun e Spsychaj (1997) e Guoxi et al (2005) afirmam que a glicólise necessita de condições mais moderadas que as para metanólise. Pressões de 0,1-0,7MPa e temperaturas de 180-250°C, por 1-8 horas, fazendo uso de catalisadores de transesterificação, são as condições padrão. O catalizador mais utilizado é o acetato de zinco, podendo ser utilizado também o cloreto de sódio, ureia e BHET, uma vez que, mostram bons resultados. Os produtos da glicólise são o etileno glicol e o bis (hidroxialquil) tereftalato (BHAT). Quando o primeiro é o agente despolimerizante o éster formado é o bis (hidroxietil) tereftalato (BHET).

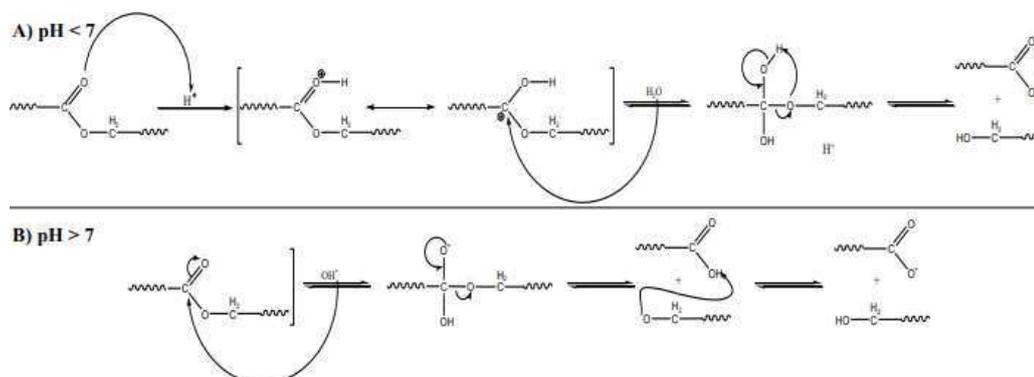
2.3.2 Hidrólise

De acordo com Paszun e Spsychaj (1997), a hidrólise consiste em uma solvólise onde o agente despolimerizante será a água, esse processo irá gerar o ácido tereftálico (AT) e etileno glicol (EG). A Figura 8 apresenta a reação de hidrólise.

Figura 8 - Hidrólise do PET

Fonte: Paszun e Spsychaj (1997)

Segundo Rosmaninho (2005), A hidrólise pode ocorrer em meio neutro, ácido ou alcalino, através de dois mecanismos diferentes, como mostra a Figura 9 abaixo.

Figura 9 - Mecanismo de hidrólise de um éster

Fonte: Rosmaninho (2005)

2.3.2.1 Hidrólise Ácida

Conforme Pazsun e Spychaj (1997), na hidrólise ácida utiliza-se, geralmente, ácido sulfúrico concentrado (mínimo 87%), ou outros ácidos como fosfórico ou nítrico para se obter a reação de despolimerização do PET.

Pazsun e Spychaj (1997) afirmam que as condições das reações variam de acordo com o tipo e a concentração do ácido utilizado, sendo de 85-90°C, a faixa de temperatura, a pressão atmosférica, para o ácido sulfúrico 87%, com tempo de reação de 5 minutos. Em reações desse tipo, ocorre a formação de grande quantidade de resíduo líquido, contendo ácidos e sais inorgânicos. Essa produção de dejetos líquidos pode ser diminuída mediante a utilização de soluções ácidas menos concentradas (menor que 68%), mas, para isso, necessita-se de pressões elevadas, temperaturas (~150°C) e tempos reacionais maiores (1-6 horas).

Ainda segundo Pazsun e Spychaj (1997), o AT produzido durante a hidrólise ácida surge na forma de um sólido branco, que pode ser purificado a partir da precipitação e filtração simples. A recuperação do etileno glicol é, geralmente, realizada por meio de extração com solventes orgânicos, como o tricloroetileno, ou por destilação.

2.3.2.2 Hidrólise Alcalina

De acordo com Bentes (2008), a hidrólise alcalina do PET, comumente, realiza-se por intermédio da utilização de soluções aquosas de hidróxido de sódio, de potássio ou de amônio, com concentrações entre 4 e 20%. O mecanismo da hidrólise alcalina ocorre, de início, mediante um ataque nucleofílico da hidroxila à carbonila. Logo após, ocorre

reestruturação da ligação C=O rompida na primeira etapa, que provoca a quebra da ligação C-O do éster, liberado o alcóóxido, que irá remover um hidrogênio da água ou do próprio ácido que foi liberado, produzindo um álcool e um carboxilato. Dessa forma, os produtos finais da hidrólise alcalina são o etileno glicol e o tereftalato de sódio, potássio ou o amônio.

Rosmaninho (2005) anuncia que o tereftalato obtido é solúvel em meio alcalino e que é necessário que a solução final seja acidificada após a hidrólise para que o ácido tereftálico precipite e possa ser removido por filtração. Com a utilização do hidróxido de amônio a 200°C obtêm-se o sal de diamônio com até 99% de pureza. A comparação da hidrólise do PET a sua reação com alcóóxido em meio alcoólico, mostra que a reação com alcóóxido é muito mais efetiva que a hidrólise em meio aquoso. A principal desvantagem da hidrólise alcalina é o fato dela necessitar de uma etapa extra de acidificação para a obtenção do ácido tereftálico.

2.3.2.3 Hidrólise Neutra

Ainda conforme Rosmaninho (2005), a hidrólise neutra consiste na utilização de água ou vapor de água para hidrolisar o PET. As reações ocorrem, correntemente, entre 200 e 300°C e entre 1 e 4 MPa, de forma que a razão molar entre PET/água pode variar de 1:2 a 1:12. O pH da mistura pós-reação será entre 3,5 e 4,0, por conta do ácido tereftálico e outros produtos intermediários que tendem a ser formados.

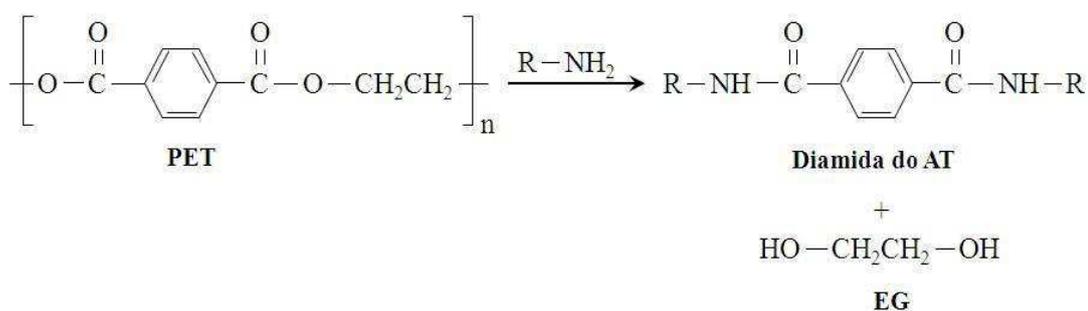
A principal vantagem da hidrólise neutra é o fato de não gerar substâncias corrosivas em excesso ou favorecer a formação de sais diversos, evitando assim que dejetos líquidos sejam gerados evitando a degradação do equipamento, sendo, neste sentido, ecologicamente mais vantajosa que as hidrólises ácida e alcalina. Porém, a hidrólise neutra, em geral, é menos eficiente, levando a formação de produtos com menor pureza, além do mais, exige condições de pressão e de temperaturas muito altas. Na hidrólise neutra pode-se utilizar catalisadores de transesterificação, como acetatos de metais alcalinos ou de zinco.

2.3.2.4 Aminólise

Entende-se como a aminólise, em conformidade com Rosmaninho (2005), o processo de cisão da ligação éster do PET, tendo como agente despolimerizante uma amina. Normalmente, são utilizadas aminas primárias, como metilamina, etilamina, etanolamina e a *n*-butilamina. As reações podem ser conduzidas a temperaturas de aproximadamente 200°C.

Na aminólise total do PET, obtemos como produto diamidas do ácido tereftálico, porém este processo não é muito utilizado comercialmente. No entanto, a aminólise parcial de fibras de PET pode ser utilizada para modificar algumas propriedades químicas e mecânicas desse material, degradando, preferencialmente, a parte amorfa do polímero de forma a aumentar sua cristalinidade (Rosmaninho, 2008).

Figura 10 - Mecanismo de reação da aminólise total do PET

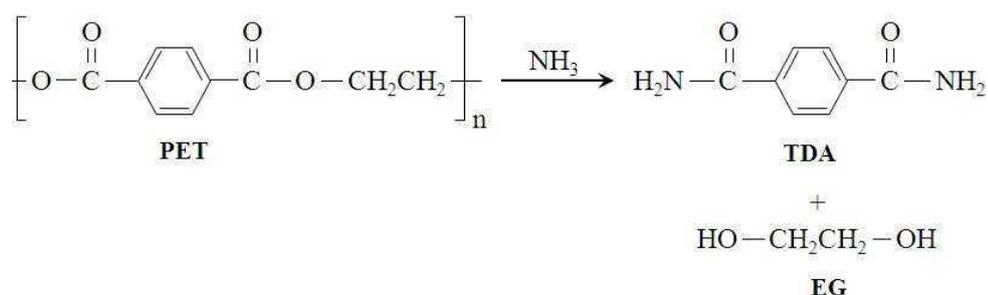


Fonte: Assis (2004)

2.3.2.5 Amonólise

De acordo com Bentes (2008), a amonólise é uma reação solvolítica do PET na qual o agente de despolimerização é a amônia concentrada, obtendo como produtos finais da reação o tereftal-di-amida (TDA) e EG.

Figura 11 - Mecanismo da reação de amonólise do PET.



Fonte: Bentes (2008)

Segundo Paszun e Spychaj (1997), a reação de amonólise, regurlamente, é conduzida a médias pressões de 2MPa e em temperaturas entre 120 e 180 °C, com um

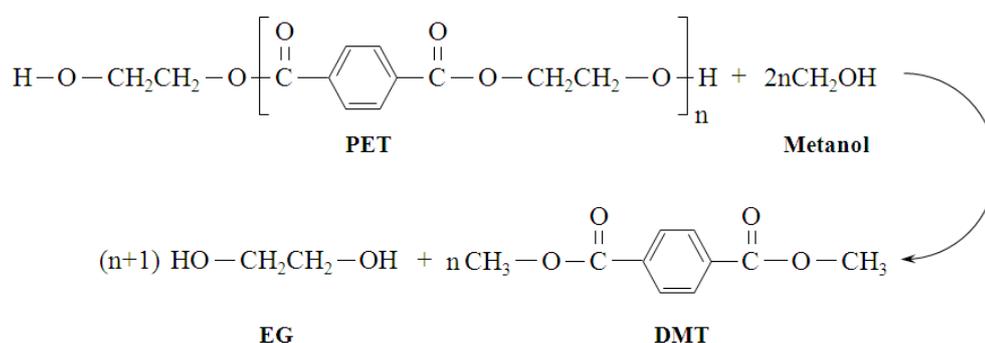
intervalo de tempo entre 1 e 7h de reação. Os produtos gerados são de alta pureza e podem alcançar 99 % e um rendimento maior que 90 %. Quando se utiliza a amônia em EG, tendo o acetato de zinco como catalisador e temperatura de 70 °C, é possível obter reações com rendimento superior a 85 %.

2.3.2.6 Metanólise

De acordo com Lorenzetti et al (2006) e Assis (2004), a metanólise é um processo onde ocorre a despolimerização do PET através da sólvolise, utilizando como agente despolimerizante o metanol e os produtos obtidos na metanólise total são o EG e DMT como mostrado na Figura 12.

PASZUN e SPYCHAJ (1997) relatam que no processo de metanólise, o melhor rendimento da reação obtido foi de 90 % massa de DMT e EG, tendo como subproduto remanescente o metil (hidroxietil) tereftalato (MHET) solúvel, que dependendo dos parâmetros da reação pode variar entre 11 e 22 %. Outros produtos secundários derivados do EG, como o bis (hidroxietil) tereftalato (BHET) são formados em maior quantidade (80 %) e em menor quantidade, são formados também outros oligômeros, de maneira que a mistura de resíduos formem um líquido oleoso que representa certo risco ao meio ambiente.

Figura 12 - Mecanismo de Reação de metanólise do PET



Fonte: Assis (2004)

2.4 Ácido tereftálico

Mano (2000) apud Thomaz (2012) conceitua o ácido tereftálico como um sólido cristalino com peso molecular igual a 166 g/mol que sublima acima de 300°C. Esse ácido é insolúvel em água, clorofórmio, álcool, éteres, ácido acético e outros. Sua solubilidade é evidenciada em alguns álcalis e é levemente irritante sobre a pele.

De acordo com Parshall (1992) Mancini (2001) e Bryant et al (1972), existem vários processos para a obtenção do ácido tereftálico, dentre eles estão o Mobil, o Amoco e o da Standard Oil.

2.4.1 Caracterização do ácido tereftálico

Segundo Mano (2000), a caracterização do ácido tereftálico, assim como o seu grau de pureza pode ser averiguada através da cromatografia em fase gasosa e espectroscopia na região do infravermelho.

2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Conforme Schmal (2011), a espectroscopia de absorção na região infravermelho se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental, normalmente, observado com espectro de absorção.

Para Leite (2008), a espectroscopia FTIR infravermelho com transformada de Fourier, é o método mais utilizado devido a sua alta sensibilidade e resolução, como a rapidez de registro, sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo. Esse método baseia-se na interferência da radiação entre dois feixes, resultando um interferograma que é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier.

2.5 Planejamento Fatorial e Análise de dados

Barros Neto (2001) afirma que é muito comum, quando necessita-se avaliar várias propriedades ao mesmo tempo, elas serem afetadas por um grande número de fatores experimentais, sendo assim, para evitar esse tipo de problema, a primeira etapa a ser seguida é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como, as respostas de interesse. Esses fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Por meio do objetivo do experimento, é possível optar pelo tipo de planejamento mais adequado. O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta desse sistema.

2.5.1 Planejamento fatorial 2^k

O planejamento 2^k , segundo Barros Neto (2001), é o mais simples, pois consiste no estudo dos fatores que possuem apenas dois níveis, exigindo a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios distintos, recebendo, por isso o nome de planejamento fatorial 2^k .

Para a realização desse tipo de planejamento, deve-se realizar e registrar as respostas obtidas nas quatro possíveis combinações dos níveis escolhidos.

No planejamento 2^k , costuma-se identificar os níveis superior e inferior com (+) e (-), esses sinais podem ser utilizados também para os níveis dos fatores qualitativos. (Barros Neto., 2001)

2.5.2 Análise da variância (ANOVA)

A análise da variância (*Analysis of Variance* - ANOVA) consiste em um método utilizado para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais, baseado na análise de variâncias amostrais, é utilizada para verificar se os efeitos das interações são significativos ou não. Para que os resultados estabelecidos por meio da análise de variância possam ser considerados confiáveis é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento. A análise de variância é o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo. É extremamente importante também a análise dos resíduos na avaliação da qualidade do ajuste do modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim (Barros Neto., 2001).

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3 ESTADO DA ARTE

Rosmaninho (2005) apresentou um estudo sobre o processo de hidrólise do PET, em meio ácido, básico e neutro, com o objetivo de utilizar esse material hidrolisado como base para materiais de importância tecnológica e maior valor agregado, mais especificamente, como uma resina de troca iônica. Esse estudo foi dividido em duas partes principais:

1. Uma etapa visa à produção de um material com propriedades adequadas ao uso como trocador de íons. Nesta etapa, os diferentes materiais produzidos foram caracterizados por intermédio do grau de hidrólise (perda de massa), presença de grupos ácidos (titulação), espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTG, DSC e TMA) e difração de raios X;

2. Na outra etapa foram realizados testes de medida de área superficial e testes de adsorção de diversos cátions, tais como, azul de metileno, cobre, cádmio, zinco, ferro e cromo. Os resultados destes testes mostraram que alguns produtos, principalmente, alguns provenientes das hidrólises ácidas, possuem capacidade de adsorver cátions. Embora tal capacidade seja inferior a das resinas de troca iônica comerciais, ela indica que tais materiais são promissores como ponto inicial para o desenvolvimento de resinas a base de PET reciclado, a um custo inferior às resinas comerciais.

Kathalewar e Dhopatkar et al (2013), publicaram um artigo que teve por objetivo reciclar o PET pós-consumo por meio do método da glicólise, e, incorporar o produto dessa reação em revestimentos. Como catalisador da reação foi utilizado o acetato de zinco. O produto monomérico foi purificado e caracterizado por alguns métodos como espectroscopia de RMN e difração de raio x.

O Neopentilglicol é uma ótima substância para despolimerização do PET para obtenção de produtos que agregam valor e qualidade aos revestimentos.

De Paula, Pacheco e Visconte (2012), obtiveram a resina alquídica mediante 2 etapas, por alcoólise e esterificação, nas quais ocorre a formação de resina. Após análises, foi possível observar que ao se utilizar 15% de PET pós-consumo, os resultados foram mais satisfatórios, uma vez que, o espectro de FTIR foi muito semelhante com o da resina comercial.

No trabalho escrito por Mahlmann e Rodriguez et al (2012), foram utilizadas duas técnicas para a despolimerização do PET, a glicólise e a hidrólise. Percebeu-se que a reciclagem do PET é uma alternativa viável para diminuir o impacto ambiental causado pela contaminação em lixões, pelos aterros sanitários ou rios, tendo em vista que, das técnicas

aplicadas, aquela que utiliza a glicólise do PET à pressão atmosférica, mostrou que é possível a obtenção de BHET, com altos rendimentos em tempos relativamente curtos, para o dietileno glicol. Na reação de hidrólise, verificou-se que é possível obter ácido tereftálico, apresentando forte dependência no tempo de reação (no mínimo de 6h para altos rendimentos) e da metodologia de purificação.

Na pesquisa realizada por Thomaz (2012), foram testadas as hidrólises ácida e básica do PET com o objetivo de obter o ácido tereftálico com a pureza necessária à sua reutilização na síntese de PET. Foram realizadas duas reações, uma hidrólise básica e uma ácida e dois planejamentos de experimentos visando à otimização da reação. Como resultados obteve-se a recuperação do AT, como desejado, com rendimento superior a 95%, na pureza necessária além de se conseguir modelar as influências das variáveis envolvidas no processo para estudos de otimização com base na aplicação de planejamento de experimentos.

No artigo publicado por Fonseca (2014), foram analisados alguns parâmetros que influenciam a reação de despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise alcalina, a fim de obter o ácido tereftálico. Os ensaios foram realizados à temperatura de 70 °C, variando a concentração da solução de hidróxido de sódio e o tempo de reação. Os melhores resultados foram obtidos para concentração de NaOH 10,82 mol .L⁻¹ e tempo de reação de 9h. Logo, foi possível comprovar a viabilidade do processo, uma vez que, as análises por infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear confirmaram a obtenção do AT em todas as reações realizadas.

No estudo escrito por Silva, Melo et al (2015), sugeriu-se um método para fabricação de esmalte sintético através da resina obtida com a despolimerização do PET. Esse processo ocorreu em duas etapas. Na primeira, ocorreu a obtenção da resina pelo método da alcoólise e em seguida, teve-se a elaboração do esmalte sintético que foi produzido em pequena escala.

Após algumas análises, percebeu-se que algumas propriedades da resina obtida são semelhantes às resinas comerciais, porém ainda são necessários alguns ajustes para que a mesma possa ser comercializada como diminuição do teor de sólidos e ajuste no índice de acidez.

CAPÍTULO 4

ESTADO DA TÉCNICA

4 ESTADO DA TÉCNICA

NA patente PI0402976-3, Rubera e Muniz (2015), revelaram um processo de reciclagem química, também conhecida como recuperação de resinas, que compreendeu a despolimerização dos polímeros, a recuperação e a purificação dos monômeros originais, podendo, com isso, ser novamente polimerizados para a fabricação de novas embalagens plásticas primárias, bem como de outros materiais. A invenção por eles proposta apresentou uma metodologia e sistema simples (utiliza apenas um balão volumétrico de duas bocas em uma chapa aquecedora e sistema de refluxo, rápidos (2h de reação), eficientes (85% de rendimento para garrafas PET incolores e verdes), sem necessidade de montar um sistema operacional complexo e específico para a manutenção da reação.

Na patente PI 0905054 (2009), apresenta-se um método para obtenção de resinas alquídicas, em que parte do anidrido ftálico foi substituído pelo PET pós-consumo na proporção 1-50%. O método de despolimerização utilizado foi a alcoólise onde as reações ocorreram em duas etapas. Primeiro por meio da utilização do catalisador octoato de Lítio e do PET pós-consumo. Foi possível diminuir o tempo de reação em 50%, para isso, foi utilizada a seguinte metodologia:

Realizou-se a alcoólise a qual o óleo vegetal reagiu com um poliálcool na presença de um catalisador, para assim, obter o di-e-monoglicerídeo. Em seguida, foi feita a esterificação, em que o meio reacional foi resfriado até 170-210 °C para que fossem adicionados os demais reagentes, seguinte a isso, é acrescentado o PET pós-consumo e a temperatura foi aumentada até 220-260 °C por 5-30 minutos. Após a fusão do PET, a temperatura é diminuída, e, então, acrescentou-se o anidrido ftálico e o xileno, após 1 hora da esterificação realizou-se a análise de índice de acidez.

Na patente PI0403740-5 (2006), Jermolovicius e Castro realizam a despolimerização de poli (tereftalato) de etileno com o objetivo de promover a reciclagem química do PET pós-consumo. Descreve, ainda, o equipamento necessário para a sua execução. Tal processo está baseado em reação de hidrólise, a qual ocasiona a ruptura das ligações éster formada entre os precursores do polímero (ácido tereftálico e etileno glicol) quando de sua polimerização. O objetivo é recuperar, a partir de sucata de PET e de PET pós-consumo, o ácido tereftálico e o etileno glicol. A vantagem da presente patente são as condições de trabalho em pressões de baixa a moderada, em temperaturas de 215 a 450°C, que permitem atingir o nível energético necessário para a desejada hidrólise do PET, e, simultaneamente, promover a separação e purificação do ácido tereftálico e etileno glicol e/ou outro glicol presente na formulação do

PET formados nessa reação de hidrólise. O produto obtido nessa reciclagem é o ácido tereftálico e o etileno glicol, que dessa forma fecha o ciclo de vida do PET fazendo-o retornar às suas matérias primas, evitando seu acúmulo na biosfera do planeta.

A metodologia apresenta as principais etapas: I) alimentação simultânea de flocos de PET ou de grânulos e agente de despolimerização constituído por água, soda cáustica, carbonato de sódio ou outro álcali adequado, ou mesmo, uma mistura destes agentes individuais; II) fusão PET e mistura destes materiais; III) mistura do agente carregador tal como azoto gasoso, gás carbônico ou de outro gás como vapor de água; IV) separação dos materiais em suspensão na corrente rastejante do material fundido, que é devolvido para o ponto de alimentação, com o descarte parcial deste material derretido; V) separação do ácido tereftálico e etileno glicol em solução.

Na nova patente proposta trabalha-se com uma temperatura inferior e fixa (100 °C), não necessita de um controle da pressão, além de utilizar um sistema simples (balão volumétrico de duas bocas em uma chapa aquecedora), com apenas um conector de refluxo para resfriar o processo durante a reação e evitar perdas por volatilização dos reagentes. Outro fator interessante nesta nova patente, é a utilização do tensoativo CTAB como catalisador, reduzindo meu tempo de 6h para 2h.

Na patente PI0400074-9 (2005), Ruvolo descreveu um processo químico de regeneração do ácido tereftálico a partir da reação de despolimerização do PET reciclado via hidrólise alcalina em meio de etileno glicol puro que, de acordo com as suas características gerais, possui como princípio básico a formação de um processo próprio e específico para obtenção de ácido tereftálico diretamente a partir da reação de hidrólise alcalina do poli (tereftalato de etileno) em meio etileno glicol puro, à pressão atmosférica, nas temperaturas máximas atingidas por cada mistura. Nesta patente utiliza-se apenas hidrólise alcalina, sem utilização de tensoativo. Como comprovado nesta nova patente, que também foi realizada com hidrólise alcalina, a adição do tensoativo CTAB reduz o tempo reacional de 6h para 2h.

Na patente US 006686399 , Kawamura et al (2006) desenvolveram um método para obtenção da resina alquídica proveniente da reciclagem química do PET, que substitui parte do anidrido ftálico e etileno glicol por PET pós-consumo. A resina obtida possui as mesmas características e propriedades que as resinas comerciais. Para a formação da resina foi adicionado o pentaeritritol e o etileno glicol, aqueceu-se até 140 °C até que o pentaeritritol se fundisse por completo, em seguida, acrescentou-se o catalisador e o Pet pós-consumo. O sistema foi aquecido por uma hora a 230 °C para que, houvesse a reciclagem química do Pet,

logo após, a temperatura foi diminuída para 180 °C e acrescentou-se o ácido graxo de óleo de soja, o anidrido ftálico e o xileno para refluxo, depois o sistema foi aquecido para 240 °C durante 3 horas, em seguida a resina foi diluída com aguarrás.

A patente EP1437377, escrita por Nakashima et al (2004), apresentou-se um método para reciclagem de garrafas PET compreendendo 18 etapas, incluindo despolimerização, polimerização, policondensação e repolimerização. Foi apresentado um método para a obtenção de um polímero de resina de garrafa PET a partir de resíduos contendo PET como o componente principal. Os pedaços de PET foram dissolvidos em éster tereftalato de dimetileno (DMT) e, por meio de reações químicas do DMT recuperado, obtém o ácido tereftálico (AT). Contudo, essa metodologia requer 18 etapas, o que aumenta o tempo de operação quando comparado com a nova patente proposta que necessita apenas de 4 etapas [I) mistura de PET/NaOH/CTAB em aquecimento e agitação; II) precipitação do AT com H₂SO₄; III) resfriamento e IV) secagem] para obtenção do AT.

Outro fator é que quanto maior o número de etapas em um processo químico, maior a probabilidade de perdas do produto (rendimento). Assim, a nova patente proposta mostra-se mais eficiente com relação ao custo/benefício, por apresentar um número menor de etapas e um sistema de operação simples (utiliza apenas um balão volumétrico de duas bocas em uma chapa aquecedora e sistema de refluxo) e rápido (2h de reação), com um rendimento de 85% para garrafas PET incolores e verdes. Desta forma, a modalidade da invenção descrita neste documento apresenta vantagens consideráveis frente ao estado da técnica.

Na patente 6534624, Ito e Kawamura (2003), descreveram um processo para a obtenção de resinas alquídicas com um tempo reduzido, através da despolimerização e esterificação de resinas de poliéster. Nesse processo adicionou-se ao reator o etileno glicol, o pentaeritritol, o ácido graxo de óleo soja, óleo de soja, e o anidrido ftálico. Aqueceu-se o meio até atingir uma temperatura igual a 140°C, em seguida foram adicionados os catalisadores que são compostos de Lítio e o acetato de zinco, logo após, colocou-se o PET, e, na sequência, aqueceu-se o sistema até 240°C.

Na patente US 3951886, Miyake, Makimura e Tsuchida (1976), desenvolveram um método para obtenção de resinas de poliéster, que incluiu uma resina de poliéster saturada, uma resina alquídica e uma resina de poliéster instaurada. O poliéster reciclado reagiu com os polióis ou ácidos policarboxílicos originando novos poliésteres.

A obtenção das resinas se deram da seguinte forma: no reator adicionou-se o Neopentilglicol, o PET e o catalisador na proporção de 0,01 a 0,10% (da massa de poliéster pós-consumo). Essa mistura é aquecida sob nitrogênio a 210°C durante 30 min é mantida à

temperatura estável durante 1h30min. Em seguida, adicionou-se o ácido sebáceo, a mistura ficou a 220°C durante 30 minutos, logo após esse tempo, aqueceu-se durante meia hora a uma temperatura de 250°C. Sequentemente, diminui-se a pressão para 1mmHg e aqueceu-se por 30 minutos a uma temperatura de 280°C, logo após o sistema foi resfriado formando-se a resina poliéster.

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA

5 METODOLOGIA

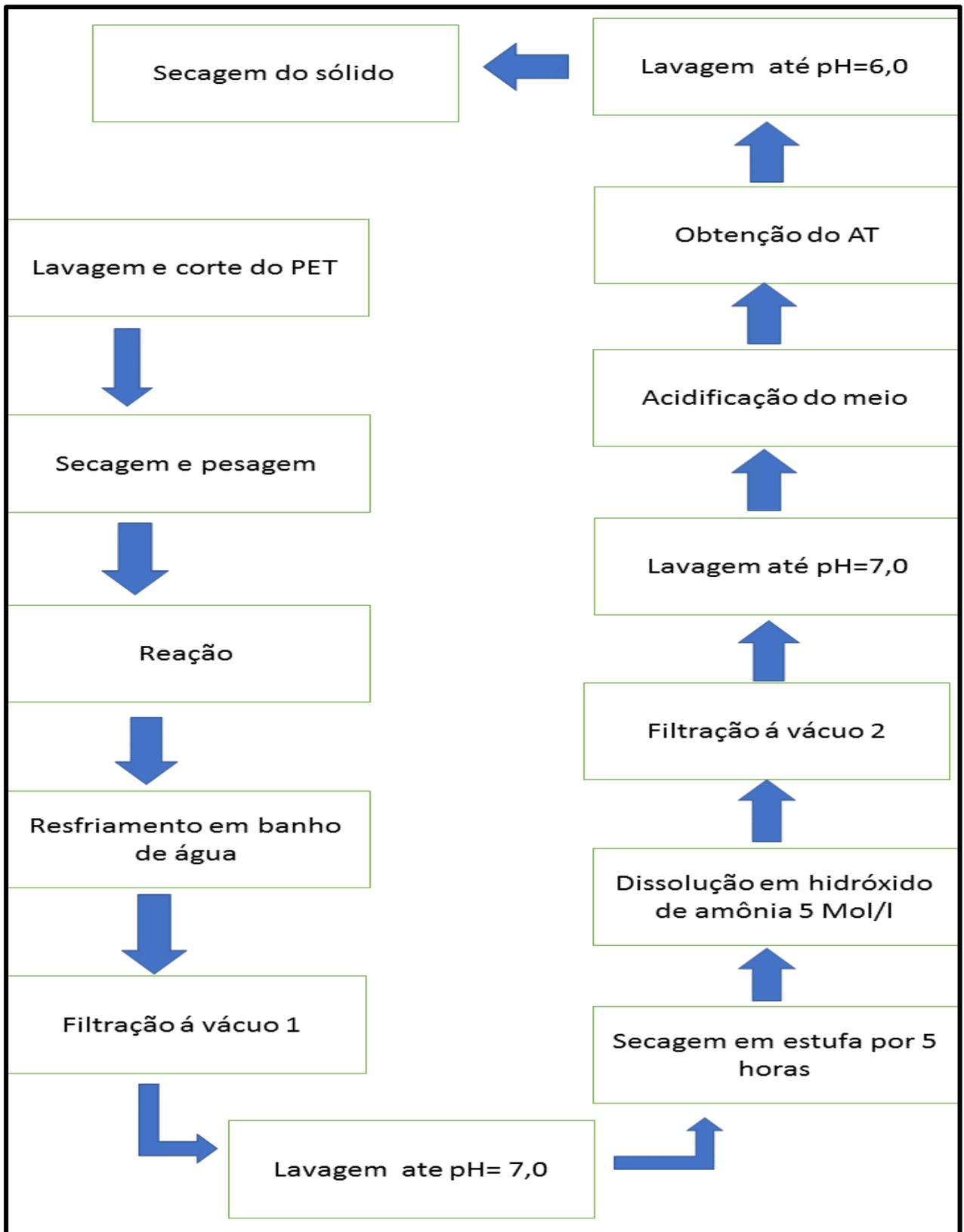
Os procedimentos experimentais, para as realizações dos ensaios de remoção, foram desenvolvidos no Laboratório Integrado de Engenharia e Processos (LIEP) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

5.1 Materiais e Reagentes

- Erlenmeyer 100ml
- Agitador magnético
- Bécher 1 litro
- Bomba á vácuo
- Termômetro a laser
- Chapa aquecedora
- Tesoura
- Kitassato
- Funil de com placa de vidro
- Fita de pH
- Proveta
- Ácido sulfúrico em diferentes concentrações
- PET transparente
- Água destilada
- Hidróxido de amônia 5 mol/L
- Óleo de soja

A figura 13, mostra o fluxograma das etapas de despolimerização do PET e em seguida, as etapas são descritas.

Figura 13- Fluxograma de despolimerização do PET



Fonte: a Autora

Utilizou-se cinco garrafas PET transparentes, provenientes de refrigerante, retirou-se os rótulos das garrafas e as mesmas foram lavadas com água destilada e detergente, em seguida, descartou-se os fundos e os bicos das garrafas e cortou-se com tesoura em tamanhos aproximadamente 2mm, logo após, secou-se em estufa a temperatura de 74^oC. Pesou-se aproximadamente 2,00 g de PET moído e adicionou-se a uma solução de 50 ml de ácido sulfúrico (variando-se sua concentração) agitado com barra magnética lisa do tipo peixinho, medindo 5x3 mm e banho de óleo de soja como mostra a Figura 14.

Figura 14 - PET cortado e início da reação de despolimerização.



Fonte: a autora

Retirou-se o balão do banho de óleo e colocou-se em banho de água a temperatura ambiente, como é mostrado na Figura 15(a), em seguida, após o resfriamento separou-se a fase líquida da fase sólida por meio da filtração a vácuo, mostrado na figura 15(b). Para isso, utilizou-se um frasco de kitassato acoplado a um funil de placa de vidro sintetizada com abertura de 4 μ m.

Figura 15 - Resfriamento da reação e processo de filtração á vácuo.



Fonte: a Autora

Após a filtração, lavou-se o material retido no funil (ácido tereftálico + PET) com água destilada até $\text{pH} = 7,0$ com isso, retirou-se os resquícios de ácido sulfúrico, secou-se o sólido lavado, durante 24 horas a temperatura ambiente sob a bancada, e em seguida na estufa durante 5 horas a 74°C . A fase líquida foi reservada para a recuperação do etileno glicol, enquanto isso, dissolveu-se o sólido em 120 mL de hidróxido de amônia 5 mol/L, até $\text{pH} = 11$, logo após, filtrou-se a mistura.

Figura 16 - Lavagem para retirada do ácido sulfúrico



Fonte: a autora

Lavou-se o sólido retido com 50 mL de água destilada até $\text{pH} = 7,0$, em seguida, secou-se o sólido a temperatura ambiente e pesou-se.

Acidificou-se a fase líquida da purificação com ácido sulfúrico 5 mol/L, dessa forma obteve-se o AT purificado (Figura 17), para isso, adicionou-se aproximadamente 25 mL de ácido sulfúrico até $\text{pH} = 1,0$.

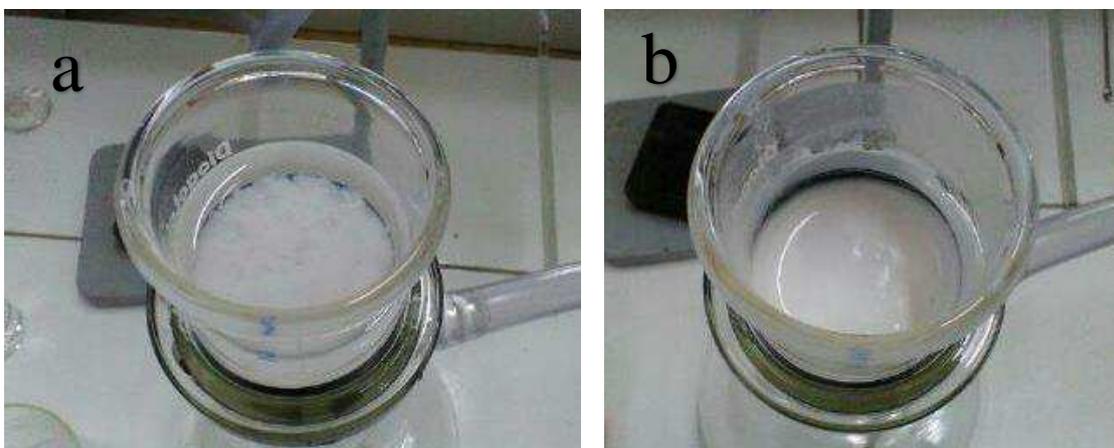
Figura 27 - Obtenção do Ácido Tereftálico purificado



Fonte: a autora

Lavou-se o meio filtrado e o sólido com água destilada até pH = 6,0 como é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Lavagem do AT e AT após a lavagem



Fonte: a autora

Em seguida, secou-se o sólido a temperatura ambiente e em seguida em estufa, logo após, separou-se o sólido obtido (figura 19) e calculou-se o rendimento e realizou-se a caracterização por infravermelho. A caracterização foi realizada no Laboratório de Avaliação e desenvolvimento de biomateriais do Nordeste (CERTBIO), localizado na Universidade Federal de Campina Grande, o equipamento utilizado foi um PerkinElmer Spectrum 400.

Figura 19 - Ácido Tereftálico purificado



Fonte: a autora

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

6 RESULTADOS

Foram realizados ensaios seguindo um planejamento experimental fatorial 2^2 com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). As Tabelas 2 e 3 apresentam a matriz das variáveis de estudo utilizadas no planejamento fatorial e os níveis reais para cada variável do sistema de despolimerização do PET.

Tabela 2- Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	
	Concentração	Temperatura
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: a autora

Tabela 3- Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis	Valores
Concentração do ácido (mol/L)	(-1)	7,5 mol/L
	(0)	10,75 mol/L
	(+1)	14 mol/L
Temperatura da despolimerização	(-1)	90 ⁰ C
	(0)	127 ⁰ C
	(+1)	165 ⁰ C

Fonte: a Autora

Os fatores adotados foram: concentração do ácido e temperatura da reação. Como mostra a Tabela 3, para o fator concentração, foram usados os níveis 7,5 e 14 M codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o fator temperatura, foram usados níveis 90 e 165 C, codificados nos níveis baixo (-) e alto (+), respectivamente. O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Portanto, para o fator concentração, o ponto central adotado foi 10,75M. Para o fator temperatura, o ponto central usado foi 127,5 C, que são codificados como 0 (zero).

A Análise de Variância é o procedimento utilizado para averiguar se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança. Desta forma, a ideia foi realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). O procedimento é utilizado para saber se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança.

Foi aplicado o teste p para comparar as médias. Se o valor de $p \leq 0,05$, as médias dos fatores ou interação são diferentes. Se o valor de $p > 0,05$ não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta. A Tabela 3 mostra a saída do *software Minitab* para Anova (Análise de Variância) para o experimento com um único fator.

Analisando a tabela de análise de variância percebe-se que o único fator que influenciou na saída de resposta foi o fator concentração, a interação de fatores não influencia tão efetivamente na nossa superfície de resposta.

Tabela 4-Análise de variância para 2 fatores

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	0,988253	0,247063	58,60	0,017
Linear	2	0,576008	0,288004	68,31	0,014
Concentração	1	0,574564	0,574564	136,27	0,007
Temperatura	1	0,001444	0,001444	0,34	0,618
Interações de 2 fatores	1	0,001764	0,001764	0,42	0,584
Concentração*Temperatura	1	0,001764	0,001764	0,42	0,584
Curvatura	1	0,410481	0,410481	97,35	0,010
Erro	2	0,008433	0,004216		
Total	6	0,996685			

Legenda:

G.L = grau de liberdade;

S.Q = soma quadrática;

Q.M.A = quadrado médio ajustado.

Fonte: a Autora

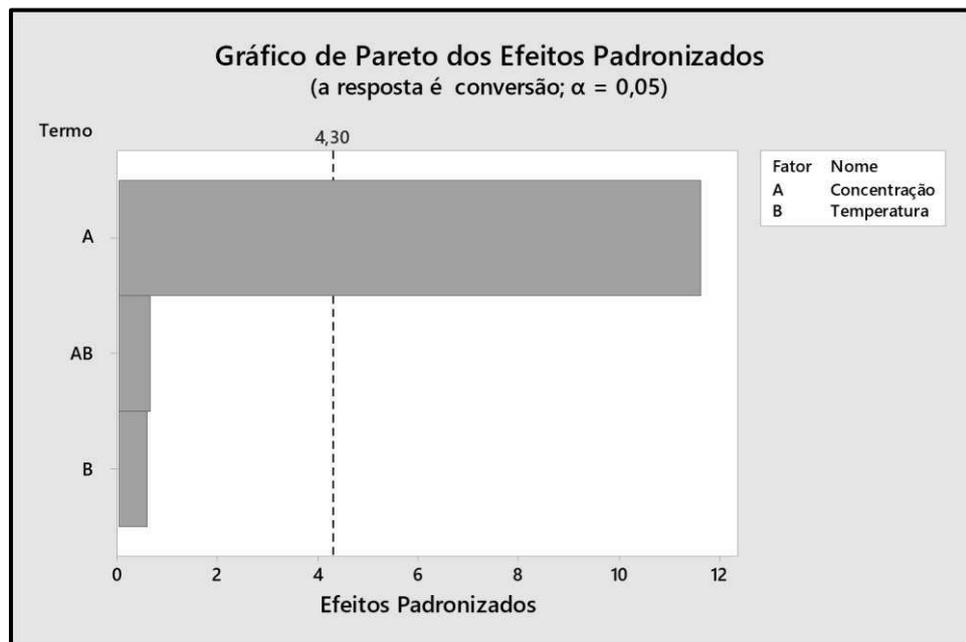
A partir da ANOVA pode-se obter o modelo quadrático para os ensaios que está expresso na Equação 1:

Equação 1- Modelo quadrático

$$\text{conversão} = 0,6090 + 0,3790 \text{ Concentração} - 0,0190 \text{ Temperatura} + 0,0210 \text{ Concentração*Temperatura} - 0,4893 \text{ Pt Ct}$$

Na Figura 20, é apresentado o gráfico de Pareto para a análise dos dados do processo de despolimerização utilizando a hidrólise ácida, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores, destacando a influência do fator A.

Figura 20- Gráfico de Pareto para ensaios de despolimerização do PET via hidrólise ácida



Fonte: a Autora

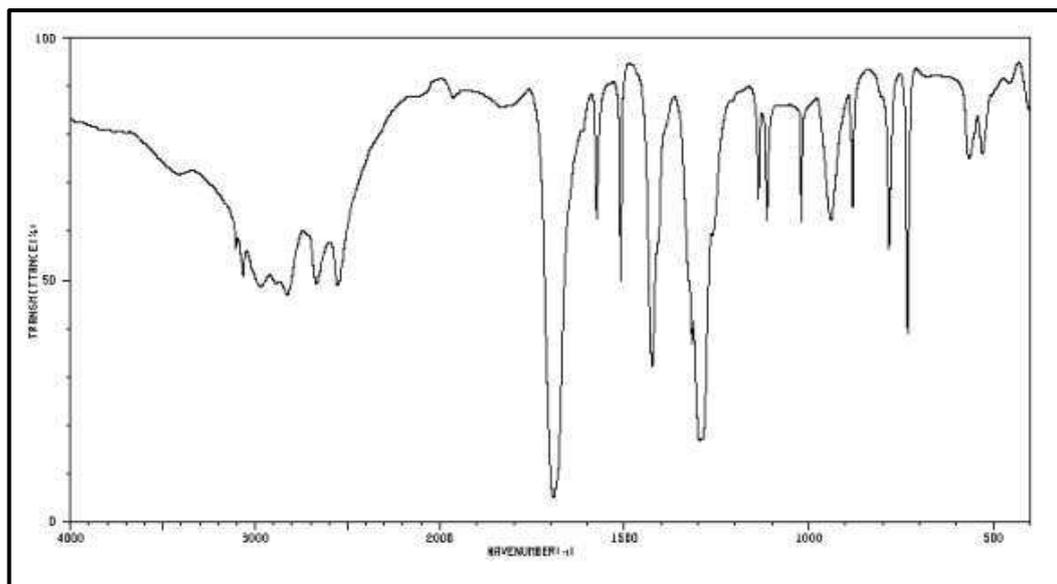
Tabela 5-Tabela de Rendimento dos ensaios

Ensaio	Tempo de reação (horas)	de Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	20	7,50	90,0	29,1
2	3	14,00	90,0	98,62
3	7	7,50	165,0	18,69
4	0,5	14,00	165,0	99,80
5	4	10,75	127,5	18,78
6	4,55	10,75	127,5	10,73
7	4	10,75	127,5	6.18

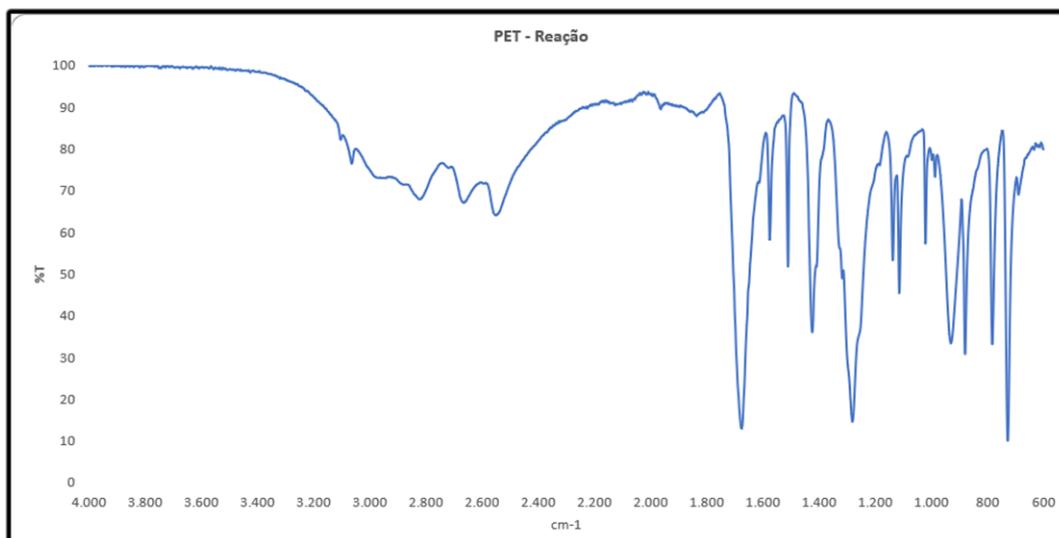
Fonte: a Autora

Como se pode observar na Tabela 5, os ensaios que apresentaram melhores rendimentos foram os 2 e 4, isso pode ser associado a concentração máxima que foi utilizada. Logo, percebemos que a concentração é o fator que mais influência para a despolimerização via hidrólise ácida do PET, podemos observar também, que quanto maior foi a concentração e a temperatura do meio, menor foi o tempo de despolimerização, sendo evidenciado no ensaio 4.

Os ensaios que apresentaram um menor rendimento foram aqueles onde a temperatura e a concentração foram menores. Os ensaios 3, 6 e 7 apresentaram muito PET nas paredes do Erlenmeyer, o que contribuiu para o baixo rendimento, uma vez que, essa massa de PET não reagiu.

Figura 31 - Espectro FTIR do ácido Tereftálico comercial

Fonte: Scifinder et al 2012

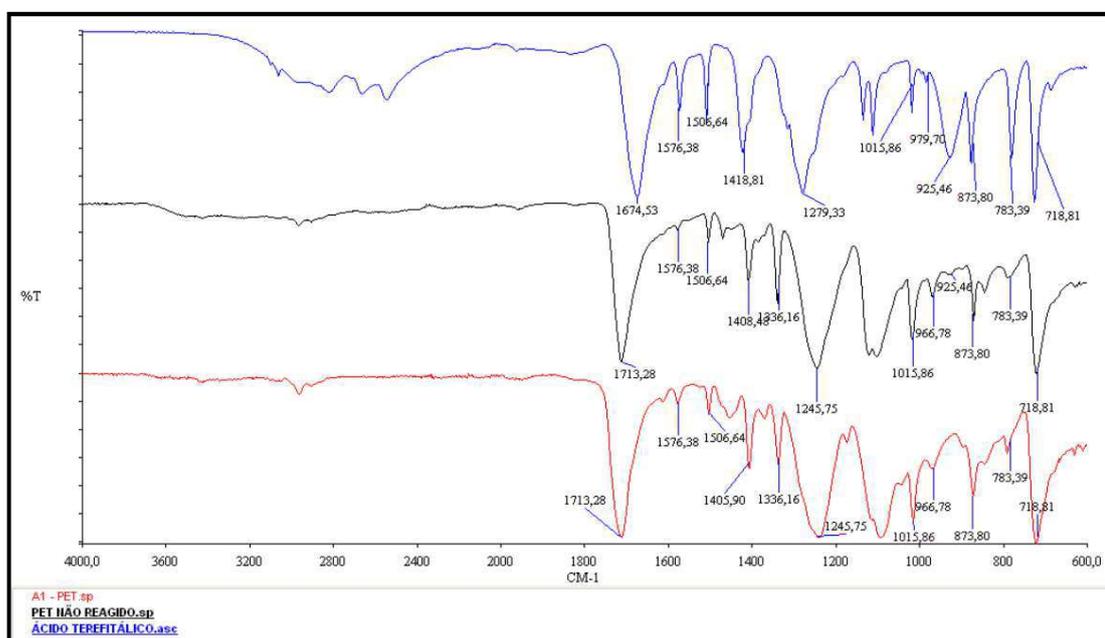
Figura 42 - Espectro FTIR do ácido Tereftálico obtido através da reação de despolimerização

Fonte: a Autora

Analisando as Figuras 21 e 22, pode-se perceber que existem muitas semelhanças entre elas, estando as bandas em regiões muito próximas, como a banda referente a ligação C=O da carbonila, que é uma banda característica do ácido tereftálico e encontra-se em 1674 cm^{-1} . As bandas entre 2400 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da hidroxila ligada a carbonila do ácido, comprovando assim, que o sólido obtido na Figura 22 realmente é o ácido tereftálico.

Analisando os espectros (Fig.23) referentes ao PET pós-consumo e ao ácido Tereftálico obtido durante a reação, pode-se perceber algumas diferenças, como o deslocamento da banda referente a C=O da carbonila de 1713 cm^{-1} (no PET pós-consumo), para $1674,53\text{ cm}^{-1}$ (para o AT), desaparecimento da banda 1336 cm^{-1} (presente no PET pós-consumo). Pode-se notar também que para o AT, houve o surgimento de bandas entre 2400 e 3300 cm^{-1} , que são referentes ao grupo hidroxila presente no ácido tereftálico.

Figura 53: Espectros referentes ao PET pós-consumo, massa de PET não convertida e ácido tereftálico obtido.



Fonte: a autora.

É possível notar também, a degradação de bandas entre 2800 e 3200 que se mostravam presentes no espectro para o PET, e o estreitamento da banda 1713 que é responsável pela vibração do anel aromático.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

O melhor rendimento da despolimerização do PET foi obtido para concentração ácida 14 M, a uma temperatura de 165 °C, com um tempo de reação de 30 minutos, alcançando um rendimento de 99,8 %.

A concentração foi a variável de maior influencia nos experimentos realizados. No entanto, para melhor entendimento desse efeito, poderá ser melhor avaliado com a verificação do variável tempo, que neste caso, foi considerada livre.

A partir dos ensaios realizados, da análise de infravermelho pela técnica de FTIR, verificou-se que a partir do desaparecimento das bandas de carbonila e do surgimento das bandas do grupo hidroxila, pode-se inferência que houve a despolimerização do PET.

Para melhor confirmação da formação do ácido tereftálico, se faz necessário a realização de outras análises tais como TGA, DSC, análise elementar, HPLC, espectro de massa, RMN 12C e 1H.

REFERÊNCIAS

ABNT, NBR ISO 9000. **Sistemas de gestão da qualidade – Fundamentos e vocabulário**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de normas Técnicas, 2000.

ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET, 2016.

ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET, 2018.

ASSIS, R.; Adesivos poliuretanos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, S. L.; BRUNS E. ROY. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, São Paulo: UNICAMP, 2001.

BENTES, V. L. I.; **Hidrólise básica de resíduos poliméricos de PET pós consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2008.

BORGES, A. **Gazeta Mercantil**. 24 de março, 1999. , p.C-6

BRYANT, H. S.; DUVA, C. A.; MACMAKIN, L.E. **Mobil's Process for TPA**. *Chemical Engineering Progress*, v.7, n.9, 1972. p. 69-75.

CANEVAVOLO, JR., S V. **Ciência dos polímeros**. 1.ed. São Paulo: Artleber Editora, 2002.

CEMPRE - **Compromisso empresarial para reciclagem**. Fichas técnicas, 2011.

CORRÊA, L. C. **Alternativa para o plástico: Reciclagem energética**. *Revista Brasileira de gestão e engenharia*, ISSN 2237-1664. N. VI,.. Jul-Dez, 2012. p. 49-60.

CUZZIOL, V.P.; DIAS, J.L. **Sustentabilidade e Inovação em Bens de Consumo**. In KRUGLIANSKAS, I.; CUZZIOL, V.P. (org.). *Gestão estratégica da sustentabilidade: experiências brasileiras*. 1. ed, cap. 8. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

DE PAOLI, M. A.; **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão online, 2008.

DULLIUS, J.; RUECKER, C.; OLIVEIRA, V.; LIGABUE, R. **Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis**; *Progresss in organic coatings*, v.57, Issul 2, 2006. p.123-127.

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J.; **Em Plastics recycling: Products and process**, R. J.; Ed. Oxford University press: New York, 1992.

FARHAN, A; **Transformação: conhecer as resinas é fundamental**. 2016. Disponível em: plastico.com.br, acesso em set. 2018.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes**. ABRAFATI, v.1e2, 1993.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, M. B.; VINHAS, G. M. **Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura**. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, 2014.

FORMIGONI, A. **Reciclagem de PET no Brasil**. Dissertação (Mestrado em físico-química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FRANCHETTI, Maria; MARCONATO, J. C. **A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem**. Química Nova na Escola, nº.18, Novembro, 2003. p 1-2.

GARCIA, E. E. C. **Você Conhece o Lado Químico do PET?** Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, v. 9, n. 4, 2007. p. 1-3.

GUOXI XI; MAIXI LU; CHEN SUN. **Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis (2-hydroxyethyl terephthalate)**; Polymer Degradation and Stability, v. 87, 2005. p. 117-20.

ITO, K.; Kawamura, C. **Process for producing alkyd resins**. United States Patent Application, n.6534624, 2003.

ITO, K.; Kawamura, C. **Process for producing alkyd resins**. United States Patent Application, n.20020137878, 2002.

JERMOLOVICIUS, A. L.; CASTRO, R. E. **Processo para reciclagem química de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo e equipamento para realizar reciclagem química de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo**. States Patent Application, n.0403740-5, 2006.

KATHALEWAR, M.; DHOPATKAR, N.; PACHARANE, B.; SABNIS, A.; RAUT, P.; BHAVE, V. **Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings**. Progress in Organic Coatings, v. 76., 2012. p.147-156

LEITE, J. G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

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

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

MANO, E. B.; DIAS, M. L; OLIVEIRA, C. M. F. **Química Experimental de Polímeros**. 1. Ed. Editora Edgard Blucher, 2004.

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

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**, 13. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

MIYAKE, H.; MAKIMURA, O.; TSUCHIDA, T. (To Toyo Boseki Kabushiki Kaisha, Osaka, Japan), US patente 3951886, German patente 2413717. April, 1976.

NAKASHIMA. M.; SATO.K.; MIYAMOTO. M; MORI.T. **Dimethyl terephthalate compoision and process for producing the same**. United States Patent Application, 2004.

ODIAN, G. **“Principles of Polymerization”**, 4 Ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.

DE PAULA, C.V.; PACHECO, V.A.B.E.; VISCONTE, Y.L.L. **Síntese e caracterização de resinas alquídicas a base de óleo de soja e PET pós-consumo**. Sociedade Brasileira de Química.

PARSHALL, G. **Homogeneous Catalysis**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1992.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. **Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate)**., Industrial an.Engineering Chemistry Research. Vol.36, 1997. p. 1373-1383.

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

ROSMANINHO, M. G. **Transformando dejetos de PET em materiais de importância tecnológica**. Belo Horizonte, MG, 2005.

ROSU, R.F., SHANKS, R. A., BHATTACHARYA, S. N. **Synthesis and Characterization of Branched Poly (ethylene terephthalate)**, Polymer International, v.42, 1999. p. 267-275.

RUVOLO, R. A. & CURTI, P. S. **Polímeros**.- Cienc. Tecnol, 16, (4), 2006. p.276-28

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1.ed. Rio De Janeiro: Synergia, , 2011. p. 257-258.

SCIFINDER – www.cas.org/products/scifinder

SILVA, P. F; MELO, I.P.C.; PAULA, P.; MENDONÇA, L.V.; LIMA. F.F. **Elaboração de Esmalte sintético a partir de resina produzida com garrafa PET**. 9ºEntec. Universidade de Uberaba, 2015.

SPINACÉ, M.; DE PAOLI. **A Tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química nova, vol.28, no 1,65-72, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. vol. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

THOMAZ, C. S. **Avaliação de metodologia de obtenção do ácido terftálico via reciclagem Química do PET**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

YOSHIOKA, T.; MOTOKI, T.; OKUWAKI, A. **Kinetics of hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model**. Industrial & Enginnering Chemistry Research, v. 40, 2001. p. 75-79

ZENIN, M.; MANCINI, S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais Tecnologia**. São Carlos: EdUFSCar, 2004.