



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDRÓLISE BÁSICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE
PET PÓS-CONSUMO E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA
DOS MONÔMEROS DE PARTIDA**

VERA LÚCIA IMBIRIBA BENTES

MANAUS-AM
Outubro/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VERA LÚCIA IMBIRIBA BENTES

HIDRÓLISE BÁSICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE PET
PÓS-CONSUMO E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS
MONÔMEROS DE PARTIDA

Dissertação apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Química Ambiental.

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

MANAUS-AM
Outubro/2008

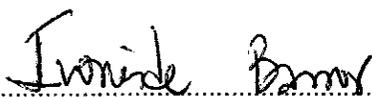
VERA LÚCIA IMBIRIBA BENTES

**“Hidrólise Básica de Resíduos Poliméricos de PET Pós-consumo e
Degradação Catalítica dos Monômeros de Partida”**

BANCA EXAMINADORA



.....
Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Orientador
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



.....
Profª. Drª. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Membro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



.....
Profª. Drª. Ana Mena Barreto Bastos – Membro
Centro Federal de Educação Tecnológica - CEFET-AM

Manaus-AM., 18 de novembro de 2008

Aos meus pais, **Geminiano Matos e Ana Imbiriba**, pelo imenso amor e pelas orações que sempre acalentaram meu coração.

Ao meu querido esposo **Gleyvan Bentes**,
pelo constante apoio e dedicação.

A toda minha **grande família e amigos** que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

- À Deus por sua infinita bondade, sempre colocando pessoas maravilhosas na minha caminhada.
- À CAPES, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.
- A Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade de realizar este trabalho e auxílio financeiro para a divulgação do mesmo.
- Ao Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pela orientação, por todo aprendizado adquirido, pela amizade e pelos constantes incentivos para o desenvolvimento deste trabalho, principalmente pelas palavras otimistas nos momentos de desespero, pelos quais todos nós (alunos) passamos e que ele serenamente me dizia, “*calma menina, no final dá tudo certo*”.
- Ao Prof. Dr. José Domingos Fabris, Líder do Grupo Mosbauer do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), por ter cedido os catalisadores utilizados na Reação de Fenton.
- Aos alunos do grupo Mosbauer da UFMG, por toda ajuda nas realizações das análises e por estarem sempre dispostos a colaborar com meu trabalho, principalmente Fabiano Magalhães, Marcelo, Márcio Rosmaninho, Vitor Pigoretti e aos outros colegas Diana, Ana Rosa, Mary e Fernanda que me acolheram com muito carinho e alegria.
- Ao Prof. Dr. Antônio Flavio Alcântara, do Departamento de Química da UFMG, por ter cedido amostra padrão do etileno glicol, mostrando-se sempre disposto a ajudar.
- À maravilhosa família, Prof. Ricardo Sousa, Kátia Sousa e Rafael Sousa pela acolhida, carinho, passeios e muita comida, durante minha estadia em Belo Horizonte/MG.
- À direção do CEFET-AM, por ter cedido espaço no laboratório para a realização de testes de solubilidade, em especial a Profa. Dra. Ana Mena Barreto que sempre esteve presente e disposta a colaborar e que despertou em mim o interesse pela Química, no curso técnico, em 1999.
- Ao Prof. Dr. Spartacus Astolfi, grande homem, em todos os sentidos, que sempre manteve as portas dos laboratórios abertas para que eu pudesse realizar meus ensaios

e utilizar o aparelho espectrofotômetro e ao Prof. Edmar Andrade que sempre permitiu que eu ocupasse um espaçozinho em seu laboratório.

- Ao gerente e à química Francimary da Empresa Alplas que cederam o moinho de quatro facas para triturar as amostras de PET pós-consumo.
- À minha amiga e irmã Nedi, que em todos os momentos mostrou-se disposta a me ajudar: nos ensaios realizados no Laboratório de DNA, nos momentos de alegria e de tristeza, apoiando-me incondicionalmente e sempre acreditando no meu trabalho.
- À técnica Carmem Moura do Centro de Apoio Multidisciplinar da UFAM, pelas análises de espectroscopia no IV.
- À técnica Maria Edilene Guedes do laboratório B6, pelo auxílio na realização dos ensaios de despolimerização.
- Aos Profs. Drs. Afonso Souza e Jeferson Silva, por cederem espaço físico e estufa do laboratório B8.
- Ao Prof. Dr. Raimundo Passos, pela amostra padrão de etileno glicol.
- À Profa. Dra. Maria Lucia Pinheiro, pelas referências bibliográficas disponibilizadas e sugestões
- A todos os colegas da Pós Graduação, em especial à Dominique, Radamés, Eliana, Darling, Fátima, Junior, Lívia, e Cleuton, por todos os momentos descontraídos e desesperadores que passamos juntos.
- Aos meus maravilhosos pais, irmãos, sobrinhos, cunhados que sempre me proporcionaram momentos familiares únicos e inesquecíveis de realizações pessoais e profissionais.
- Aos meus sogros Osmar Bentes e Graça Bentes, que me receberam com amor de pai e mãe, sempre me apoiando, rezando e comemorando minhas vitórias.
- Ao meu amado esposo Gleyvan Bentes, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e participando das minhas realizações desde a época de namoro.
- A todos os amigos, que sempre me apoiaram e torceram por mim.
- A todos que colaboraram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

“Quanto ao futuro apenas
a incerteza é certa.”

(António Fidalgo)

“Busque agir para o bem, enquanto você dispõe de tempo.
É perigoso guardar uma cabeça cheia de sonhos,
com as mãos e o coração desocupados.”

(Roberto Shinyashiki)

RESUMO

O crescente uso e aplicação de materiais plásticos tem elevado os índices de resíduos desses materiais nos lixões das grandes cidades, principalmente, o poli(tereftalato de etileno) (PET). Dentre as técnicas de reciclagem propostas para minimizar o acúmulo desses resíduos poliméricos, a reciclagem química, tem despertado maior interesse por parte da comunidade científica, uma vez que se podem obter produtos de elevado valor agregado, que podem ser utilizados em novos processos industriais. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivos, investigar a solubilidade do PET pós-consumo em diferentes agentes químicos, promover a despolimerização química do PET via hidrólise básica e realizar estudo preliminar da degradação dos monômeros pós-hidrólise através de reação de Fenton heterogênea utilizando catalisadores de magnetitas pura e dopadas com Co e Mn, como fonte de Fe^{2+} em presença de H_2O_2 , tendo como molécula de referência para o estudo, o corante azul de metileno (MB). A reação de hidrólise foi conduzida em sistema de refluxo sob temperatura de 110°C por três horas, utilizando $\text{NaOH } 7,5 \text{ molL}^{-1}$ como catalisador da reação e os produtos finais foram caracterizados por método espectroscópico na região de absorção do IV. As reações de Fenton heterogênea foram monitoradas através de medidas espectrofotométricas na região do UV-visível. Entre os resultados obtidos, pôde-se verificar (i) a solubilidade do PET em solução concentrada de fenol $\sim 40^\circ\text{C}$; (ii) a reciclagem química do PET apresentou rendimento de 99,72 % com recuperação dos monômeros do ácido tereftálico (AT) e de etileno glicol (EG) que foram caracterizados por IV; (iii) o estudo da degradação da molécula de referência, MB 20 mg L^{-1} , foi monitorado em $\lambda = 663 \text{ nm}$, de maneira que o modelo cinético que melhor descreveu o processo foi o de pseudo primeira-ordem, revelando maior capacidade de degradação para os catalisadores de magnetitas dopadas com Co e Mn, respectivamente; (iv) a degradação do AT, foi observado em $\lambda = 283 \text{ nm}$ e teve comportamento semelhante ao da molécula de referência; (v) a perda de carga orgânica da solução pós-hidrólise do PET foi feita qualitativamente por comparação dos espectros IV/ATR das amostras de solução pós-hidrólise antes e depois de submetida á reação de Fenton. De maneira geral os resultados obtidos neste trabalho são considerados satisfatórios e promissores para outros futuros estudos.

Palavras-chaves:

Poli(tereftalato de etileno), hidrólise básica, despolimerização, degradação catalítica, reação de Fenton.

ABSTRACT

The growing use and application of plastic materials have raised the index of residues of these materials in the great cities, mainly poly(ethylene terephthalate) (PET). Amongst the recycling techniques proposals to minimize the accumulation of these polymeric residues, the chemical recycling, has intensified the interest, on the part of the scientific community, a time that products of a high aggregate value can be achieved, that they can be used in new industrial processes. Of this form, the present work had as objective, to investigate the solubility of the PET postconsumer in different chemical agents, to promote the depolymerization chemical of the PET by hydrolysis basic and to carry preliminary study of the degradation of monomers post-hydrolysis through heterogeneous Fenton reaction using pure and Co- and Mn-doped magnetites catalysts, as source of Fe^{2+} in H_2O_2 having as molecule of reference for the study, the methylene blue (MB). The hydrolysis reaction was carried in reflux system under temperature of $110\text{ }^\circ\text{C}$ for three hours using $\text{NaOH } 7.5\text{ mol L}^{-1}$ as catalytic and the gotten products had been characterized by spectroscopic method in the region of the IV. The reactions of heterogeneous Fenton had been monitored by UV-visible measurements. Between the gotten results, it could be verified (i) PET solubility in phenol concentrated solution of about $40\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) the chemical recycling of the PET presented yield of 99.72 % with recovery of monomers terephthalic acid (AT) and ethylene glycol (EG) monomers which were characterized by IV; (iii) the study of degradation of the methylene blue (MB) 20 mg L^{-1} was monitored by UV-visible measurements in $\lambda_{max} = 663\text{ nm}$ thus the kinetic model that better described the process was of the pseudo first-order, disclosing bigger capacity of degradation for the doped magnetite catalysers with Co and Mn, respectively; (iv) degradation of AT, was observed in $\lambda_{max} = 283\text{ nm}$ and had a similar behavior to the reference molecule; (v) the loss of the organic load of the solution after-hydrolysis of the PET was bottle was analyzed qualitatively by comparison of the spectrums obtained by FT-IV/ATR before and after of the heterogeneous Fenton reaction. Thus the results gotten in this work are considered satisfactory and promising for news studies future.

Keywords:

Poly(ethylene terephthalate), basic hydrolysis, depolymerization, catalytic degradation, Fenton reaction.

LISTA DE ABREVIATURAS

λ_{\max}	- Comprimento de onda máximo
AA	- Acetaldeído
ABIEF	- Associação Brasileira de Embalagens Flexíveis
ABIPET	- Associação Brasileira da Indústria do Poli(Tereftalato de Etileno)
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AT	- Ácido Tereftálico
ATR	- Reflectância Total Atenuada (sigla inglês)
BHET	- Bis-2-hidroxietil-tereftalato
CEMPRE	- Compromisso Empresarial para Reciclagem
DHB	- Despolimerização via Hidrólise Básica
DHBM	- Despolimerização via Hidrólise Básica Modificada
DMT	- Dimetiltereftalato
DOT	- Tereftalato de dioctila
EG	- Etileno Glicol
FLR	- Fração Líquida Residual
IDH	-Índice de Deficiência de Hidrogênio
MB	- Azul de Metileno (sigla inglês)
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
HET	- Metil(hidroxietil)tereftalato
Mt	- Magnetita pura
MtCo	- Magnetita dopada com cobalto
MtMn	- Magnetita dopada com manganês
PBT	- Poli(tereftalato de butadieno)
PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de Alta Densidade
PEBD	- Polietileno de Baixa Densidade
PET	- Poli(Tereftalato de Etileno)
POA	- Processo Oxidativo Avançado
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PVC	- Poli(Cloreto de Vinila)
SBA	- Sólido Branco Anidro
SBH	- Sólido Branco Hidratado
RSU	- Resíduos Sólidos Urbano
TDA	- Tereftalato-di-amida
T_f	- Temperatura de fusão
T_v	- Temperatura vítrea
PES	- Poli(bisphenol A sulfono)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição média dos principais resíduos poliméricos nos lixões urbanos do Brasil, em 2005.....	4
Figura 2. Aspecto visual do descarte de resíduos poliméricos em centros urbanos.....	5
Figura 3. Ilustração de reaproveitamento de resíduos plásticos via reciclagem mecânica.....	7
Figura 4. Ilustração de reciclagem química de resíduos poliméricos.....	7
Figura 5. Ilustração de reciclagem energética de resíduos poliméricos.....	8
Figura 6. Reação de síntese do PET a partir dos monômeros AT e EG.....	8
Figura 7. Simbologia de identificação e reciclagem de embalagem de PET.....	9
Figura 8. Ilustração de tipos de embalagens de PET.....	10
Figura 9. J. R. Whinfield (esquerda) e J. T. Dickson (direita) (MCINTYRE, 2003).....	10
Figura 10. Reação de formação do BHET a partir dos monômeros AT ou DMT e do EG.....	11
Figura 11. Reação de formação do PET a partir do BHET.....	11
Figura 12. Processo industrial de produção do PET (YUNQIAN, 2005).....	12
Figura 13. Evolução do consumo de resinas de PET para a produção de embalagens no Brasil.....	14
Figura 14. Distribuição do consumo de PET para confecções de embalagens no Brasil (ASSIS, 2004).....	14
Figura 15. Consumo e reciclagem de PET no Brasil.....	15
Figura 16. Índice de reciclagem de PET entre os países consumidores da resina, em 2006.....	16
Figura 17. Esquerda - Depósito de resíduos de embalagens de PET e Direita – Acúmulo de PET pós-consumo em local inadequado, respectivamente.....	16
Figura 18. Utilização do PET reciclado no Brasil e aplicação na indústria têxtil.....	17
Figura 19. Mecanismo da reação de solvólise de um poliéster.....	18
Figura 20. Mecanismo de Reação de metanólise do PET.....	20
Figura 21. Mecanismo de Reação de glicólise do PET.....	21
Figura 22. Mecanismo de reação da aminólise total do PET.....	23
Figura 23. Mecanismo da reação de amonólise do PET.....	23
Figura 24. Mecanismo da reação de obtenção de produtos derivados do TDA.....	24
Figura 25. Mecanismo da reação de hidrólise do PET.....	24

Figura 26. Mecanismo da reação de hidrólise ácida do PET.....	25
Figura 27. Mecanismo da reação de hidrólise básica de PET.	26
Figura 28. Amostras de garrafas PET coletadas em lixos domésticos.	33
Figura 29. Esquerda - amostra de PET picotada manualmente e Direita - moinho de quatro facas TECNAL e em detalhe a amostra de PET triturada.	34
Figura 30. Sistema de refluxo para hidrólise de amostra de PET. Em detalhe, depósito de sólido branco na parede do erlenmeyer.....	35
Figura 31. Esquerda – adição de H ₂ SO ₄ à solução pós-hidrólise do PET e Direita - sistema de filtração para separação do precipitado branco formado.	36
Figura 32. Sistema de destilação da fração líquida após a filtração.	37
Figura 33. Reflexão da radiação na região do IV em um acessório de ATR	38
Figura 34. Soluções padrões de MB para construção da curva padrão, com concentração na faixa de 0,5 a 20,0 mgL ⁻¹	39
Figura 35. Esquema do teste de adsorção e detalhe do equipamento UV-visível utilizado.	40
Figura 36. Espectros de absorção na região do IV das amostras de embalagem PET (filme), do SBH e do SBA (sólidos resultantes da pós-hidrólise do PET), na faixa 4.000 a 400 cm ⁻¹	47
Figura 37. Mecanismo proposto para a precipitação do AT.....	48
Figura 38. Espectros na região de absorção no IV das amostras de EG-comercial e FLR, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	49
Figura 39. Interação de hidrogênio entre as moléculas de EG e H ₂ O proposta por ZHANG e colaboradores, 2008.	50
Figura 40. Cinética da reação heterogênea de despolimerização (hidrólise básica) da amostra de PET pós-consumo e os ajustes de regressão linear dos mínimos quadrados utilizados nos métodos de integração de primeira ordem e de CURTI e RUVOLO FILHO (2006).	53
Figura 41. Mecanismo da reação de hidrólise catalisada por íons OH ⁻	53
Figura 42. Estrutura molecular do corante MB na forma catiônica.	54
Figura 43. Gráfico da curva padrão do corante MB.	55
Figura 44. Capacidade de adsorção dos catalisadores pelo MB.....	56
Figura 45. Modelo cinético pseudo primeira-ordem de adsorção de MB na superfície dos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.	57

Figura 46. Modelo cinético de Lagergren primeira-ordem de adsorção de MB na superfície dos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.	58
Figura 47. Modelo cinético pseudo segunda-ordem de adsorção de MB pelos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.	58
Figura 48. Comportamento da degradação do corante MB no sistema Fenton para os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.	60
Figura 49. Estudo da cinética de degradação do corante MB no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.....	61
Figura 50. Gráfico da curva padrão do monômero AT.	61
Figura 51. Capacidade de adsorção dos catalisadores com o AT, a temperatura de 30 ± 2 °C.....	62
Figura 52. Comportamento da adsorção do monômero AT no sistema Fenton com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.	63
Figura 53. Estudo da cinética de degradação do monômero AT no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.....	64
Figura 54. Estudo da cinética de degradação do monômero AT no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.....	65
Figura 55. Espectros de FTIV-ATR na região de 4.000 a 500 cm^{-1} das amostras da SH e SHMtMn.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações dos produtos obtidos de reciclagem química do PET.	19
Tabela 2. Resultados dos ensaios de solubilidade dos agentes químicos para os resíduos de PET pós-consumo.	43
Tabela 3. Parâmetros experimentais e rendimentos da reação de despolimerização da amostra dos resíduos de PET pós-consumo em meio básico.	45
Tabela 4. Valores de absorção no IV de OH estiramento e dobramento, e percentual de H ₂ O nas amostras de EG calculado de acordo com as observações de ZHANG e colaboradores (2008).	50
Tabela 5. Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos pseudo primeira-ordem, Lagergren primeira-ordem e pseudo segunda-ordem dos catalisadores (Mt, MtCo e MtMn) frente ao corante MB.	58

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. IDENTIFICAÇÃO, DISTRIBUIÇÕES DOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS E O MEIO AMBIENTE	4
2.2. RECICLAGEM DE POLÍMEROS	6
2.3. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET	8
2.3.1. Síntese e Propriedades das Resinas Poliméricas de PET.....	10
2.4. PRODUÇÃO E CONSUMO DE PET NO BRASIL	13
2.5. RECICLAGEM DE PET	15
2.6. RECICLAGEM QUÍMICA DO PET	18
2.6.1. Metanólise.....	19
2.6.2. Glicólise.....	21
2.6.3. Aminólise.....	22
2.6.4. Amonólise.....	23
2.6.5. Hidrólise	24
2.6.5.1. Hidrólise Ácida.....	25
2.6.5.2. Hidrólise Básica	26
2.6.5.3. Hidrólise Neutra	27
2.7. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	28
2.7.1. Reação de Fenton.....	28
2.7.2. Catalisadores de Óxidos de Ferro Magnético.....	30
3. OBJETIVOS	32
3.1. GERAL	32
3.2. ESPECÍFICOS.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1. COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	33
4.2. TESTE DE SOLUBILIDADE.....	34
4.3. HIDRÓLISE DO PET	34
4.4. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE	37

4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PÓS-HIDRÓLISE DO PET	37
4.6.	AZUL DE METILENO E O PROCESSO FENTON.....	39
4.7.	PROCESSO FENTON PARA O AT	41
4.8.	REAÇÃO FENTON DA SOLUÇÃO PÓS-HIDRÓLISE DO PET (SH) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1.	SOLUBILIDADE DO PET	43
5.2.	HIDRÓLISE DO PET	44
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PÓS-HIDRÓLISE DO PET PÓS-CONSUMO.....	46
5.4.	CINÉTICA DA REAÇÃO HETEROGÊNEA DA HIDRÓLISE DO PET	50
5.5.	SISTEMA DE FENTON E CATALISADORES.....	54
5.5.1.	Estudo Cinético da Adsorção e Degradação do MB	54
5.5.2.	Estudo Cinético da Adsorção e Degradação do AT	61
5.5.3.	Análise de Carbono Orgânico (COT).....	65
6.	CONCLUSÕES	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	69
8.	REFERÊNCIAS	70
9.	ANEXOS – PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS.....	77

1. INTRODUÇÃO

As macromoléculas chamadas de polímeros, *poli* (muitos) e *mero* (unidades), são formadas pela união de unidades químicas ligadas covalentemente, que se repetem ao longo da cadeia polimérica. Os polímeros podem ser naturais, como as fibras de algodão, a celulose, a seda etc., ou sintéticos, como o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) etc. Os polímeros sintéticos ainda podem ser classificados como plásticos (grego *plastikus*), são materiais adequados à moldagens e são divididos em termoplásticos e termofixos, borrachas e fibras (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005)

Estruturalmente, os termoplásticos podem ser classificados como amorfos, semicristalinos ou altamente cristalinos. A cristalinidade está diretamente relacionada ao grau de organização da cadeia do polímero. Sendo que, os termoplásticos podem ser aquecidos, conformados, resfriados sem perda significativa de suas propriedades físicas. Enquanto que os termofixos ou termorrígidos são materiais poliméricos que uma vez conformados, não podem ser reprocessados, por não amolecem ou fundem-se mais, impedido uma nova moldagem. Eles são insolúveis e infusíveis e podem ser representados pela baquelita, aplicada em confecções de cabos de panela (PIVA e WIEBECK, 2004).

Atualmente 90 % do consumo nacional é representado pelos termoplásticos: PP, PS, PET, PVC e PE. O PE é classificado como polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Dentre esses, os principais polímeros encontrados nos lixões urbanos são o PEAD, o PEBD, o PVC e o PET, sendo que os PET's apresentaram maiores índices de crescimento nos últimos anos, devido principalmente a suas propriedades de atoxidade e baixa permeabilidade a umidade, e a gases, em especial ao dióxido de carbono (CO₂) e ao oxigênio (O₂), sendo largamente aplicados nas confecções de garrafas para bebidas carbonatadas (PIVA e WIEBECK, 2004; GUIMARÃES, 2004 e VALLE *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, o crescente desenvolvimento tecnológico das resinas poliméricas vem acompanhando as tendências mundiais da aplicabilidade em embalagens comuns e com características especiais, permitindo assim a presença dos

materiais plásticos na vida diária da população. Tendo como reflexo direto, o crescente consumo gradual desses materiais (AGUADO *et al.*, 2000).

No ano de 2006, a produção de resinas termoplásticas no Brasil atingiu cerca de $4,68 \times 10^6$ t, registrando um consumo de 10,9 % a mais que em 2005. De forma que, o consumo *per capita* de plástico no Brasil correspondeu a 21,8 kg, de acordo com dados divulgados pela Associação Brasileira de Embalagens Flexíveis (ABIEF, 2007).

Porém, todo material que não tem mais utilidade após o consumo, é denominado resíduo ou lixo, e é facilmente descartado, corroborando para o acúmulo desses resíduos nos lixões ou em locais inadequados. Com a finalidade de reduzir o acúmulo desses resíduos sólidos, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo diversos processos de descarte, reutilização e reciclagem, mas, no entanto, a maioria desses processos tem limitações e são, de modo geral, paliativos.

Novas pesquisas dirigidas ao reaproveitamento dos diversos resíduos gerados por via de degradação térmica ou termo-catalítica, são mais interessantes, pois convertem os resíduos poliméricos em frações líquidas e/ou gasosas que possam ser utilizados como combustível ou destinadas ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado. Nessa linha de pesquisa destacamos alguns trabalhos: LIN e YANG, 2007 (pirólise catalítica de lixos poliméricos); MISKOLCZI *et al.*, 2006 (conversão termo-catalítica de lixo polimérico de polietileno e polipropileno em hidrocarbonetos líquidos); AKPANUDOH *et al.*, 2005 (conversão termo-catalítica de lixo de polietileno em gasolina); WALENDZIEWSKI J., 2005 (craqueamento termo-catalítico de lixo plástico); VALLE e GUIMARÃES, 2004 (degradação catalítica de poliolefinas com catalisadores zeolíticos para a obtenção de gasolina, GLP e diesel) ; LEE *et al.*, 2002 (degradação catalítica de lixo plástico em hidrocarbonetos líquidos); PUENTE *et al.*, 2002 (degradação termo-catalítica de lixo plástico em frações líquidas e gasosa de hidrocarbonetos); AGUADO *et al.*, 2000 (conversão termo-catalítica de polipropileno em diesel); LUO *et al.*, 2000 (degradação termo-catalítica de polietileno de alta densidade e polipropileno em frações líquidas, gasosas e sólidas de hidrocarbonetos); HORVAT *et al.*, 1999 (síntese de combustível a partir da pirólise de polietileno); YOU *et al.*, 1999 (degradação térmica de polietileno); MURTY *et al.*,

1998(degradação térmica e liquefação de alta densidade) e MURTY et al., 1996 (degradação térmica e hidrogenação de mistura de plásticos em produtos líquidos).

Também, tem sido bastante discutido a reciclagem química de materiais poliméricos via despolimerização por hidrólise, que consiste na reação do polímero com excesso de água na presença de um catalisador e aquecimento, resultando na recuperação dos monômeros de partida (CURTI e RUVOLO FILHO, 20006; LORENZETTI *et al.* 2006; SATO *et al.* 2006; ALONSO *et al.* 2005; MANCINI e ZANI, 2002, YOSHIOKA *et al.* 1998; PASZUN *et al.* 1987).

Levando em consideração, o crescente acúmulo dos resíduos poliméricos, principalmente do PET, nos lixões das grandes cidades, de maneira a perturbar diretamente o equilíbrio ambiental e indiretamente, provocar doenças a população, foi construído a proposta deste trabalho, que consistiu na reciclagem química do polímero através de reação de despolimerização de resíduos de PET pós-consumo via hidrólise em meio básico, usando como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH), de maneira a obter-se os monômeros de partida, o Etileno Glicol (EG) e o Ácido tereftálico (AT). Além disso, com a finalidade de introduzir estudo de degradação catalítica de contaminantes orgânicos usando a Reação de Fenton, foi realizado estudo preliminar do monitoramento da degradação catalítica do monômero AT e da solução pós-hidrólise via Reação de Fenton heterogênea ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$) utilizando catalisadores de magnetitas pura e dopadas com cobalto e manganês, tendo como molécula de referência o corante azul de metileno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. IDENTIFICAÇÃO, DISTRIBUIÇÕES DOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS E O MEIO AMBIENTE

Os materiais plásticos vêm substituindo os materiais convencionais de forma crescente, não só por seu baixo custo, também por seu desenvolvimento contínuo de sua funcionalidade. Isto por que, esses materiais permitem acondicionar, envolver, acomodar e transportar produtos diversos. No entanto, apesar de seu aspecto físico comercialmente interessante, são suas propriedades químicas que os fazem tecnologicamente atraente e ao mesmo tempo, os tornam um problema ambiental, quando descartados.

Segundo pesquisa realizada pela empresa Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) e pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos das grandes cidades brasileiras são o PEAD, PEBD, PET, PVC e PP (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005 e PIVA e WIEBECK, 2004). A Figura 1 mostra a distribuição em %massa desses polímeros nos grandes centros urbanos do Brasil, em 2005.

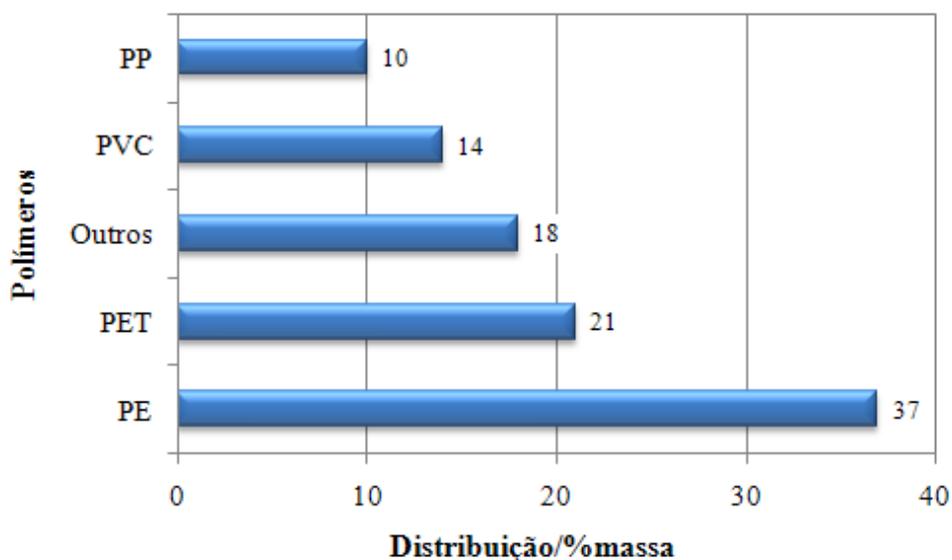


Figura 1. Distribuição média dos principais resíduos poliméricos nos lixões urbanos do Brasil, em 2005. Adaptado de SPINACÉ e DE PAOLI, 2005.

Os resíduos dispostos nos lixões urbanos e em locais inadequados podem ter duas origens: rejeitos de processos industriais e produtos pós-consumo.

Entre os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) destacam-se os materiais plásticos, os quais representam cerca de 6 % massa (ASSIS, 2004) e apresentam três aspectos a serem considerados:

- i. volume crescente em função do crescimento populacional, urbanização e introdução da cultura de produtos descartáveis;
- ii. complexidade dos resíduos devido ao desenvolvimento de novos materiais introduzidos no mercado, resultando em resíduos sintéticos nem sempre biodegradáveis ou assimiláveis pelo meio ambiente e que, muitas vezes, necessitam de tratamento prévio e específico até seu descarte final;
- iii. poluição visual das paisagens urbanas causada pelo crescente descarte de resíduos plásticos em locais inadequados, conforme ilustrado na Figura 2. O acúmulo desses materiais impede o livre escoamento dos efluentes, provocando mudanças ambientais no período de chuvas e ainda de forma indireta contribui para o surgimento de doenças.



Figura 2. Aspecto visual do descarte de resíduos poliméricos em centros urbanos.
Fonte: www.a-sul.blogspot.com/2007/12/o-saco-de-plstico.html. Acessado em outubro de 2007.

O descarte inadequado dos materiais plásticos pós-consumo vem causando sérios danos ao meio ambiente e problemas a saúde pública. Entretanto, para determinar o impacto ambiental causado por um produto, é preciso estimar o tempo de decomposição desse material. A decomposição dos plásticos depende substancialmente da presença de vários aditivos que lhes conferem características não comuns. Estima-se que a decomposição desses materiais pode variar entre 100 a 500 anos no meio ambiente.

Segundo PIVA e WIEBECK (2004), a forma mais indicada para lidar com esse problema é a de transformar o lixo plástico em nova matéria-prima, reintegrando-o ao processo produtivo.

2.2. RECICLAGEM DE POLÍMEROS

Os processos de reciclagem dos resíduos poliméricos são as formas adotadas para minimizar o problema de descarte de resíduos poliméricos, buscando sempre o reaproveitamento do lixo plástico. Contudo, a reciclabilidade de embalagens plásticas está intrinsecamente relacionada com a viabilidade econômica de implementação de determinadas formas de reciclagem (FORLIN, 2002).

As formas conhecidas de reciclagem dos polímeros são classificadas como:

- i. *reciclagem primária* – é a conversão mecânica dos resíduos plásticos pós-industriais em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Por exemplo, as aparas de processos que são reprocessadas (resinas virgens).
- ii. *reciclagem secundária* – é a conversão mecânica de resíduos plásticos pós-consumo em novos materiais com valor inferior ao de origem conforme mostrado na Figura 3. Um exemplo, são as sacolas de lixo oriundas de resíduos de polipropileno. A diferença entre as reciclagens primária e secundária é a alta contaminação presente nos polímeros pós-consumo (ASSIS, 2004).

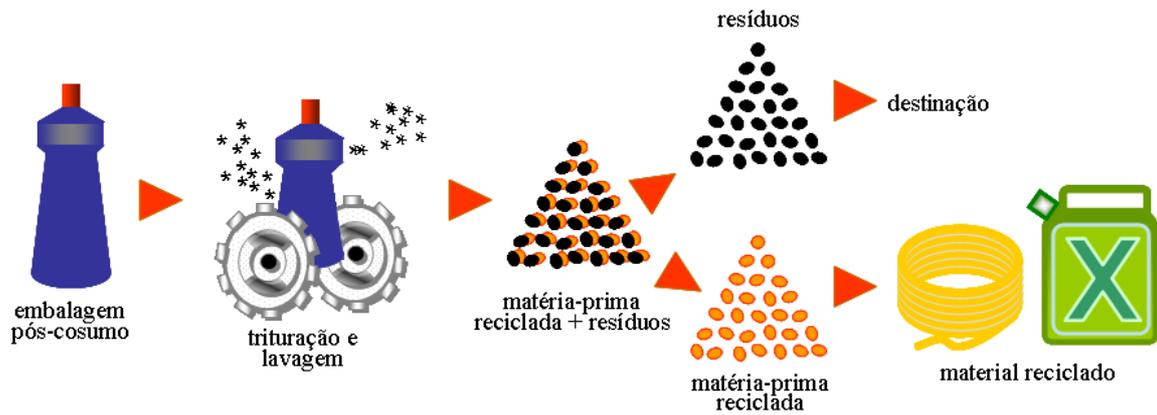


Figura 3. Ilustração de reaproveitamento de resíduos plásticos via reciclagem mecânica. Adaptado de www.plastivida.org.br. Acessado em fevereiro de 2008.

iii. *reciclagem terciária ou química* – consiste na redução de massa molar do polímero através de métodos térmicos (pirólise), termo catalíticos (pirólise) ou solvólise (quebra da cadeia polimérica com diferentes agentes químicos), visando a produção de insumos químicos ou frações correspondentes a combustíveis, como pode ser observado na Figura 4. Por exemplo, a obtenção de monômeros de partida através de processos de despolimerização.

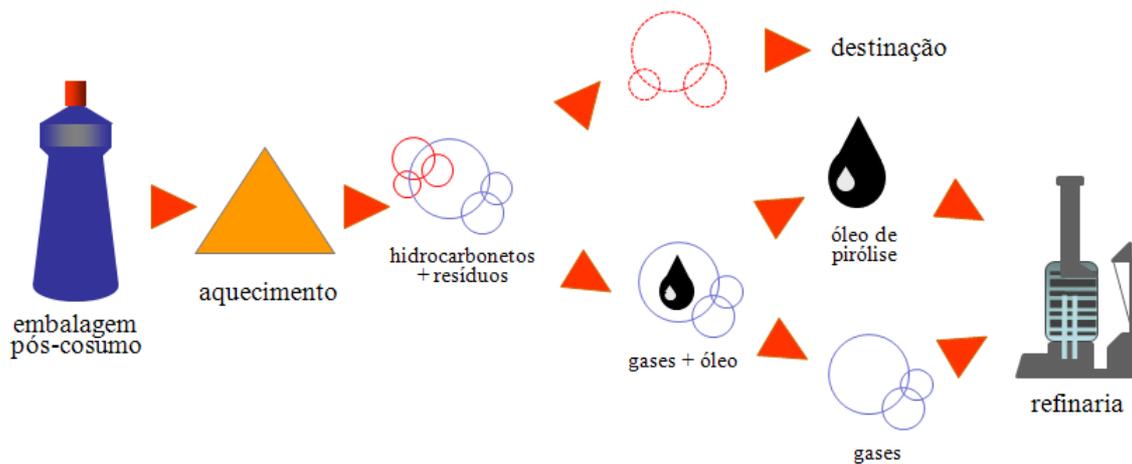


Figura 4. Ilustração de reciclagem química de resíduos poliméricos. Adaptado de www.plastivida.org.br. Acessado em fevereiro de 2008.

iv. *reciclagem quaternária ou energética* – consiste na recuperação da energia contida nos resíduos poliméricos através de processos térmicos, conforme mostrado na Figura 5. Por exemplo, a energia contida em 1 kg de plásticos é equivalente àquela contida em 1 kg de óleo combustível.

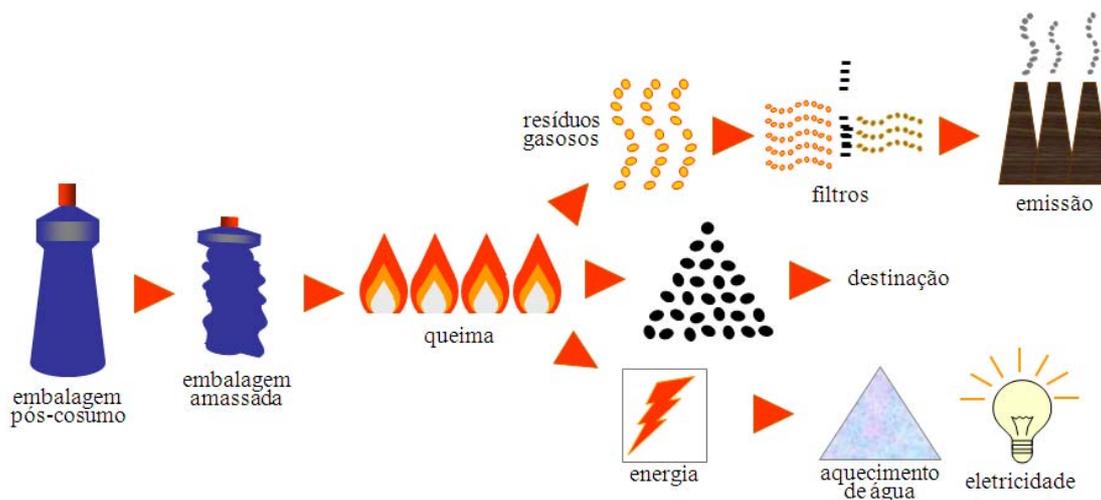


Figura 5. Ilustração de reciclagem energética de resíduos poliméricos. Adaptado de www.plastivida.org.br. Acessado em fevereiro de 2008.

Na Europa Ocidental, cerca de 15 % massa da reciclagem de plásticos é realizada via reciclagem energética. O calor pode ser recuperado em caldeira, utilizando o vapor para geração de energia elétrica e/ou aquecimento, sendo que a reciclagem energética de plástico reduz o uso de combustíveis (economia de recursos naturais).

2.3. O POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET

O PET é um poliéster termoplástico formado a partir dos monômeros do ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG) através de reação de condensação com a eliminação de água, conforme mostrado na Figura 6 (WIEBECK e HARADA, 2006; YUNQIAN, 2005; ROSMANINHO, 2005; PIVA e WIEBECK, 2004).

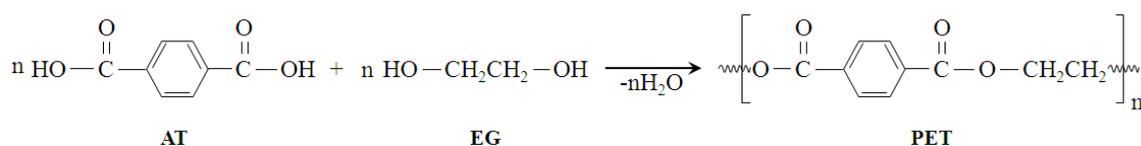


Figura 6. Reação de síntese do PET a partir dos monômeros AT e EG.

Os catalisadores mais comuns usados na polimerização do PET são metais, óxidos ou sais metálicos. É importante ressaltar no final da etapa de policondensação, o PET apresenta massa molar da ordem de 20.000 a 29.000 g mol⁻¹ e viscosidade intrínseca em torno de 0,65 dL g⁻¹. O polímero obtido é adequado a aplicações como fibra têxtil, filmes orientados reforçados com fibra de vidro e fitas magnéticas.

A faixa de massa molar atua como um fator limitante nas aplicações dos materiais poliméricos, pois influencia tanto a processabilidade como as propriedades do produto final. O PET usado para aplicação em embalagens sopradas requer um polímero com massa molar acima de 40.000 g mol⁻¹ e viscosidade intrínseca superior a 0,70 dL g⁻¹, o que não é possível de se obter apenas com o processo de policondensação (WIEBECK e HARADA, 2005).

Para a identificação de embalagens poliméricas de PET e sua reciclabilidade, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) determinou a Norma 13.230 que estabelece a impressão nos frascos de PET a simbologia demonstrada na Figura 7.



Figura 7. Simbologia de identificação e reciclagem de embalagem de PET. Adaptado de www.thedailygreen.com. Acessado em julho de 2008.

Dentre os polímeros da classe de poliésteres, o PET foi o primeiro a ser comercializado como fibra têxtil e posteriormente na produção de embalagens, fitas de áudio e vídeo, filmes fotográficos e polímero de engenharia (ALONSO *et al.*, 2005 e ASSIS, 2004).

Devido as suas propriedades de alta resistência mecânica e química, além de terem excelentes propriedades de barreira a gases e odores e ainda ser um material leve, o PET é o melhor e mais resistente plástico para a fabricação de embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis e diversos outros produtos, conforme mostrado na Figura 8 (ROSMANINHO, 2005 e ASSIS, 2004).



Figura 8. Ilustração de tipos de embalagens de PET. Fonte: www.boozenews.ca. Acessado em 17 de julho de 2008.

2.3.1. Síntese e Propriedades das Resinas Poliméricas de PET

Os ingleses WHINFILD e DICKSON (Figura 9) da DuPont, empresa de referência na fabricação de produtos químicos dos EUA, sintetizaram o PET em 1941 e este foi comercializado em 1950 como fibras Dracon e Terylene (YUNQIAN, 2005).



Figura 9. J. R. Whinfield (esquerda) e J. T. Dickson (direita) (MCINTYRE, 2003).

Em meados da década de 1970, com o desenvolvimento de novos processos e a técnica de bi-orientação para obtenção da resina para confecções de garrafas, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens nos Estados Unidos, Canadá, Oeste Europeu e expandiu-se pelo restante do mundo. No Brasil, o uso do PET teve início apenas em 1988, também sendo utilizado primordialmente no setor têxtil e logo depois na produção de embalagens diversas, principalmente para o envasamento de refrigerantes carbonatados.

Industrialmente, o PET é produzido em duas etapas:

- i. na primeira, ocorre a esterificação do AT com o EG, ou através da transesterificação do dimetiltereftalato (DMT) com o EG, formando o monômero bis-2-hidroxi-tereftalato (BHET) (Figura 10). Neste processo a água ou o metanol formado é continuamente removido através de colunas de destilação.

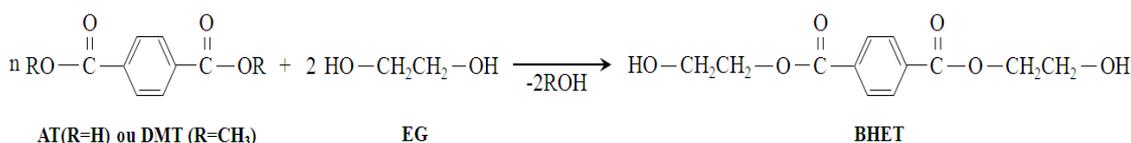


Figura 10. Reação de formação do BHET a partir dos monômeros AT ou DMT e do EG.

A rota de DMT é muito similar à rota de AT, exceto que o metanol está condensado na primeira etapa. Porém, a rota de DMT é economicamente desfavorável devido à participação do metanol e da etapa adicional necessitar do AT e do metanol para produzir DMT (YUNQIAN, 2005).

- ii. na segunda, o BHET polimeriza em alto vácuo e forma o oligômero PET, com eliminação de água (Figura 11).

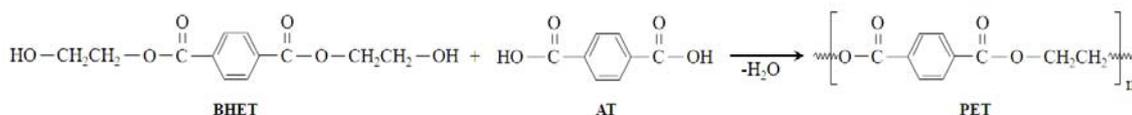


Figura 11. Reação de formação do PET a partir do BHET

A Figura 12 mostra o processo industrial contínuo das etapas de policondensação do PET, que consiste numa série de tanques de reatores com agitação que promovem a esterificação e conversão do AT a BHET e ao oligômero PET a temperaturas de aproximadamente 280 °C.

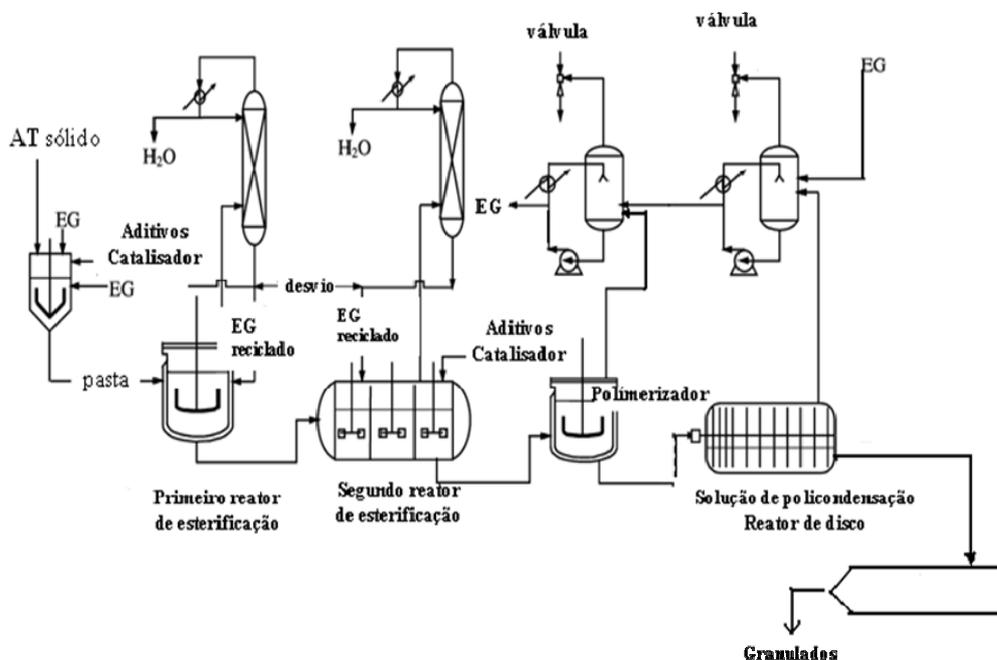


Figura 12. Processo industrial de produção do PET (YUNQIAN, 2005).

O PET obtido de acordo com as reações descritas anteriormente é classificado como material amorfo, com baixa resistência mecânica e alta permeabilidade a gases, não sendo adequado à produção de embalagens, sendo utilizado principalmente na indústria têxtil. Para obtenção do PET cristalino é necessário uma terceira etapa, denominada pós-condensação. Nessa fase, o PET amorfo tem sua massa molecular aumentada e a cristalização é induzida por tensão ou por cristalização térmica (ROSMANINHO, 2005).

A diferença entre o PET cristalino e o PET amorfo está na maneira em que é conduzido o resfriamento da resina fundida. O resfriamento ocorre numa faixa de temperatura de 260 °C até a temperatura abaixo da transição vítrea do polímero, 73 °C. Se após a fusão o resfriamento for conduzido lentamente, produz-se o PET cristalino. No entanto se o resfriamento for rápido, o PET amorfo é produzido. A macromolécula

do polímero amorfo ou cristalino pode ser uniaxial ou biaxial, as orientações da molécula aumentam a resistência do PET.

A temperatura de fusão (T_f) é, teoricamente, a temperatura mais alta na qual os cristais poliméricos existiriam e em temperaturas acima da T_f ocorre a mudança de estado físico da matéria. A T_f é importante para os processos de conformação (transformação) dos polímeros. Já, a temperatura de transição vítrea (t_v) é definida como a temperatura abaixo da qual o movimento dos segmentos da cadeia é “congelado” (bloqueado), sendo que, à temperatura acima da t_v existirá energia suficiente para permitir movimentos e ondulações nas cadeias do polímero.

O máximo de cristalinidade dos polímeros está em torno de 55%, sendo a cristalinidade nos frascos de refrigerantes de aproximadamente 25%. (PIVA e WIEBECK, 2004). As propriedades finais de um PET dependem de seu grau de cristalinidade, tamanho dos cristais formados e da orientação das cadeias poliméricas.

2.4. PRODUÇÃO E CONSUMO DE PET NO BRASIL

O PET chegou ao Brasil em 1988, mas foi a partir de 1993 que começou a despertar o interesse do mercado de embalagens. Em 1994, a produção nacional de PET para embalagens atingiu 80×10^3 t (ASSIS, 2004), e continuou evoluindo, atingindo patamares de ordem de 387×10^3 t de consumo, conforme mostrado na Figura 13.

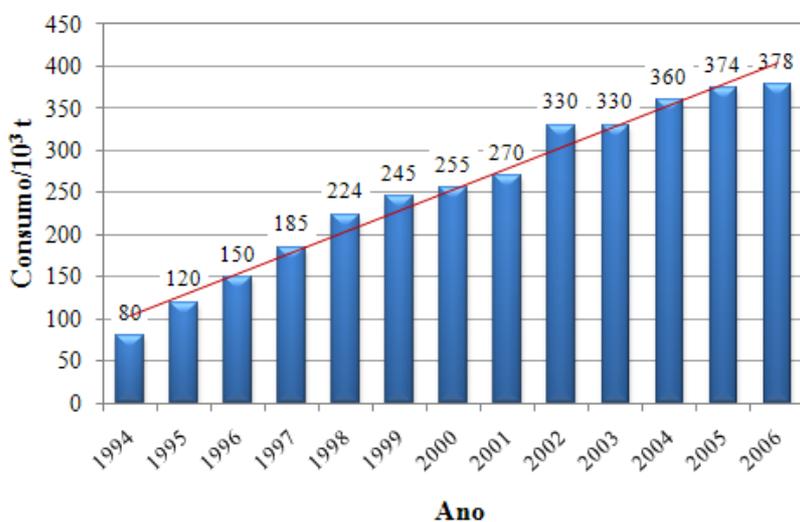


Figura 13. Evolução do consumo de resinas de PET para a produção de embalagens no Brasil.

O consumo de resinas de PET apresenta uma vasta aplicação e distribuição, desde a confecção de garrafas para embalagens de óleos vegetais, água, produtos de limpeza, cosméticos e principalmente, bebidas carbonatadas conforme mostrado na Figura 14. Seu elevado índice de consumo está diretamente relacionado às propriedades especiais desses materiais (ASSIS, 2004), tais como: resistência á gases e odores, leveza e ainda ser esteticamente atraente.

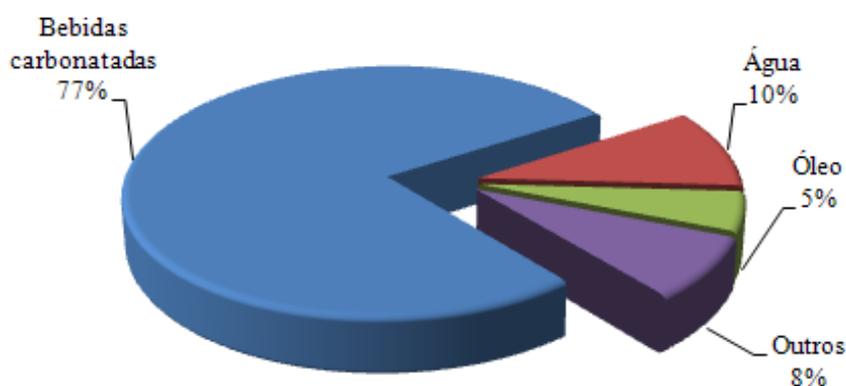


Figura 14. Distribuição do consumo de PET para confecções de embalagens no Brasil (ASSIS, 2004).

O índice de consumo do PET tem sido visivelmente crescente no decorrer dos anos subseqüentes e a previsão para o ano de 2012, segundo EL-TOUFAILI (2006) é de aproximadamente 600×10^6 t de resina de PET consumida no mundo na produção de diferentes tipos de embalagens. Por outro lado, os produtos oriundos de PET, causam grande preocupação ambiental em relação ao descarte inadequado das embalagens pós-consumo, despertando assim, um grande interesse pela comunidade científica em investigar novos processos tecnológicos de reciclagem ou de transformações desses resíduos poliméricos. Além do que, uma amostra de PET, pode ainda conter corantes, estabilizantes, dímeros, trímeros, oligômeros do AT e EG e outros aditivos. O principal contaminante encontrado é o acetaldeído (AA), que é um dos subprodutos da degradação térmica do PET, formado quando ele é submetido a altas temperaturas, durante os processos de fusão e injeção do polímero (ROSMANINHO, 2005).

2.5. RECICLAGEM DE PET

Em 2006, o consumo de PET no Brasil atingiu cerca de 378×10^3 t do polímero, utilizado na confecções de embalagens e desse montante foram reciclados 194×10^3 t de acordo com a última divulgação do censo realizado pela Associação Brasileira da Indústria do PET, ABIPET (2008). A Figura 15 mostra a evolução da produção e da reciclagem de embalagens de PET no período de 1994 a 2006.

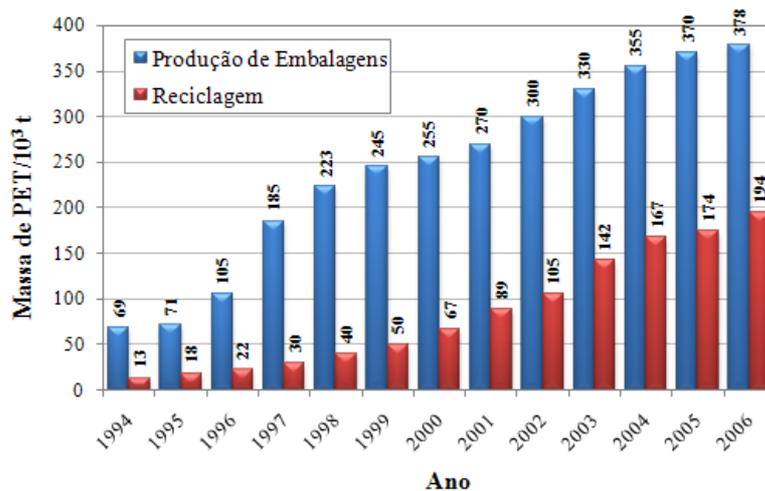


Figura 15. Consumo e reciclagem de PET no Brasil. Fonte: ABIPET, 2008.

O índice de reciclagem do PET, no ano de 2006, entre os países consumidores da resina apresenta o seguinte perfil, conforme a Figura 16.

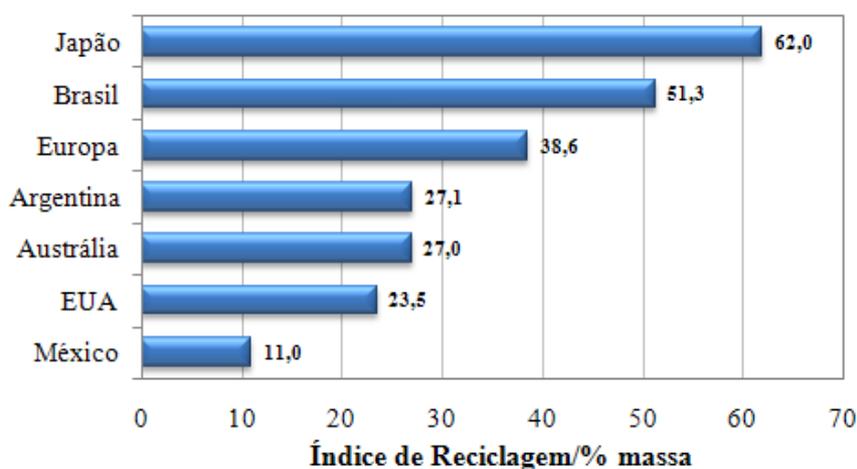


Figura 16. Índice de reciclagem de PET entre os países consumidores da resina, em 2006. Fonte: ABIPET, 2008.

De acordo com o gráfico (Figura 16), o Brasil se encontra na segunda posição como país reciclador de PET comparado aos outros países, enquanto os Estados Unidos, onde a reciclagem deixou de ser interessante pela queda do preço da resina de PET virgem, o índice de reciclagem é considerado baixo (ASSIS, 2004).

Os fatores que incentivam a reciclagem decorrem da necessidade de poupar e preservar os recursos naturais e da possibilidade de minimizar os resíduos gerados dos materiais pós-consumo, transformando o lixo em novos materiais, de forma a agregar valores aos produtos reciclados.

O PET não representa risco direto ao meio ambiente, porém a sua resistência a degradação provoca o acúmulo deste material em depósitos ou até mesmo em locais inadequados (Figura 17).



Figura 17. Esquerda - Depósito de resíduos de embalagens de PET e **Direita** – Acúmulo de PET pós-consumo em local inadequado, respectivamente. Fonte: www.nytimes.com e www.mandacarudaserra.com.br. Acessado em abril de 2008.

No Brasil, a reciclagem mecânica é predominante entre os processos de reciclagem dos resíduos do PET e os produtos obtidos podem ser aproveitados em

diversos setores e com diferentes aplicações. A aplicação em produtos têxteis vem sendo a mais importante dos destinos do PET reciclado, a qual foi beneficiada com o aquecimento da economia. Porém, perdeu a participação para outras aplicações, tais como as fitas de arquear, as resinas químicas e as embalagens (ABIPET, 2008).

Na Figura abaixo têm-se uma distribuição do uso do PET reciclado e da destinação do material reciclado.

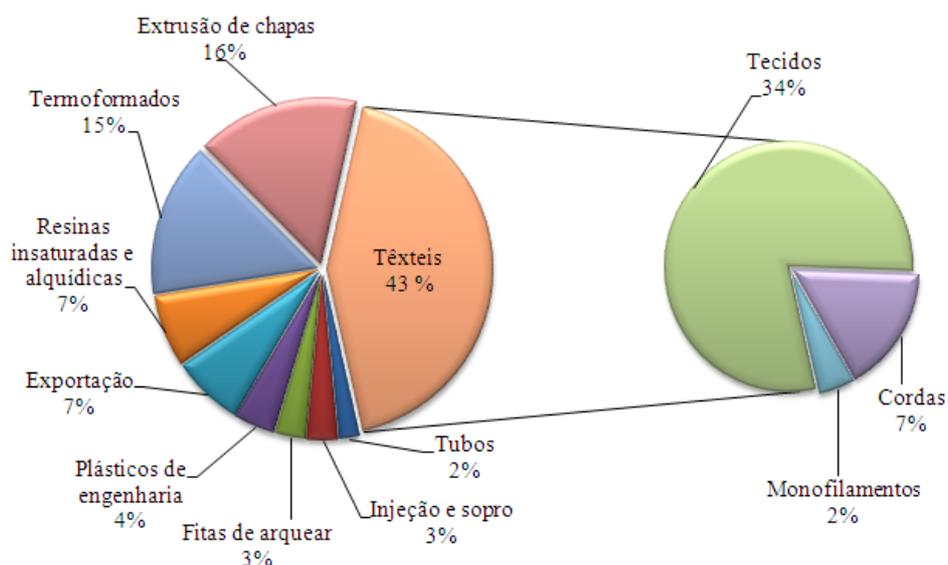


Figura 18. Utilização do PET reciclado no Brasil e aplicação na indústria têxtil. Adaptado da ABIPET (2008).

Segundo a Portaria nº 987/1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (SVS/MS), apenas é possível a utilização de PET pós-consumo em embalagens multicamadas destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas. Portanto, os artefatos fabricados de polímeros reciclados têm limitações de aplicação, ou seja, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, em virtude de possíveis contaminações pelos produtos anteriormente acondicionados. Sendo de fato utilizado o PET reciclado como fibra têxtil, mantas de não tecido, cordas, resinas insaturadas, embalagens, cerdas de vassouras e escovas e de outros produtos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

2.6. RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

Em virtude da perda da qualidade dos materiais oriundos do PET reciclado, uma das formas de reciclagem, conhecida como reciclagem química vem despertando grande interesse pela comunidade científica. Visto que, os produtos derivados da reciclagem química do PET apresentam grande versatilidade de aplicações econômica.

A reciclagem química pode ser aplicada em praticamente todos os resíduos de polímeros de condensação, como poliésteres (PET), poliamidas (náilon) e polímeros produzidos por adição como o poliuretano, os quais são muito vulneráveis a clivagem da cadeia polimérica (LORENZETTI *et al.*, 2006; ROSMANINHO, 2005; PIVA e WIEBECK, 2004). A quimiólise (reciclagem química) do PET ocorre através de reações de solvólise (Figura 19), que consiste na clivagem da ligação C-O da cadeia polimérica e pode ser realizada via metanólise, glicólise, aminólise, amonólise e hidrólise, sendo que a última pode ocorrer em diferentes meios reacionais, ácido, base ou neutro, dependendo do reagente utilizado no processo (LORENZETTI *et al.*, 2006; ROSMANINHO, 2005; PIVA e WIEBECK, 2004).

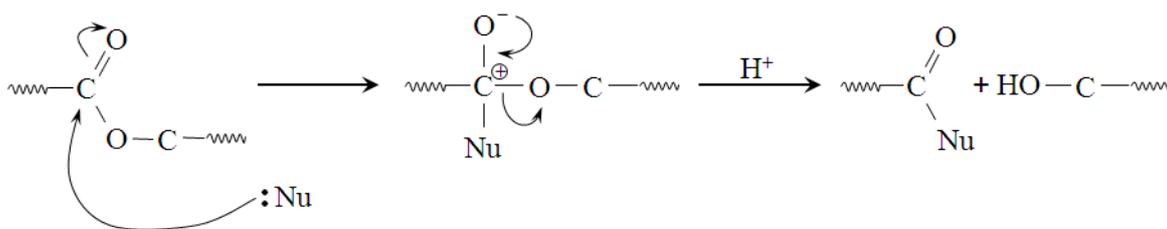


Figura 19. Mecanismo da reação de solvólise de um poliéster (ROSMANINHO, 2005)

Processo esse, que consiste na despolimerização total ou parcial do polímero, de forma a obter monômeros de partida que podem ser utilizados na produção do próprio polímero ou produtos intermediários de interesse econômico (ROSMANINHO, 2005 e FORLIN *et al.*, 2004).

A Tabela 1 mostra as diversas formas de reciclagem química, bem como os produtos obtidos e suas respectivas aplicações (ASSIS, 2004).

Tabela 1. Aplicações dos produtos obtidos de reciclagem química do PET.

Tipo de Reciclagem	Produto	Utilização
Glicólise e policondensação com anidrido maleíco	Resina poliéster insaturada	Concreto e argamassa polimérico
Glicólise com pentaeritritol e óleo de soja	Resina alquídica	Formulação de tintas e vernizes
Glicólise com poliésteres e reação com isocianato	Poliuretanos (PU)	Espumas flexíveis e adesivos bicomponentes
Glicólise e poliesterificação com ácidos carboxílicos	Polióis	Formulação de poliuretanos, tintas e vernizes
Glicólise com 1,4 butanodiol	Poli(tereftalato de butileno) - PBT	Polímero de engenharia
Alcólise com octanol	Tereftalato de dioctila (DOT)	Plastificante para PVC
Glicólise com poliésteres e policondensação com copolímeros poli(bisphenol A sulfono) (PES)	Co-poliéster	Polímero parcialmente biodegradável
Hidrólise e oxidação do EG	AT e ácido oxálico	Diversos
Hidrólise	AT e EG	Matéria prima do PET

Dentre as formas de reciclagem química do PET, podem ser destacados os seguintes processos de despolimerização.

2.6.1. Metanólise

No processo de metanólise ocorre a despolimerização do PET por sólvólise, onde o agente despolimerizante é o metanol e os produtos obtidos na metanólise total são o EG e DMT (Figura 20) (LORENZETTI *et al.* 2006; ASSIS, 2004; PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

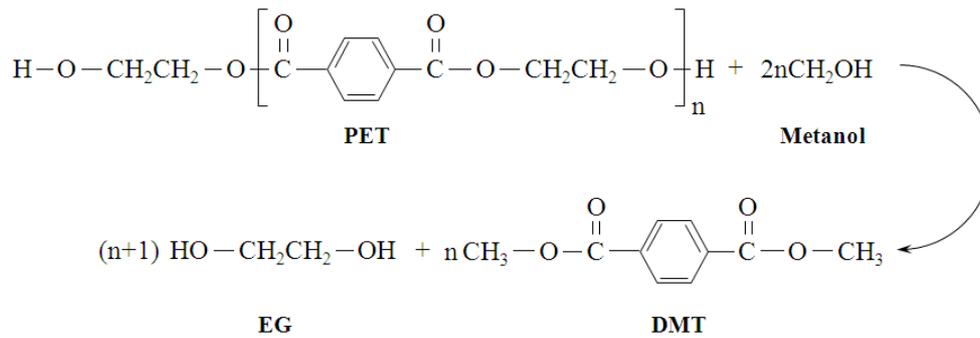


Figura 20. Mecanismo de Reação de metanólise do PET

A metanólise é conduzida sob algumas condições básicas, tais como altas pressões que podem variar entre 2 a 4 MPa e temperaturas elevadas de 180 a 280 °C, na presença de catalisadores de transesterificação. O catalisador mais utilizado na reação é o acetato de zinco, porém outros catalisadores como o acetato de magnésio, acetato de cobalto, dióxido de chumbo, fosfato de cálcio, hidróxidos de alcalinos terrosos e silicato de sódio também podem ser utilizados. Os monômeros obtidos no processo de metanólise são o DMT e o EG. O primeiro pode ser separado por precipitação e posterior centrifugação e cristalização e o outro pode ser purificado por destilação. Ao término da reação de metanólise, o catalisador usado no processo é desativado para evitar perda do DMT pela possível transesterificação do DMT com o EG. Os produtos finais obtidos da reação de metanólise podem ser novamente utilizados como monômeros de partida para a produção do PET (ROSMANINHO, 2005; PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

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

GENTA e colaboradores (2005), YANG e colaboradores (2002) e MONTONOBU e colaboradores (2002), fizeram a despolimerização utilizando metanol

supercrítico, com temperaturas de aproximadamente 300 °C, pressões entre 0,1 a 20 MPa e tempo máximo de reação de 120 min. Comparativamente, as melhores condições de reação foi obtida sob temperaturas de 260 – 270 °C, pressão de 9,0 – 11,0 MPa, tempo de reação 40 – 60 min e com razão de massa de metanol e PET de 6:8, respectivamente, de acordo com os resultados obtidos no estudo realizado por YANG e colaboradores. A reação de despolimerização segundo essas condições descritas apresentou rendimento apreciável, entre 97 a 99 % massa.

A metanólise é um processo muito utilizado pelas empresas Hoescht, Eastman, Dupont que são grandes produtoras de PET e também por empresas menores, para reaproveitamento de aparas e refugos gerados durante o processo de produção do PET ou lotes reprovados no controle de qualidade, reprocessando esses materiais nas linhas de produção e minimizando a perda de matéria-prima no processo. A principal vantagem deste processo é o fato de levar diretamente aos produtos de partida para a produção do PET, podendo ser utilizado dentro das próprias fábricas deste polímero para reaproveitar os descartes da produção (ROSMANINHO, 2005 e ASSIS, 2004).

2.6.2. Glicólise

De acordo com PASZUN e SPYCHAJ (1997), a glicólise é classificada como o segundo método mais importante de reciclagem química do PET. Este processo consiste na despolimerização do PET, utilizando como agente despolimerizante o próprio EG, levando a formação de outros diésteres. Quando a glicólise ocorre de maneira total, produz o BHET (Figura 21).

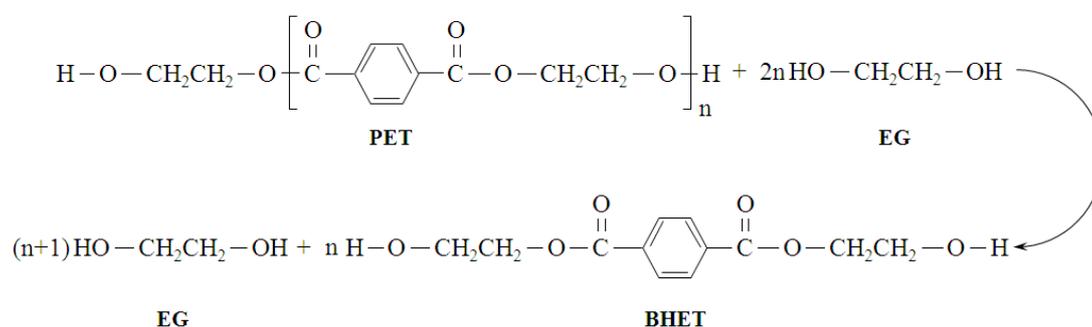


Figura 21. Mecanismo de Reação de glicólise do PET (ASSIS, 2004)

Entretanto, quando a glicólise é parcial, são produzidos oligômeros que são utilizados na preparação de resinas poliésteres insaturadas, resinas alquídicas e poliuretanas.

No estudo realizado por TAKUO e colaboradores (2003), citado por LORENZETTI *et al.* (2006), e que gerou uma patente, a reação de despolimerização do PET usando o EG e o carbonato de sódio, resultou no BHET, que seqüencialmente pôde ser submetido à reação com metanol em um reator e convertido para DMT, que é economicamente mais interessante.

Outra maneira de realizar o processo de glicólise é utilizando o EG ou outros glicóis na presença de um solvente, como o xileno. Neste processo, podem ser usadas baixas temperaturas, e os produtos obtidos apresentam elevado grau de pureza. Comparando as condições reacionais da glicólise e metanólise, verifica-se que a glicólise exige condições mais brandas para a reação. A reação pode ocorrer sob pressões de 0,1 a 0,7 MPa e temperaturas de 180 a 250 °C, utilizando como catalisador, principalmente o acetato de zinco (ROSMANINHO, 2005; ASSIS, 2004 e PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

2.6.3. Aminólise

A aminólise consiste no processo de clivagem da ligação éster do PET, utilizando como agentes despolimerizante uma amina. Geralmente são utilizadas aminas primárias, como metilamina, etilamina, etanolamina e a *n*-butilamina. As reações podem ser conduzidas á temperaturas de aproximadamente 200 °C (LORENZETTI *et al.*, 2006 e ROSMANINHO, 2005).

Na aminólise total do PET são obtidas diamidas do ácido tereftálico (Figura 22), porém este processo não é muito utilizado comercialmente. Entretanto, a aminólise parcial de fibras de PET pode ser utilizada para alterar algumas propriedades químicas e mecânicas desse material, em virtude de degradar preferencialmente a parte amorfa do polímero de forma a aumentar sua cristalinidade (ROSMANINHO, 2005).

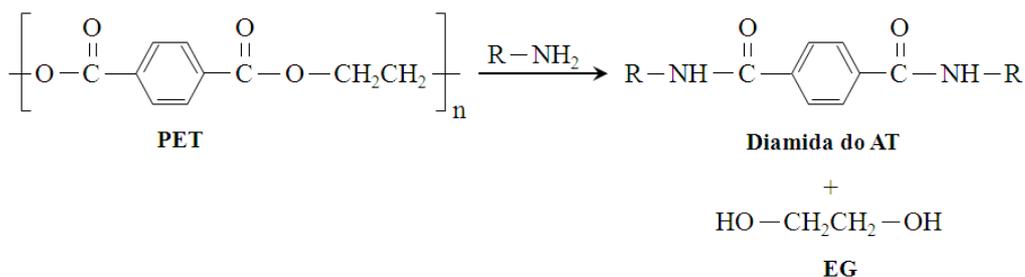


Figura 22. Mecanismo de reação da aminólise total do PET

Atualmente, o processo de aminólise tem despertado grande interesse, devido à possibilidade de se obter através desse processo produtos químicos finais e intermediários de grande interesse comercial, como por exemplo, o Ácido Tereftalohidroxâmico e o Tereftalohidrazida (LORENZETTI *et al.*, 2006).

2.6.4. Amonólise

A amonólise é uma reação solvolítica do PET na qual o agente de despolimerização é a amônia concentrada, e que tem como produtos finais da reação o tereftal-di-amida (TDA) e EG (Figura 23).

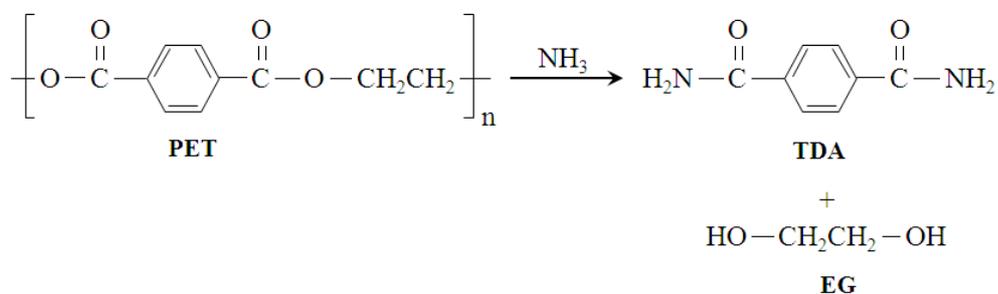


Figura 23. Mecanismo da reação de amonólise do PET.

O TDA não é um produto químico de interesse econômico, porém pode ser convertido em produtos de maior valor agregado, conforme sugerido no mecanismo da Figura 24, para obtenção do produto derivado do TDA (LORENZETTI *et al.*, 2006).

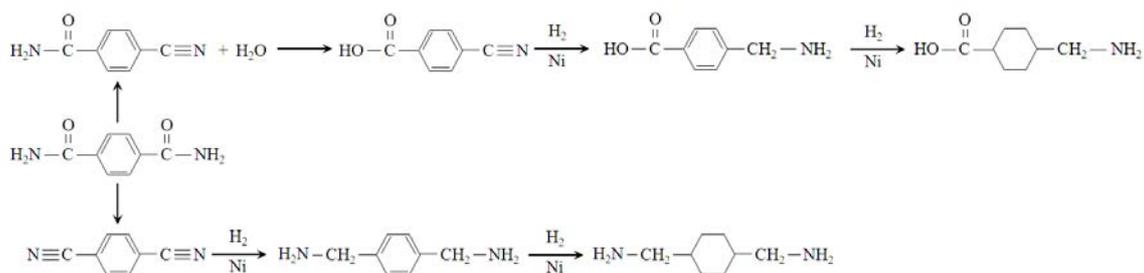


Figura 24. Mecanismo da reação de obtenção de produtos derivados do TDA.

O processo de amonólise pode ser conduzido a médias pressões de 2 MPa e em temperaturas entre 120 a 180 °C, num intervalo de tempo que pode variar de 1 a 7 h de reação. Os produtos obtidos são de alta pureza e podem alcançar 99 % de pureza e até mesmo valores superiores e um rendimento maior que 90 %. Em processos utilizando amônia em EG, com acetato de zinco como catalisador e temperatura de 70 °C, também pode-se obter reações com rendimento superior a 85 % (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

2.6.5. Hidrólise

A hidrólise do PET é o processo de reciclagem química que consiste em uma desesterificação, utilizando como agente despolimerizante a própria água, tendo como produtos AT e o EG (Figura 25) (LORENZETTI *et al.*, 2006; ROSMANINHO, 2005; ASSIS, 2004 e PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

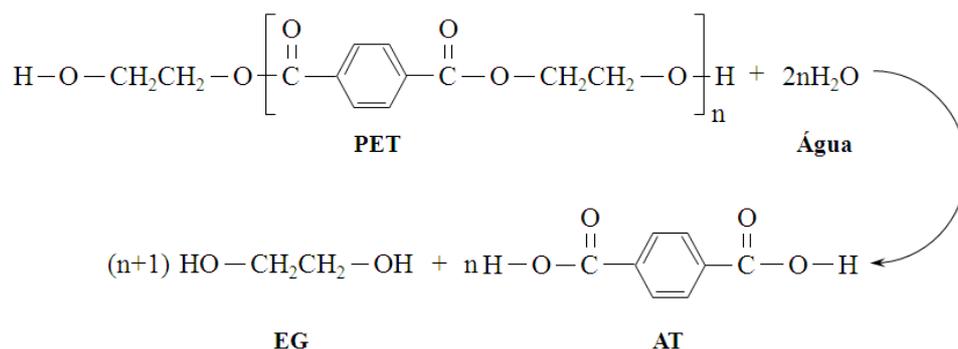


Figura 25. Mecanismo da reação de hidrólise do PET.

Com o desenvolvimento das técnicas de síntese do PET a partir do AT e EG, este processo tem despertado grande interesse, visto sua simplicidade e eficiência.

Muitas pesquisas têm sido feitas para investigar e aperfeiçoar os processos de reciclagem química através de reações de hidrólise. Estes processos hidrolíticos podem ser conduzidos em diferentes meios reacionais comumente conhecidos como: hidrólise ácida, hidrólise básica e hidrólise neutra.

2.6.5.1. Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida é frequentemente realizada utilizando o ácido sulfúrico concentrado, porém outros ácidos também podem ser usados nessa reação, tal como o ácido nítrico ou ácido fosfórico. O mecanismo da hidrólise ácida consiste na protonação do oxigênio carbonílico, seguido de um ataque nucleofílico pela água à carbonila do éster, de forma a promover o rompimento da ligação e posterior remoção do próton pelo íon alcóoxido reconstituindo a carbonila e formando os novos produtos da reação, conforme demonstrado na Figura 26.

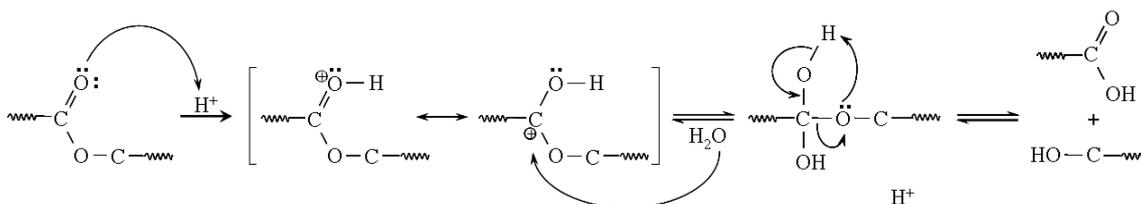


Figura 26. Mecanismo da reação de hidrólise ácida do PET.

As reações de hidrólise ácida são processadas sob diferentes condições, podendo variar a temperatura, a pressão, a concentração do ácido e o tempo de reação.

Segundo LORENZETTI e colaboradores (2006), a despolimerização total do PET ocorre à temperatura ambiente, utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado num período de 30 minutos. E de acordo com pesquisa realizada por ROSMANINHO (2005), o aquecimento do ácido sulfúrico 87 % entre 85 – 90 °C reduz o tempo de despolimerização, alcançando o tempo de 5 min.

No estudo realizado por YOSHIOKA e colaboradores (1998), foram utilizados para despolimerizar 1,5 g de PET em pó, soluções de ácido nítrico (HNO_3) 7 – 13 mol L^{-1} , temperatura entre 70 – 100 °C e pressão ambiente, por um período de até 72 h. O maior

rendimento obtido, foi de 91 %. Em uma solução de concentração 13 mol L^{-1} , temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h de reação. A concentração molar do agente despolimerizante foi definida a partir de estudo realizado por YOSHIOKA e colaboradores (1994), no qual foi estabelecido que somente concentrações superiores a 7 mol L^{-1} de H_2SO_4 eram capazes de despolimerizar toda massa do PET adicionado, num período de 5 h de reação a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, num ambiente pressurizado.

O AT obtido da reação de hidrólise ácida é um sólido branco, que pode ser isolado e purificado através de precipitação e filtração simples. Enquanto, que o EG é geralmente recuperado através de extração com solventes orgânicos, como o tricloroetileno, ou por destilação.

2.6.5.2. Hidrólise Básica

Geralmente, a hidrólise básica do PET ocorre em soluções aquosas de hidróxido de sódio de concentração entre 4 – 20 % massa, podendo ainda usar aminas com constante de dissociação superior a 10^{-5} , como catalisadores da reação.

A reação de hidrólise em meio alcalino consiste no mecanismo descrito por um ataque nucleofílico da hidroxila, fornecida pela base, à carbonila seguido de reestruturação da ligação $\text{C}=\text{O}$ e conseqüentemente, a cisão da ligação CO do éster, liberando o alcóoxido, que por sua vez remove um hidrogênio da água ou do próprio ácido liberado, formando um álcool e um carboxilato, conforme demonstrado na Figura 27. Os produtos finais obtidos da hidrólise básica de PET são o EG e tereftalato de sódio, respectivamente (ROSMANINHO, 2005 e ASSIS, 2004).

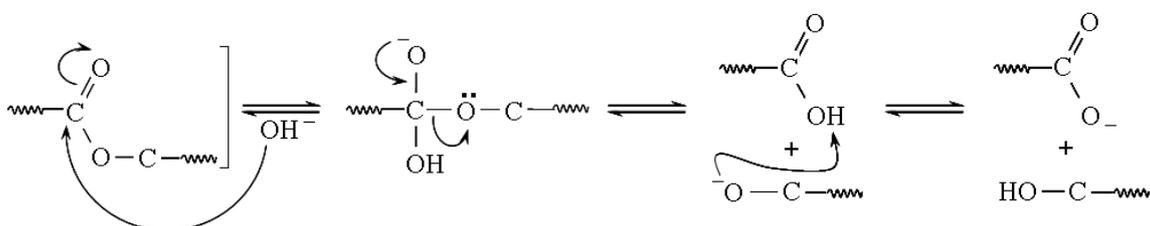


Figura 27. Mecanismo da reação de hidrólise básica de PET.

O tereftalato obtido da reação de hidrólise é solúvel em meio alcalino, sendo necessário acidificar a solução hidrolisada para recuperar o AT, que é posteriormente precipitado e separado por filtração.

As reações de hidrólise geralmente ocorrem num período de 3 a 5 h à temperaturas entre 210 – 250 °C e pressões entre 1,4 – 2 MPa. Quando a hidrólise ocorre na presença de hidróxido de amônio na temperatura de aproximadamente 200 °C, o produto obtido da reação é o sal de diamônio com pureza de até 99 % (ROSMANINHO, 2005).

MANCINI e ZANI (2002) realizaram estudo de hidrólise do PET em diversos meios reacionais e verificaram que o máximo de reatividade alcançada foi de 98 %, a qual ocorreu em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 7,5 mol L⁻¹, meio básico, à temperatura de 100 °C, sob pressão atmosférica e tempo de reação de 5 horas sob agitação magnética constante.

Em outro estudo realizado por CURTI e RUVOLO FILHO (2006), a despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino para a obtenção do AT, apresentou rendimento de 99 %, sob pressão atmosférica e temperatura de 170 °C, com tempo de reação de 10 min e sob agitação magnética. Sendo que, o único solvente usado no processo foi o EG.

Comparando a reatividade de hidrólise do PET em soluções aquosas de NaOH e com soluções de *t*-butóxido de sódio em *t*-butano e metóxido de sódio em metanol, por exemplo, verifica-se que reação com alcóoxido é muito mais efetiva que a hidrólise em meio aquoso (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

2.6.5.3. Hidrólise Neutra

Na hidrólise neutra é utilizado apenas água ou vapor de água para hidrolisar o PET e o mecanismo da reação é igual ao da hidrólise ácida. As reações geralmente ocorre a temperaturas entre 200 a 300 °C e pressões que variam entre 1 a 4 MPa, de forma que a razão molar entre PET/água pode variar de 1:2 a 1:12. A hidrólise neutra é realizada mais efetivamente com o PET fundido, logo, a temperatura de reação é superior a 245 °C, podendo ainda utilizar catalisadores de transesterificação, como acetatos de metais alcalinos ou de zinco. O pH da mistura após a reação de hidrólise varia entre 3,5 - 4,0, valor justificado pela formação do AT e outros produtos intermediários.

A vantagem principal da hidrólise neutra em relação às outras hidrólises (ácida e básica) é que nesse tipo de hidrólise não há formação de diversos sais inorgânicos indesejados e ainda problemas relacionados com a corrosão dos equipamentos devido ao uso de soluções concentradas de ácido ou base. De forma que a hidrólise neutra é considerada mais vantajosa e ecologicamente correta. No entanto, requer condições de reação com pressão e temperatura elevadas.

Dos produtos finais da hidrólise neutra, o AT pode ser separado por filtração e o EG pode ser recuperado através de extração ou por destilação (ROSMANINHO, 2005; ASSIS, 2004 e PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

2.7. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA's têm despertado grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos orgânicos não-biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados. Esse processo é baseado na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidades suficientes para degradar a matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H_2O_2 , O_3 , luz UV (ultra-violeta), ultra-som e sais de ferro (AGUIAR, A. *et al.*, 2007). De todos os POA's, o processo Fenton apresenta vantagens sobre as outras tecnologias de degradação para uma grande variedade de produtos orgânicos perigosos, pois é um processo completamente eficaz e de baixo custo (DUTTA *et al.*, 2001).

2.7.1. Reação de Fenton

A reação de Fenton (Equação 1) é um POA caracterizado pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{2+} em meio ácido os radicais OH gerados possuem elevado potencial de oxi-redução (2,3 V), atacando indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional (PERALTA-ZAMORA e SOUZA, 2005; DUARTE *et al.*, 2005 e MATTOS, 2003).



O radical $\bullet\text{OH}$ pode atuar como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e

anéis aromáticos, inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (AGUIAR *et al.*, 2007).

Para o sistema Fenton homogêneo, o mecanismo de decomposição de H₂O₂ é baseado no modelo previsto por Harber e Weiss, em 1934 (GUIMARÃES, 2007). No entanto, o mecanismo de decomposição sobre catalisadores heterogêneos não é ainda claramente estabelecido. Em 1977, Weiss propôs um mecanismo para a decomposição sobre as superfícies metálicas baseado em dados cinéticos, conforme as seguintes equações:



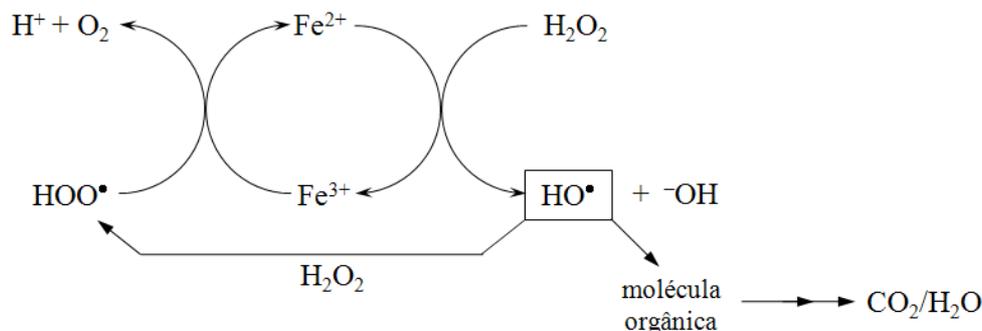
As espécies M_{sup} e M_{sup}^+ representam o metal imobilizado na superfície de uma matriz ou presente na constituição de óxidos, sua forma fundamental, não carregada, e após oxidação, respectivamente.

Nos processos heterogêneos, a principal função do metal na superfície é o processo de transferência de elétrons por um mecanismo similar ao Harber-Weiss tradicional (GUIMARÃES, 2007).

Segundo OLIVEIRA e colaboradores (2007), as reações oxidativas catalisadas por óxidos de ferro, para gerar radical $\bullet OH$, têm recebido atenção especial devido às vantagens em relação ao processo homogêneo que envolve sais solúveis de ferro. Tais vantagens constituem-se em: a facilidade na realização de todas as operações no tratamento do efluente, devido estes sistemas processarem em pH neutro, não necessitarem de etapas de acidificação (pH = 3) e neutralização, pois são caracterizados como sistemas heterogêneos, e o reaproveitamento dos catalisadores usados nas reações.

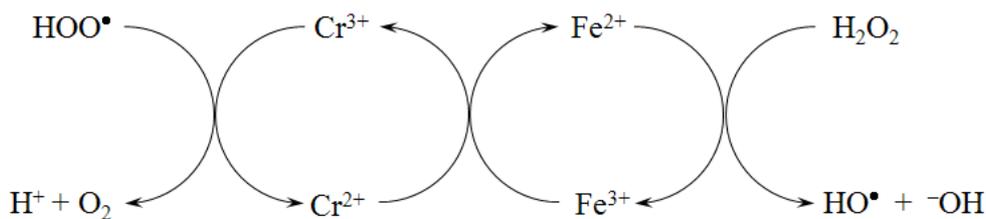
No estudo realizado por MAGALHÃES e colaboradores (2007) foi investigada a degradação do corante azul de metileno mediante a utilização de catalisadores de

magnetitas pura, Fe_3O_4 , e dopadas com diferentes concentrações do íon Cr^{3+} . No caso da magnetita pura, foi proposto um mecanismo baseado na ativação do H_2O_2 para formar o radical $\cdot\text{OH}$ (mecanismo de Haber Weiss), que pode reagir por duas rotas competitivas: uma pela oxidação de uma molécula orgânica e outra pela formação de O_2 via radical $\text{HOO}\cdot$, conforme mostrado no esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo radicalar proposto para a ativação do H_2O_2 pelo Fe^{2+} da magnetita, adaptado de MAGALHÃES e colaboradores (2007).

Para a magnetita dopada com Cr [$\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$], os resultados obtidos sugerem que o Cr na estrutura de magnetita produza dois efeitos: favorecer fortemente a oxidação do azul de metileno em concentrações mais elevadas, o Cr favorece diretamente a decomposição do H_2O_2 a O_2 (Esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo proposto para a participação do Cr na reação de Fenton, adaptado de MAGALHÃES e colaboradores (2007).

2.7.2. Catalisadores de Óxidos de Ferro Magnético

Recentemente, alguns pesquisadores desenvolveram um novo sistema Fenton heterogêneo, baseado em óxidos de ferro magnéticos do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (onde $\text{M} = \text{Ni}$, Co e Mn) e compósitos envolvendo as espécies $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$, que se mostraram altamente

eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos utilizando H_2O_2 , O_3 ou mesmo O_2 (OLIVEIRA *et al.*, 2007; MAGALHÃES *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2006 e LELIS *et al.*, 2003).

A magnetita sintética é geralmente preparada em laboratórios por coprecipitação de precursores férricos de hidroxiaacetato via tratamento térmico a $430\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio (N_2). O processo utiliza como reagentes químicos cloreto férrico (FeCl_3), hidróxido de amônia (NH_4OH) e acetato de amônia ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), todos com alto grau de pureza. As magnetitas substituídas $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ são preparadas com a adição de sais de nitrato de Ni, Co e Mn e posterior oxidação com ar, por um longo período, de acordo com COSTA e colaboradores (2006).

No trabalho realizado por DIAMANDESCU e colaboradores (1998), o método hidrotermal foi utilizado para a síntese de magnetitas substituídas, $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mn, Ni e Cu, em que $0 \leq x \leq 0,375$), sendo utilizados como reagentes para a síntese, hidróxido de sódio e sulfato ferroso.

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Investigar o processo de reciclagem química de resíduos poliméricos de PET pós-consumo através da reação de hidrólise em meio básico e realizar estudo preliminar de degradação catalítica dos monômeros de partida utilizando catalisadores a base de óxidos de ferro sintéticos na Reação de Fenton heterogênea.

3.2. ESPECÍFICOS

- i. Investigar a solubilidade dos resíduos poliméricos de PET pós-consumo em diferentes agentes químicos disponíveis no laboratório;
- ii. Realizar a despolimerização dos resíduos poliméricos de PET pós-consumo via reação de hidrólise básica, otimizando as condições de condução da reação;
- iii. Recuperar os prováveis monômeros advindos da hidrólise do PET pós-consumo;
- iv. Caracterizar os prováveis monômeros resultante da hidrólise do PET pós-consumo por métodos espectroscópicos (absorção na região do infravermelho);
- v. Realizar a degradação da solução pós-hidrólise e do monômero AT via reação de Fenton ($H^+/H_2O_2/Fe^{2+}$) empregando os catalisadores de magnetitas puras (Fe_3O_4) e dopadas ($Fe_{3-x}M_xO_4$, $M = Co$ ou Mn), como fonte de Fe^{2+} ;
- vi. Investigar a eficiência catalítica dos óxidos em estudo através dos processos de adsorção e degradação do azul de metileno, utilizada como padrão de referência.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras de embalagens de PET pós-consumo foram coletadas em lixos domésticos. Sendo que, o estudo realizado neste trabalho foi preferencialmente destinado a embalagens de PET's incolores (transparentes). A Figura 28 mostra alguns exemplares de garrafas PET coletadas aleatoriamente em lixos do setor Sul do Campus da UFAM.



Figura 28. Amostras de garrafas PET coletadas em lixos domésticos.

As amostras de embalagens coletadas foram tratadas previamente, retirando-se as etiquetas e tampas, as quais correspondem a outros tipos de polímeros, seguidas de lavagem com água e detergente neutro, por fim lavadas com água destilada e secas em estufa a 50 – 60 °C por um período de 4 h.

As amostras secas foram preparadas de duas maneiras: (i) uma fração da amostra foi picotada manualmente, com auxílio de tesoura previamente limpa, até obtenção de tamanhos de partículas < 3 mm; (ii) outra fração foi triturada em moinho de facas TECNAL, modelo TE 680 (cedido pela Empresa BrasAlpla, empresa privada produtora de moldes de frascos de plástico, situada no Distrito Industrial), de maneira a obter tamanhos que variaram entre 0,42 a 1,00 mm (Figura 29), a fim de aumentar a área de superfície de contato do material em estudo.

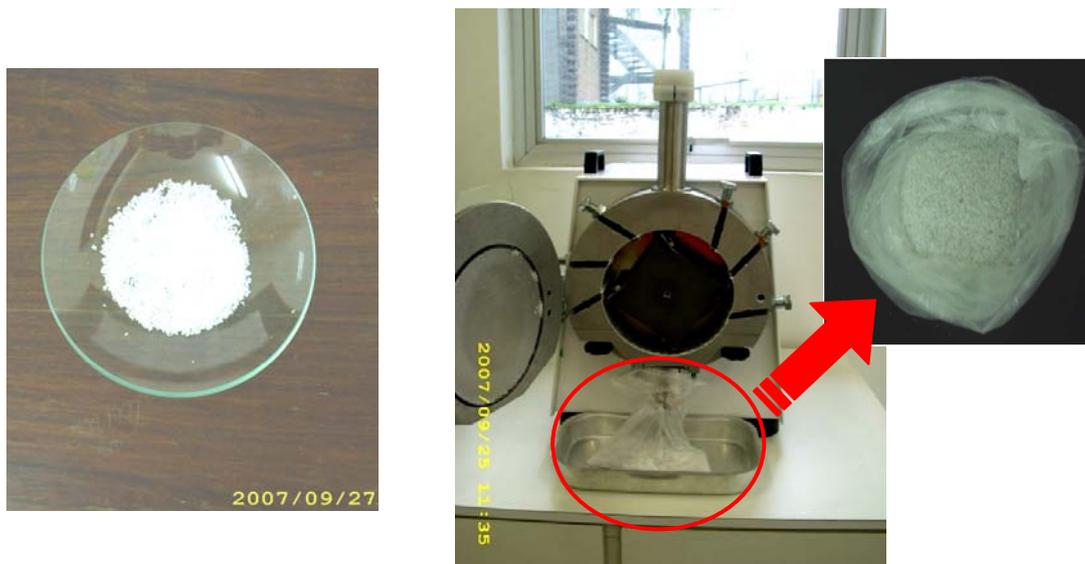


Figura 29. Esquerda - amostra de PET picotada manualmente e Direita - moinho de quatro facas TECNAL e em detalhe a amostra de PET triturada.

4.2. TESTE DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade foram realizados de forma visual. Assim sendo, em um tubo de ensaio misturou-se aproximadamente 0,5 g de amostra de PET picotado (tamanho de partículas < 3 mm) em volumes variados de diversas substâncias químicas a temperatura ambiente ou com aquecimento entre 40 – 80 °C, com observação temporal de até 24 horas. Os agentes químicos empregados foram os seguintes: ácido acético, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, álcool benzílico, álcool etílico, álcool *iso*-propílico, benzeno, clorofórmio, éter etílico, fenol, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, nitrobenzeno, tetracloreto de carbono, tolueno e xileno.

4.3. HIDRÓLISE DO PET

Neste trabalho, optou-se pela reação de despolimerização via mecanismo de hidrólise básica, utilizando equipamentos simples como; sistema de refluxo e filtração a

vácuo. E como agentes despolimerizantes, foram utilizados reagentes de fácil acesso em laboratório de pesquisa da UFAM. Dessa forma, procedeu-se a despolimerização de duas maneiras:

- i. método de Despolimerização via Hidrólise Básica (DHB), que utiliza uma solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ como agente despolimerizante, de MANCINI e ZANI (2002) com molar 5,1g de água por grama de polímero.
- ii. método de Despolimerização via Hidrólise Básica Modificado (DHBM), que utiliza uma mistura contendo 30 g de NaOH:C₆H₅OH (1:1) e tem seu volume completado com água destilada para 50 mL de solução. A mistura foi escolhida em face à propriedade de solubilidade do PET frente ao fenol.

Para realizar as reações de hidrólise do PET, foram mensurados duas quantidades de amostras: uma contendo cerca de 4,00 e outra 5,00 g de PET (cortado manualmente ou triturado em moinho) que posteriormente foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução despolimerizante, que foi adequadamente acoplado a um condensador com mangueiras de entrada e saída de água. O sistema de refluxo foi imerso em banho de óleo para alcançar temperatura acima de 100 °C (Figura 30) por um período de três horas de reação.

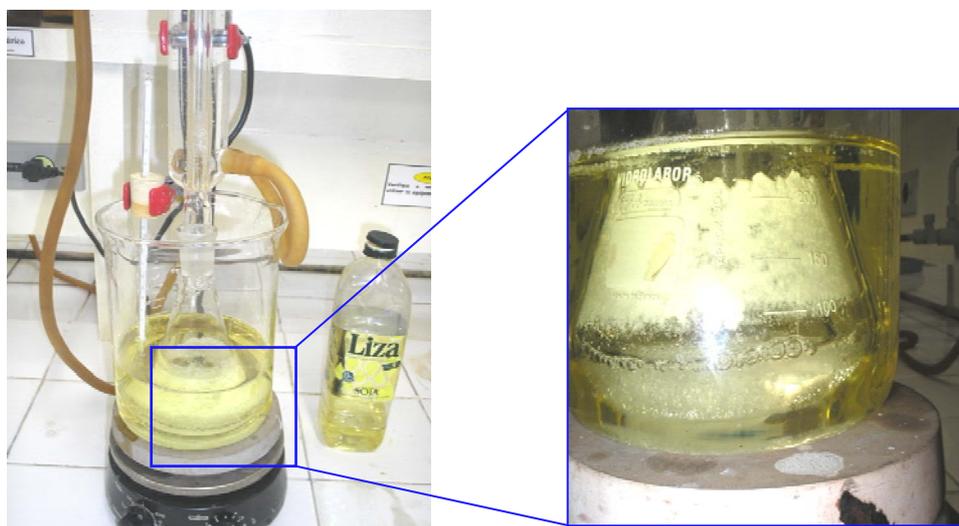


Figura 30. Sistema de refluxo para hidrólise de amostra de PET. Em detalhe, depósito de sólido branco na parede do erlenmeyer.

Após o refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com excesso de água destilada, originando a solução hidrolisada (SH). À fração SH foram adicionados cerca de 10 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, levando a formação de um precipitado branco que foi separado por filtração a vácuo (sólido branco hidratado, SBH). O sólido SBH foi desidratado em estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ (sólido branco anidro, SBA) (Figura 311).

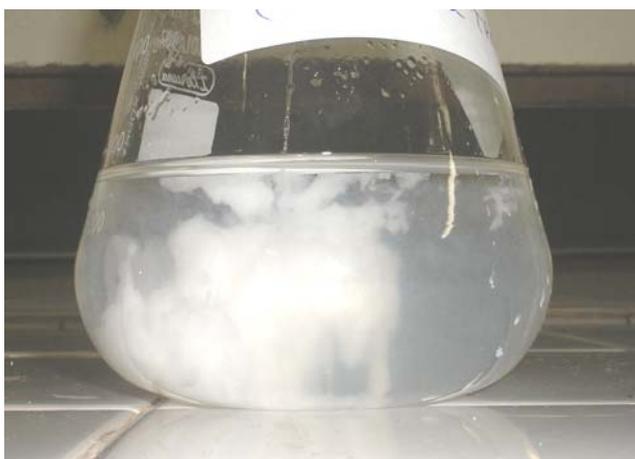


Figura 31. Esquerda – adição de H_2SO_4 à solução pós-hidrólise do PET e **Direita** - sistema de filtração para separação do precipitado branco formado.

A fração líquida coletada em um erlenmyer de 250 mL foi destinada ao processo de destilação simples no laboratório, conforme mostrado na Figura 32. Após a destilação a $100 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ foram obtidas 3 (três) frações: (i) água da destilação (béquer), (ii) fração líquida residual (FLR) retida no balão de destilação e (iii) fração sólida, em grande quantidade, formada na parede do balão, supostamente o sulfato de sódio formado pela adição do ácido sulfúrico à solução básica de hidróxido de sódio. A FLR foi caracterizada por espectroscopia na região do IV.



Figura 32. Sistema de destilação da fração líquida após a filtração.

As reações de hidrólise do PET foram conduzidas sob variações de alguns parâmetros, como: massa de amostra, tamanho das partículas, temperatura, agitação magnética e tempo de reação. De maneira que, os parâmetros adotados para a reação de hidrólise do PET foram aqueles que apresentaram melhores respostas de maneira a otimizar o processo de despolimerização do material em estudo.

4.4. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE

Para o estudo cinético da reação de hidrólise do PET pós-consumo foram realizados ensaios de acordo com o método DHB. A hidrólise completa do PET ocorreu num tempo total de 3 h de refluxo, sendo monitorada em intervalos de 30 min e quantificada a massa de PET restante da reação. Os dados obtidos foram plotados para avaliar o comportamento cinético da reação e propor a provável equação de velocidade de reação.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PÓS-HIDRÓLISE DO PET

As amostras obtidas após a hidrólise do PET pós-consumo foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do IV. As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas KBr (1:100) e as amostras líquidas foram mensuradas diretamente em célula de KBr apropriada (porta-amostra). Os espectros foram obtidos na faixa de $4.000-400\text{ cm}^{-1}$, com 16 scans. E como padrão de referência foi utilizado uma amostra de EG comercial da MERCK 99 % de pureza. As análises foram realizadas em um

espectrômetro modelo Spectrum 2000 (Perkin Elmer) instalado na Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar (CAM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

Para a caracterização do filme do PET (amostra de embalagem de PET pós-consumo) foi utilizado aparelho de FTIR, da Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, com auxílio de um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A amostra foi depositada diretamente sobre o suporte do acessório ATR, o espectro foi obtido na faixa de $4.400 - 515 \text{ cm}^{-1}$, com 16 scans. A opção pela análise da amostra do filme de PET por ATR foi devido a técnica de transmitância ser inadequada para caracterização da amostra, em face da dificuldade de pulverização da amostra e a intensa absorção de radiação na região do IV, de maneira a interferir na qualidade do espectro.

A técnica de ATR consistir na reflexão do feixe de radiação sobre a superfície do filme da amostra analisada (Figura 33), de maneira a atenuar as bandas mais fortes. O suporte da amostra é composto de seleneto de zinco (ZnSe), que permite absorção de radiação abaixo de 550 cm^{-1} . O ATR é uma técnica mais sensível para a observação de grupos funcionais presentes na superfície da amostra, permitindo assim uma análise de excelente qualidade.

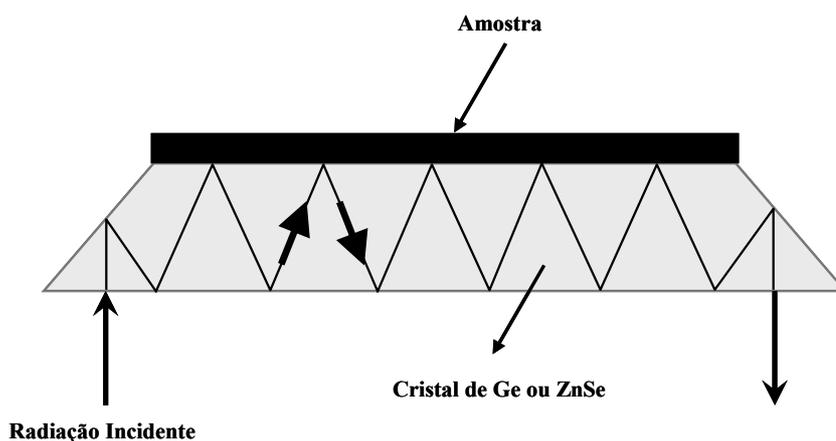


Figura 33. Reflexão da radiação na região do IV em um acessório de ATR (ROSMANINHO, 2005).

4.6. AZUL DE METILENO E O PROCESSO FENTON

Para investigar o processo Fenton foi utilizado o corante azul de metileno (MB – sigla do inglês Methylene Blue; fórmula química, $C_{16}H_{18}N_3Cl \cdot 3H_2O$; NUCLEAR, Brasil) como composto orgânico de referência para o monitoramento dos estudos cinéticos das reações de adsorção e degradação do corante frente aos catalisadores de Fe_3O_4 (Mt), $Fe_{2,60}Co_{0,38}O_{0,02}$ (MtCo) e $Fe_{2,67}Mn_{0,26}O_{0,07}$ (MtMn). Os catalisadores de magnetitas pura e dopadas com Co e Mn, foram preparados, caracterizados e fornecidos pelo Prof. Dr. José Domingos Fabris, líder do Grupo Mössbauer, do Departamento de Química da UFMG.

Procedimento Experimental:

- i. *Azul de Metileno (MB) e curva de calibração* - inicialmente foi construída uma curva de calibração nas seguintes concentrações de MB: 0,5; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 $mg L^{-1}$, conforme Figura 34. As medidas foram realizadas no comprimento de onda máximo, $\lambda_{max} = 663$ nm, previamente determinado com uma varredura da solução de MB de 20,0 $mg L^{-1}$ na faixa de comprimentos de onda entre 400 a 700 nm,



Figura 34. Soluções padrões de MB para construção da curva padrão, com concentração na faixa de 0,5 a 20,0 $mg L^{-1}$.

- ii. *teste de adsorção* - consistiu em verificar a quantidade adsorvida e velocidade de adsorção do MB 20 $mg L^{-1}$ na superfície dos catalisadores durante 70 min. Primeiramente, foram transferidos 5,0 mL da solução de MB 20 $mg L^{-1}$ para um

erlenmeyer de 25 mL e parte desse volume foi transferido para uma cubeta de quartzo para leitura de absorvância em $\lambda_{max} = 663 \text{ nm}$. A concentração determinada foi referente ao tempo zero. Em seguida, foram adicionados 15 mg de catalisador na mesma solução de MB, e a cada intervalo de 10 min, com auxílio de um imã de mão, separou-se o catalisador da solução que foi transferida para cubeta seguida de leitura da absorvância. As medidas de absorvância foram realizadas em um aparelho de espectrofotometria na região do UV-visível, modelo Biomate3 da Thermo Electron Corporation (Figura 35), instalado no Laboratório de DNA do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de UFAM.

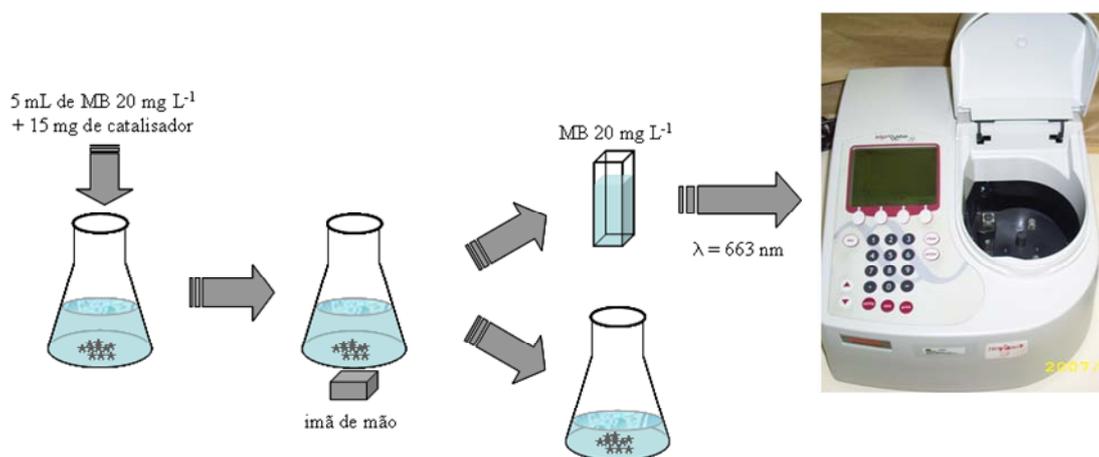


Figura 35. Esquema do teste de adsorção e detalhe do equipamento UV-visível utilizado.

- iii. *reação de Fenton* – Para a reação de Fenton, foi adotado o mesmo procedimento do teste de adsorção, uma mistura contendo 5 mL da solução de MB 20 mg L⁻¹, 25 μL de H₂O₂ 30 %, 15 mg de catalisador, conforme o esquema analítico mostrado na Figura 35. Os sistemas foram monitorados por um período de 45 min, em intervalos de 5 min, de acordo com os trabalhos publicados por MAGALHÃES e colaboradores (2007) e COSTA e colaboradores (2006).

4.7. PROCESSO FENTON PARA O AT

O estudo de degradação do AT, um dos produtos da pós-hidrólise do PET pós-consumo, foi monitorado por medidas espectrofotométricas num aparelho de UV-visível, modelo UVmini 1240 (Shimadzu), do Departamento de Química da UFMG, utilizando $\lambda_{max} = 285$ nm, previamente determinado pela varredura da solução 50 mgL^{-1} de AT na faixa entre 400 a 800 nm.

Procedimento Experimental:

- i. *solução estoque de AT* 50 mgL^{-1} - foi preparada em balão volumétrico de 250,0 mL, com a adição de 0,0125 g de AT, 10 mL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 a 3 gotas de H_2SO_4 10 % (pH próximo a 6). O volume do balão foi completado com água destilada.
- ii. *curva de calibração* – para construir a curva de calibração a partir da solução estoque foram preparadas soluções com as seguintes concentrações de AT: 2,5; 5,0; 25,0 e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, de AT. De posse das medidas de absorvâncias dessas soluções foi plotada a curva padrão para o AT.
- iii. *teste de adsorção* - para o teste de adsorção do AT, foram utilizadas alíquotas de 10,5 mL de solução de AT 50 mg L^{-1} e os catalisadores de Mt, MtCo e MtMn, respectivamente. O monitoramento teve um período total de 70 min de reação, sendo feito a leitura espectrofotométrica com intervalos variados entre 5 a 15 min. O procedimento experimental realizado foi semelhante ao procedimento aplicado à solução de referência MB.
- iv. *reação de Fenton* – para a reação de Fenton, foram preparadas alíquotas contendo 10,5 mL de solução 50 mg L^{-1} de AT, 0,3 mL de H_2O_2 30 % e 45 mg dos respectivos catalisadores; Mt, MtCo e MtMn, conforme esquema analítico mostrado na Figura 35, por um período de 60 min. A medida espectrofotométrica foi feita a cada intervalo de 10 min.

4.8. REAÇÃO FENTON DA SOLUÇÃO PÓS-HIDRÓLISE DO PET (SH) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Para determinação da quantidade de COT, preparou-se uma solução pós-hidrólise do PET de concentração de carbono estimada de 50 mg L^{-1} . A solução foi preparada a partir de uma alíquota de 1,0 mL da solução pós-hidrólise, a qual foi transferida para um balão volumétrico de 200,0 mL, aferido com água destilada e homogeneizado. Dessa solução, foi retirado cerca de 10,5 mL e transferida para um erlenmyer de 25 mL contendo cobalto, que foram deixados em contato por um período de 24 h. Em seguida foram adicionados á amostra 0,3 mL de H_2O_2 30 % e 45 mg do catalisador MtMn. Após 60 min de reação Fenton, foi feito a retirada do catalisador com auxílio de um imã de mão e a solução foi submetida à medida da quantidade de carbono orgânico total, a qual foi realizada em um equipamento TOC - VCPH (Shimadzu), e para auxiliar na interpretação dos dados foram também realizadas medidas de espectroscopia na região do IV, em um equipamento de FTIR, modelo Spectrum GX (Perkin Elmer), com auxílio de um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). As medidas de COT e FTIR/ATR foram realizadas no laboratório do Departamento de Química da UFMG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SOLUBILIDADE DO PET

Os testes de solubilidade do PET serviram para verificar o agente químico orgânico ou inorgânico capaz de solubilizar completamente o PET.

A investigação da solubilidade dos resíduos de PET pós-consumo foi realizada com diferentes agentes químicos conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de solubilidade dos agentes químicos para os resíduos de PET pós-consumo.

Agente Químico	$(\theta \pm 1)^{\circ}\text{C}$	$(t \pm 1)/\text{min}$	Solubilidade
Ácido Acético	25	25	Nula
Ácido Clorídrico + Ácido Sulfúrico (1:1)	25	20	Nula
Ácido Nítrico	25	30	Nula
Ácido Sulfúrico	25	60	Parcial
Álcool Benzílico	25	20	Parcial
	~ 80	20	Parcial
Álcool Etilico	25	25	Nula
Álcool <i>iso</i> -propílico	25	25	Nula
Benzeno + Clorofórmio (1:1)	25	20	Nula
Éter Etilico	25	20	Nula
Fenol	25	20	Parcial
	~ 40	5	Total
Hidróxido de Amônio	25	20	Nula
Hidróxido de Sódio	25	20	Nula
Nitrobenzeno	25	25	Nula
	~ 80	5	Parcial
Nitrobenzeno + Clorofórmio (1:1)	25	20	Parcial
Tetracloroeto de Carbono	25	20	Parcial
Tolueno	25	20	Nula
Xileno	25	20	Nula

Legenda: θ - temperatura. t - tempo.

A mistura resultante do material solubilizado, seria posteriormente submetida à degradação catalítica via reação de Fenton heterogênea, utilizando os catalisadores de magnetitas puras (Fe_3O_4) e dopadas com Co ($\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$) e Mn ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$), a fim de obter compostos orgânicos intermediários, monômeros ou promover a desmineralização total da mistura polimérica.

Porém, pôde-se verificar que os agentes químicos que apresentaram maior grau de solubilidade foram o fenol ($\sim 40^\circ\text{C}$). Entretanto, o fenol é um solvente orgânico muito tóxico e agressivo, provocando envenenamento por absorção cutânea e se for ingerido, mesmo em pequena quantidade, pode causar vômito, paralisia, coma e morte (MANO *et al.*, 2004), conseqüentemente foi considerado inviável para uso como agente solubilizante do PET nas reações de degradação.

Os outros solventes testados apresentaram baixíssimo grau de solubilidade frente à resina polimérica de PET a temperatura ambiente ou com aquecimento brando. Dentre esses agentes químicos, encontram-se o nitrobenzeno, tetracloreto de carbono (ambos tóxicos por inalação, em contacto com a pele e por ingestão) e álcool benzílico (nocivo por inalação e ingestão), mistura nitrobenzeno e tetracloreto de carbono (1:1). O ácido sulfúrico concentrado também se destacou no teste de solubilidade após 24 h em contato com a resina, mas é inadequado para ser utilizado nesse processo, devido ao seu elevado poder corrosivo.

Desta forma, os agentes químicos testados nessa etapa do processo, não apresentaram resultados promissores para a realização da próxima etapa do estudo proposto, uma vez que, esses atuam como interferentes, sendo muito tóxicos, de difícil manipulação e de custo elevados.

5.2. HIDRÓLISE DO PET

As reações de hidrólise foram realizadas pelos métodos DHB e DIBM. As amostras dos resíduos do PET pós-consumo picotados (tamanho de partículas $< 3\text{mm}$) e moídas (tamanho de partículas entre 0,42 e 1,00 mm), foram hidrolisadas sob as

mesmas condições de temperatura, quantidade de material e tempo de reação, apresentando os seguintes resultados:

- i. *amostras dos resíduos PET picotados* – os resultados foram qualitativamente satisfatórios. A média de rendimento da reação de hidrólise pelo método DHB foi de 88,6 %, sendo cerca de 8 % maior do que o método DHBM (82,1 %). O produto resultante do método DHB da despolimerização foi aparentemente mais limpo, visto que são compostos de fácil separação e purificação. Enquanto que, o produto sólido obtido pelo método DHBM apresentou odor característico de fenol e partículas residuais agregadas de tamanhos irregulares.
- ii. *amostras dos resíduos PET triturados (maior área superficial)* – apresentaram melhores resultados em comparação com às amostras picotadas manualmente. Vale ressaltar que, alguns parâmetros (massa da amostra, temperatura e tempo de reação) foram ajustados visando otimizar o processo de hidrólise. Assim sendo, as reações conduzidas sem agitação mecânica apresentaram rendimentos superiores comparadas com as reações sob agitação. A reação de hidrólise do PET, que foi realizada com a adição de um pré-tratamento da amostra, apresentou rendimento 99,7 %, com uma redução de 1/6 do tempo gasto para a reação. O pré-tratamento consistiu na imersão da amostra em solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ por 48 h antes de iniciar a reação. Os resultados de alguns ensaios de hidrólise dos resíduos de PET são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros experimentais e rendimentos da reação de despolimerização da amostra dos resíduos de PET pós-consumo em meio básico.

Ensaio	Amostra	Massa/g	($\theta \pm 2$)/°C	($t \pm 1$)/min	Rendimento/%
1	picotada ^c	5,0072	110	180	90,69
2 ^a	picotada ^c	5,0004	110	180	71,43
3 ^a	picotada ^c	5,0011	120	180	77,90
4	triturada ^d	3,9956	110	180	96,91
5	triturada ^d	4,0036	120	150	100,00
6	triturada ^d	5,0020	110	180	99,96
7	triturada ^d	5,0019	120	180	99,98
8 ^b	triturada ^d	5,0011	120	150	99,72

θ^b	triturada ^d	5,0011	120	180	99,99
------------	------------------------	--------	-----	-----	-------

Legenda: θ - temperatura. t – tempo. ^a reação com agitação. ^b amostra pré-tratada em solução de NaOH por 48 h. ^c tamanhos de partícula < 3 mm. ^d tamanhos de partículas entre 0,42 e 1,00 mm.

As reações de hidrólise descritas no trabalho realizado por MANCINI e ZANI (2002) foram conduzidas sob agitação mecânica com velocidades entre 110 e 1360 rpm. A hidrólise promovida na maior velocidade de agitação (1360 rpm) foi mais efetiva atingindo o máximo de conversão em menor tempo para a amostra do PET. Dessa forma, os processos de hidrólise deste trabalho foram realizados sem e com agitação mecânica (velocidade ~300 rpm) para avaliar a influência deste parâmetro no meio reacional. Após os experimentos, foi observado que a reação de hidrólise sem agitação mecânica teve maior rendimento comparadas com as reações realizadas com agitação. Porém, CURTI e RUVOLO FILHO (2006) observaram nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ampliada 200× as amostras de PET submetidas ao processo de hidrólise, regidas com baixas velocidades de agitação (< 500 rpm). Estas apresentavam superfície recoberta pelo Na₂-AT (tereftalato dissódico) dificultando a sua desagregação para a solução, o que está concordante com o observado. No entanto, na hidrólise promovida sem agitação, as prováveis partículas de Na₂-AT formadas migraram, se acumulando nas paredes do erlenmeyer deixando a solução livre para prosseguimento do processo conforme mostrado na Figura 30. Esse efeito pode ser devido à provável diferença entre a temperatura externa (banho de óleo) e interna (reação de hidrólise), e ainda a forma do recipiente de condução da hidrólise.

O pré-tratamento da amostra de PET (ensaio 8 da Tabela 3) contribuiu diretamente no aumento do rendimento da reação de hidrólise, esse procedimento pode ser significativo na reação de despolimerização de grandes quantidades de resíduos poliméricos, processo industrial.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PÓS-HIDRÓLISE DO PET PÓS-CONSUMO

A Figura 36 apresenta os espectros de absorção na região do IV das amostras de embalagem PET (filme), do SBH e do SBA (sólidos resultantes da pós-hidrólise do PET). Observam-se diferenças nítidas dos perfis gráficos entre os espectros do PET e dos sólidos SBH e SBA, sendo menos acentuada a diferença entre os dois últimos.

No espectro do PET são observadas bandas de absorção intensas em 1712, 1240 e 1094 cm^{-1} . Essas bandas são típicas de COO de ésteres, as bandas de baixa intensidade em 1016 e 722 cm^{-1} são correspondentes a C-H de aromático e as bandas fracas em 1456, 968 e 844 cm^{-1} que confirma ser de um material de boa cristalinidade de acordo com MANO e colaboradores (2004).

O espectro da amostra SBH apresenta uma banda de absorção larga de intensidade média em 3438 cm^{-1} , característico de vibração de OH de moléculas de águas com ligações de hidrogênio. Essa observação, apoiada na ausência dessa banda de absorção na amostra SBA, que confirmou a necessidade de secar a amostra em estufa para remover as moléculas de água agregadas à superfície da amostra SBH.

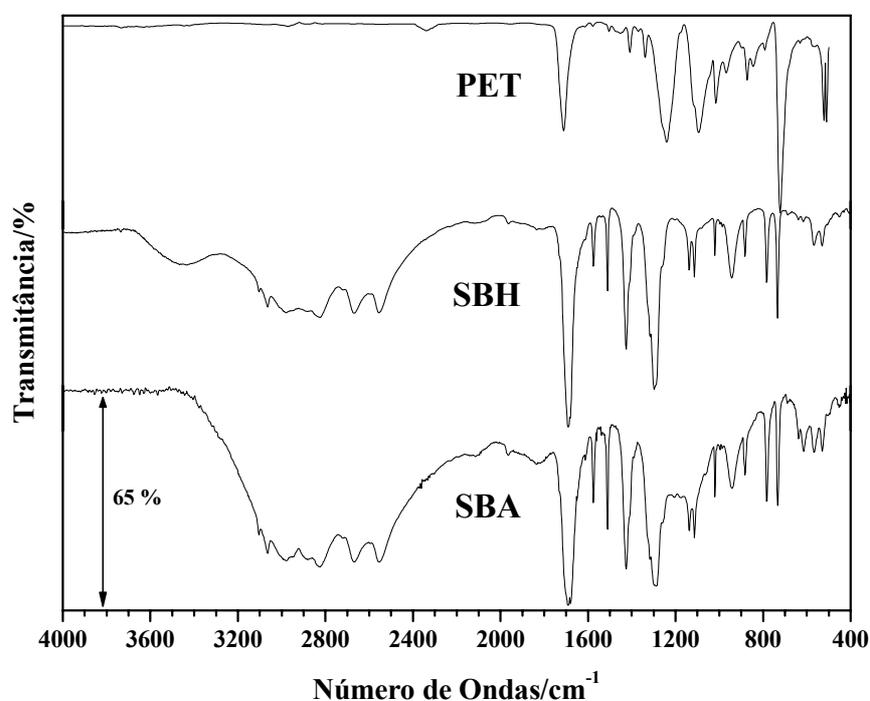


Figura 36. Espectros de absorção na região do IV das amostras de embalagem PET (filme), do SBH e do SBA (sólidos resultantes da pós-hidrólise do PET), na faixa 4.000 a 400 cm^{-1} .

Em contrapartida, com exceção da banda em 3438 cm^{-1} , os espectros das amostras SBH e SBA, praticamente se sobrepõem, com espectros típicos de ácidos carboxílicos. No caso dos monômeros (o que se deseja!), o espectro é definido pela banda larga entre 3400 a 2200 cm^{-1} (múltiplas absorções em 3064, 2980, 2824, 2670 e

2554 cm⁻¹), atribuída ao final –OH ligado à carbonila (C=O), bem como a própria banda de carbonila, que se localiza em 1690 cm⁻¹ e não mais em 1712 cm⁻¹ como no PET (LOPES e FASCIO, 2004; MANO *et al.*, 2004).

O índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual a 6 é compatível com a presença de um anel aromático com duas insaturações (LOPES e FASCIO, 2004), que se confirma com a presença das bandas de absorções entre 1576 a 1426 cm⁻¹ típicas de C=C e das outras bandas fortes entre 882 e 732 cm⁻¹ de estrutura de benzeno dissustituído.

Estas considerações e a comparação dos espectros das amostras SBH e SBA com aqueles encontrados na literatura contribuem para a confirmação positiva dos referidos espectros como sendo de ácido tereftálico (AT) com fórmula molecular C₈H₆O₄. Por conseguinte, pode-se ressaltar a eficiência do processo de reciclagem química e de purificação adotados (MANCINI e ZANIN, 2002; SILVERSTEIN *et al.*, 1991).

O monômero AT, caracterizado por espectroscopia na região do IV, foi separado da solução pós-hidrólise do PET por precipitação utilizando ácido sulfúrico concentrado segundo o mecanismo proposto na Figura 37 e posterior filtração à vácuo. Isto por que a reação de hidrólise do PET promovida por NaOH aquoso produziu um sal de sódio do ácido, tereftalato dissódico, solúvel em água (MANCINI e ZANI, 2003; SOLOMOS e FRYHLE, 2002).

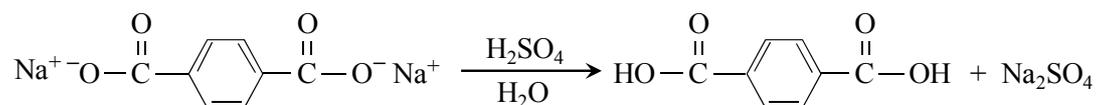


Figura 37. Mecanismo proposto para a precipitação do AT.

Além do tereftalato dissódico e do sulfato de sódio presentes na solução pós-hidrólise do PET, o outro monômero que dá origem ao mero (unidade básica do polímero) do poli(tereftalato de etileno), o etileno glicol, também está presente na solução aquosa.

A Figura 38 é correspondente aos espectros na região do IV da amostra da FLR, resultante da destilação a 105 ± 2 °C e filtração, e do EG comercial que foram analisados e confrontados com os dados da literatura. Os perfis gráficos semelhantes entre si e as posições das bandas de absorção coincidentes nos dois espectros, conduz a afirmar que positivamente a amostra FLR é referente ao EG, obtido da hidrólise do PET e que nesse caso apresenta um apreciável teor de impurezas de Na_2SO_4 (decorrente da acidificação da solução de hidrólise) e água.

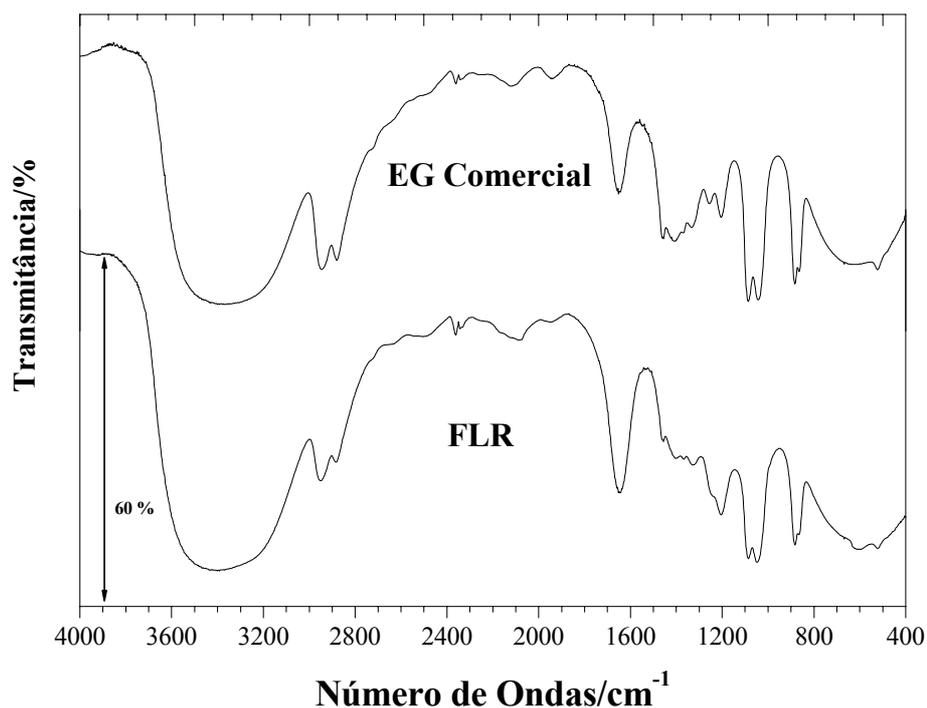


Figura 38. Espectros na região de absorção no IV das amostras de EG-comercial e FLR, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

ZHANG e colaboradores (2008) estudaram as interações das ligações de hidrogênio entre o EG e a água (Figura 39) via espectroscopia na região do IV. Eles observaram que o aumento da proporção de H_2O em volume no EG deslocava a banda de absorção de vibração relacionada ao estiramento OH entre 3.396 a 3.349 cm^{-1} e de dobramento entre 1.647 a 1.657 cm^{-1} entre 10 e 90 %v/v de H_2O .

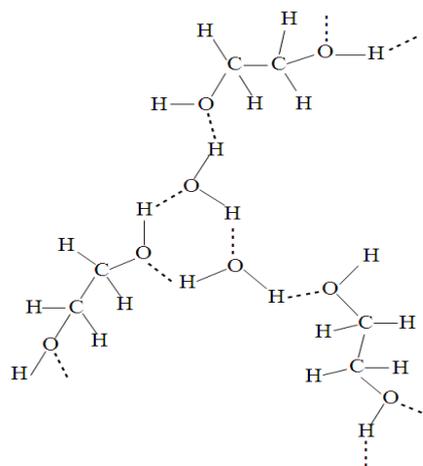


Figura 39. Interação de hidrogênio entre as moléculas de EG e H₂O proposta por ZHANG e colaboradores, 2008.

Com base nesse estudo e nos valores observados das bandas de vibração de OH de estiramento e desdobramento da amostra da FLR e do EG comercial foi calculado a fração de H₂O, em percentual volume %v/v de H₂O, presente nas amostras, conforme dados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de absorção no IV de OH estiramento e desdobramento, e percentual de H₂O nas amostras de EG calculado de acordo com as observações de ZHANG e colaboradores (2008).

Amostra	OH estiramento	OH desdobramento	%v/v de H ₂ O
EG comercial	3368	1652	31
FLR	3392	1646	83

O resultado revelou elevado teor de água, tanto para a amostra comercial, e muito mais para a amostra FLR, o que mostra que nesse caso a destilação simples não é um bom método de purificação desse monômero, uma vez que o mesmo é altamente higroscópico, o que já se observa para a amostra comercial com alto grau de pureza.

5.4. CINÉTICA DA REAÇÃO HETEROGÊNEA DA HIDRÓLISE DO PET

Como contribuição para a compreensão do mecanismo da reação de hidrólise foi investigado a cinética da reação, visando determinar a ordem da reação e a equação que melhor descreve o comportamento de consumo do polímero para a formação das frações

dos monômeros de partidas (frações sólida e líquida, posteriormente purificadas). Para tal, foi empregado o método DHB, utilizando cerca de 5,0000 g de amostra de embalagem PET pós-consumo triturada e submetida a refluxo $(120\pm 2)^{\circ}\text{C}$ durante 180 min, sendo registrado a cada 30 min de reação a massa da amostra que não reagiu. A percentagem de massa degradada do PET ($\%m_d$) foi determinada por gravimetria, segundo a Equação 7:

$$\%m_d = \frac{m_{\text{PET},i} - m_{\text{PET},r}}{m_{\text{PET},i}} \times 100 = X_{\text{PET},r} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde $m_{\text{PET},i}$ corresponde à massa inicial da amostra de PET, $m_{\text{PET},r}$ corresponde à massa de PET não reagida após um determinado tempo de reação e $X_{\text{PET},r}$ corresponde a fração de massa da amostra de PET degradada.

Segundo CURTI e RUVOLO FILHO (2006), a reação quando ocorre em meio heterogêneo convertendo as partículas sem reação no núcleo, indica que nessa situação o produto da reação é extraído da superfície da amostra não reagida concomitantemente à reação, tornando-a mais reativa e mais susceptível a constantes ataques dos grupos hidroxila presentes na solução reagente. Essa consequência é a ocorrência de uma maior quantidade de poros ou rachaduras com dimensões menores na superfície da partícula do PET que aumenta a reatividade da mesma nos instantes finais da reação.

Portanto, nesse caso e de acordo com trabalhos de CURTI e RUVOLO FILHO (2006), YOSHIOKA e colaboradores (2001) e YOSHIOKA e colaboradores (1998), a fração de massa degradada do PET em hidróxido de sódio é proporcional a área superficial efetiva das partículas. Dessa forma, para efeito de comparação os dados experimentais foram ajustados pelos modelos cinéticos da integração de primeira ordem (ATKINS, 1995) e o proposto por CURTI e RUVOLO FILHO (2006). A Equação 8 obtida da integração da velocidade de reação de primeira ordem

$$X_1 = -\ln(1 - X_{\text{PET},r})_t - \ln(1 - X_{\text{PET},r})_0 = kt, \quad \text{Equação 8}$$

onde k é a constante de velocidade de reação e t o tempo expresso em min. Uma vez, conhecido o valor de k pode-se determinar o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) que é dada por:

$$t_{1/2} = \frac{0,6932}{k}. \quad \text{Equação 9}$$

A Equação 10 foi proposta por CURTI e RUVOLO FILHO (2006) que leva em consideração a área superficial efetiva da amostra em que as partículas têm a forma geométrica de paralelepípedo:

$$X_2 = -\ln(1 - X_{\text{PET},r})_t - \frac{X_{\text{PET},r}}{c} = k_v t, \quad \text{Equação 10}$$

onde c é uma constante empírica do ajuste dos dados experimentais e k_v é a constante de velocidade aparente de reação, a qual é dada por:

$$k_v = \frac{2akC_R \exp^{1/c} S_0}{V_0 \rho} \quad \text{Equação 11}$$

em que a é uma constante empírica, C_R é a concentração do reagente (NaOH), S_0 é a área geométrica superficial média (forma de paralelepípedo), V_0 é o volume médio do paralelepípedo e ρ é a densidade do PET.

Para o método de CURTI e RUVOLO FILHO (2006) foi estimado iterativamente com precisão de 0,001 o valor de $c = 0,467$, esse valor foi maior do valor estimado pelos autores ($c = 0,230$). Essa discrepância pode ser atribuída a forma geométrica (paralelepípedo) e o tamanho médio das partículas da amostra, uma vez que neste estudo, a amostra triturada apresentava partículas com tamanho médio $\sim 0,71$ mm e formas geometricamente irregulares.

A partir da regressão linear dos dados cinéticos, obtidos pelos dois métodos mostrados na Figura 40, foram calculadas as constantes de velocidades da reação, $k = 0,0354 \text{ min}^{-1}$ e $k_v = 0,0510 \text{ min}^{-1}$ (aparente), da amostra do PET.

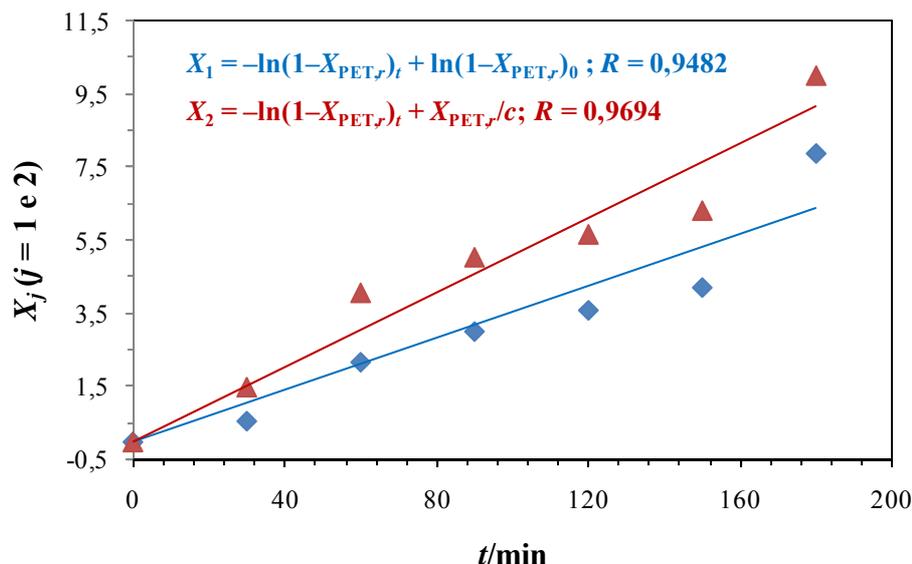


Figura 40. Cinética da reação heterogênea de despolimerização (hidrólise básica) da amostra de PET pós-consumo e os ajustes de regressão linear dos mínimos quadrados utilizados nos métodos de integração de primeira ordem e de CURTI e RUVOLO FILHO (2006).

Para os dois métodos investigados, observa-se uma dependência direta e linear com correlação da reta, $R > 0,94$. Isso sugere que a reação na superfície sólida do PET, catalisada por íons OH^- é a etapa determinante da reação e a constante de velocidade aparente é diretamente proporcional à concentração de íons OH^- presentes no meio reacional. A reação de hidrólise de um éster em sistema refluxo com o hidróxido de sódio aquoso produz um álcool e o sal de sódio do ácido, conforme demonstrado na Figura 41.

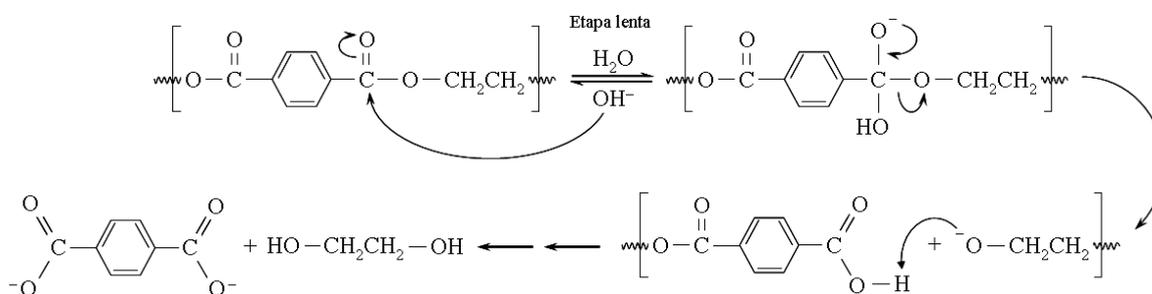


Figura 41. Mecanismo da reação de hidrólise catalisada por íons OH^- .

O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente, de forma que a hidrólise de um éster promovida por uma base é, portanto, uma reação essencialmente irreversível (SOLOMOS e FRYHLE, 2002).

Comparando-se os valores de k_v dos resultados de YOSHIOKA *et al.* 1998; YOSHIOKA *et al.* 2001; WAN *et al.*, 2001; CURTI e RUVOLO FILHO 2006 com o obtido neste trabalho verifica-se que são de 16 a 53 vezes menores. Assim, a partir dessa comparação e apoiada nas observações de CURTI e RUVOLO (2006) pode-se verificar que o meio reacional alcalino, sob as condições otimizadas no item 5.2 é mais eficiente e comercialmente mais vantajoso comparado ao meio ácido ou básico citados em outros trabalhos.

5.5. SISTEMA DE FENTON E CATALISADORES

5.5.1. Estudo Cinético da Adsorção e Degradação do MB

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. O corante MB é muito utilizado nos estudos de adsorção e degradação, devido à facilidade de acompanhamento das reações através da descoloração da solução deste corante que apresenta cor azul intensa (OLIVEIRA, *et al.*, 2007). O MB em meio aquoso encontra-se ionizado, na forma catiônica, conforme mostrado na Figura 42.

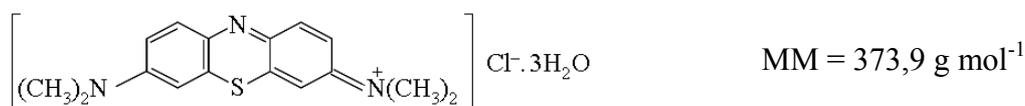


Figura 42. Estrutura molecular do corante MB na forma catiônica.

Visando o estudo de adsorção e degradação catalítica do MB, primeiramente foi plotada a curva padrão do MB, absorvância *versus* concentrações (0,50 a 20,00 mg L⁻¹ do MB) (Figura 43) que mostrou uma excelente linearidade, $R > 0,99$.

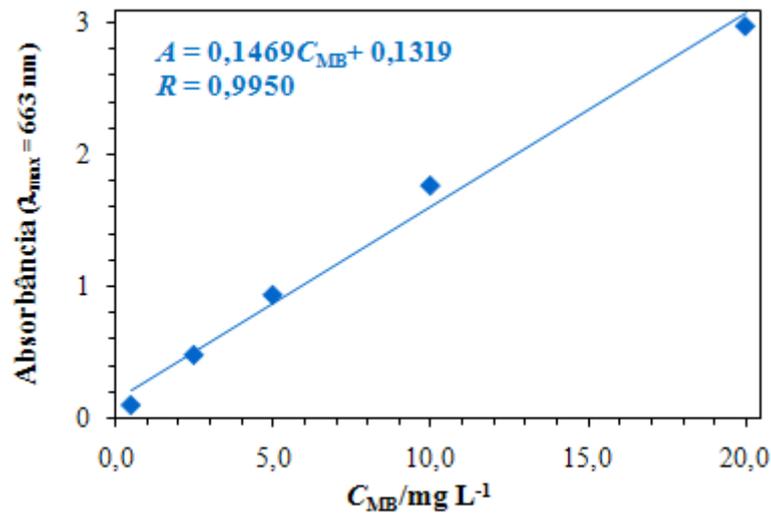


Figura 43. Gráfico da curva padrão do corante MB.

O estudo cinético preliminar sugeriu que os 70 min foram suficientes para atingir o equilíbrio no processo de adsorção (Figura 44). Além do mais, o processo da cinética de adsorção para os diferentes catalisadores, mostra um aumento significativo da adsorção do MB nas superfícies dos catalisadores na seguinte ordem: Mt (32,7 %) < MtMn (87,4 %) < MtCo (90,5 %), sendo que, próximo ao equilíbrio da adsorção máxima do MB os catalisadores MtCo e MtMn tiveram praticamente a mesma capacidade de adsorção. Em geral, para todos os três sistemas (corante MB + catalisador), houve uma diminuição da capacidade da adsorção, q_e , com o aumento do tempo.

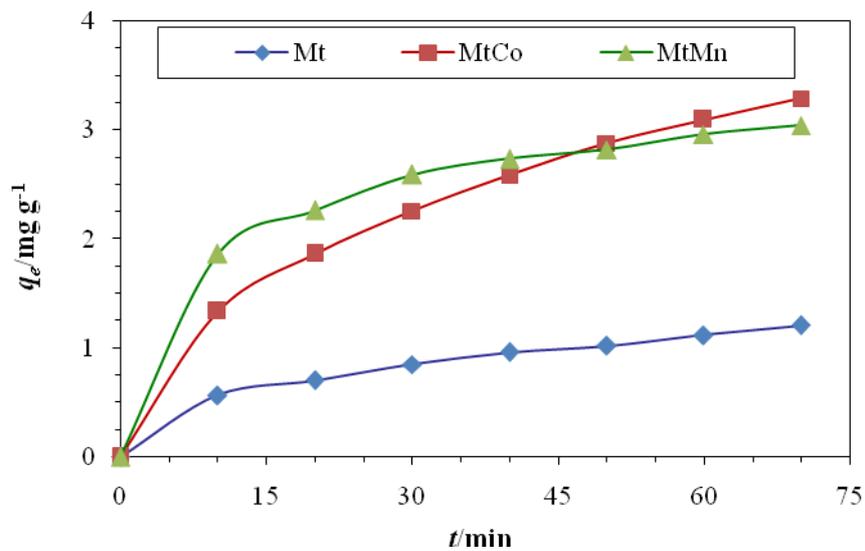


Figura 44. Capacidade de adsorção dos catalisadores pelo MB.

Para definir a ordem da reação de adsorção, foram investigados os parâmetros cinéticos para o processo de adsorção em função da variação de adsorção do MB pelos catalisadores no intervalo de tempo de contato entre 0 a 70 min. Os dados obtidos foram analisados por diversos modelos cinéticos de adsorção em sistema líquido-sólido, sendo que os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (MESSINA e SCHULZ, 2006), Lagergren de primeira-ordem (MITTAL *et al.*, 2007; SOON-AN *et al.*, 2007; CHEN e ZHU, 2007; SPINELLI *et al.*, 2005; MATHIALAGAN e VIRARAGHAVAN, 2002; PERIASAMY e NAMASVAYAM, 1994,) e pseudo segunda-ordem (HO, 2006) foram os que apresentaram melhores concordâncias com os dados experimentais.

A equação do modelo pseudo primeira-ordem (Equação 13) pode ser obtida de acordo com a expressão da velocidade de reação:

$$v = \frac{dq_e}{dt} = -kq_e^n, \quad \text{Equação 12}$$

$$\log v = \log k - n \log q_e, \quad \text{Equação 13}$$

onde v é a velocidade de adsorção, q_e é a capacidade de adsorção, k é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem e n é a ordem do processo de adsorção.

A equação do modelo de Lagergren de primeira-ordem (Equação 15) é uma das mais utilizadas para avaliar a taxa de adsorção de solutos em soluções líquidas, sendo representada por

$$\frac{dq_t}{dt} = k_L(q_e - q_t), \quad \text{Equação 14}$$

integrando a Equação 14 para as condições de contorno $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , fica

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_L t}{2.303}, \quad \text{Equação 15}$$

onde k_L é a constante de velocidade de adsorção de Lagergren de pseudo primeira-ordem, q_e e q_t significa a quantidade de adsorbato no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

Enquanto que, a equação do modelo cinético de pseudo segunda-ordem pode ser escrita como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 16}$$

onde k é a constante de velocidade de adsorção. Separando as variáveis na Equação 16, integrando com as mesmas condições de contorno aplicadas na Equação 14 e rearranjando obtém-se:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{Equação 17}$$

e representando na forma linear de

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t. \quad \text{Equação 18}$$

onde, k é a constante de taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem.

Dessa forma, as Figuras 45, 46 e 47 mostram os gráficos dos ajustes dos modelos cinéticos pseudo primeira-ordem (plotado $\log(v)$ versus $\log(q_e)$), Lagergren primeira-ordem (plotado $\log(q_e - q_t)$ versus t) e pseudo segunda-ordem (plotado t/q_t versus t), respectivamente. A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros determinados pelos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, Lagergren e pseudo segunda-ordem. Esses valores permitem uma interpretação apropriada do modelo que pode ser aplicado ao processo de adsorção.

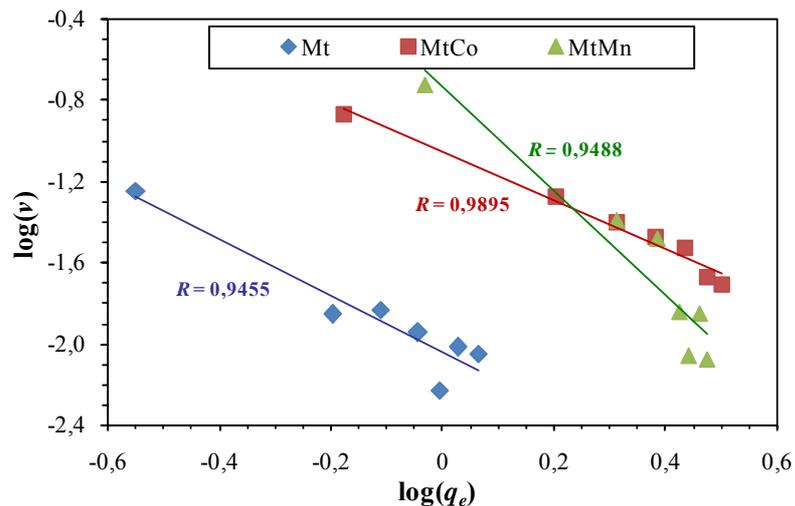


Figura 45. Modelo cinético pseudo primeira-ordem de adsorção de MB na superfície dos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

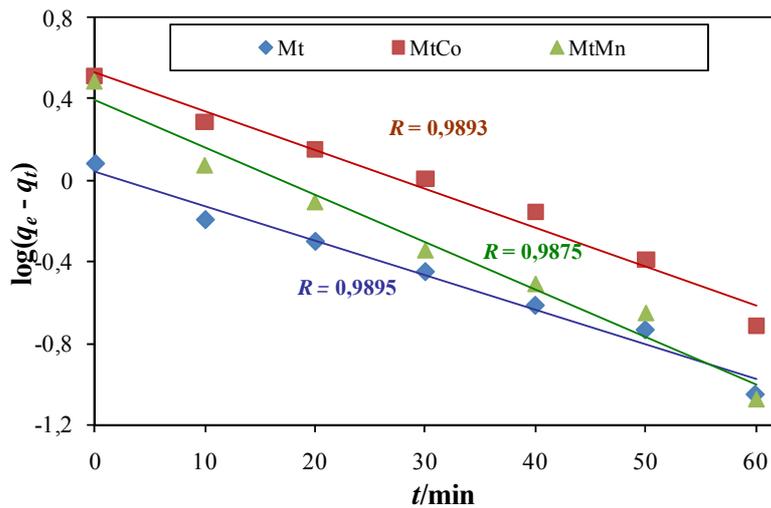


Figura 46. Modelo cinético de Lagergren primeira-ordem de adsorção de MB na superfície dos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

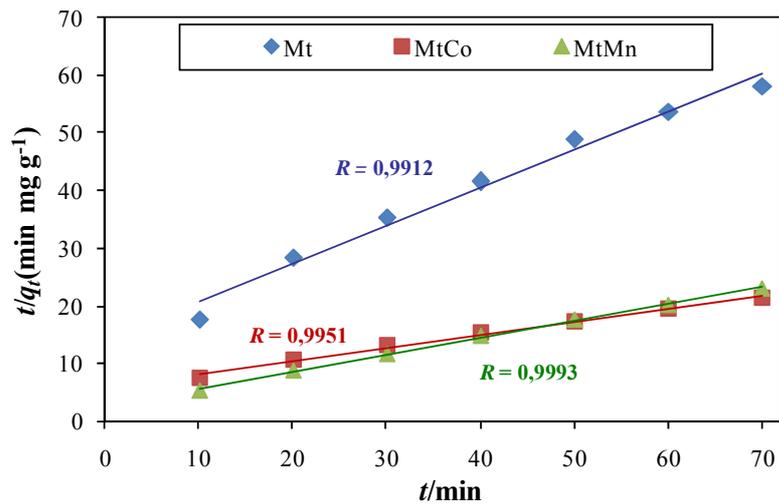


Figura 47. Modelo cinético pseudo segunda-ordem de adsorção de MB pelos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

Assim sendo, os resultados dos coeficientes de correlação do método cinético de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos pseudo primeira-ordem, Lagergren primeira-ordem e pseudo segunda-ordem dos catalisadores (Mt, MtCo e MtMn) frente ao corante MB.

Parâmetros	Mt	MtCo	MtMn
------------	----	------	------

Pseudo primeira-ordem				
<i>n</i>	1,399	1,192	2,547	
<i>k</i>	0,0090	0,0876	0,1838	
<i>R</i>	0,9455	0,9895	0,9488	
Lagergren primeira-ordem				
<i>q_e[*]/mg g⁻¹</i>	1,2054	3,2872	3,0429	
<i>q_e/mg g⁻¹</i>	1,2851	16,8871	8,0782	
<i>k_L</i>	0,0394	0,0440	0,0537	
<i>R</i>	0,9895	0,9893	0,9875	
Pseudo segunda-ordem				
<i>q_e/mg g⁻¹</i>	1,5088	4,4561	3,4166	
<i>k</i>	0,0313	0,0084	0,0308	
<i>R</i>	0,9912	0,9951	0,9993	

Legenda: *q_e^{*}* é a quantidade de adsorbato no equilíbrio obtido experimentalmente.

Conseqüentemente, confirmam que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química, pressupondo que o passo determinante da adsorção pode ocorrer através da quimisorção, envolvendo compartilhamento de elétrons de valência ou permuta eletrônica entre adsorvente e adsorbato no equilíbrio. Os valores das constantes de taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem determinados para os catalisadores Mt, MtCo e MtMn foram: $7,1 \times 10^{-2}$, $16,6 \times 10^{-2}$ e $36,0 \times 10^{-2} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A quantidade de adsorbato (*q_e*) para os catalisadores no equilíbrio estimado pelo modelo cinético pseudo segunda-ordem apresentaram razoáveis concordâncias com os dados experimentais (Tabela 5).

A Figura 48 mostra o comportamento cinético da degradação do composto orgânico para o sistema catalisador (Mt, MtCo e MtMn)/H₂O₂ e o corante MB, ou melhor o sistema Fenton. O resultado mostrou uma baixa atividade de degradação com aproximadamente 8,4 % para o sistema Mt/H₂O₂, que teve leve descoloração da solução de MB após os 45 min. Entretanto, as magnetitas substituídas com Co e Mn mostraram expressivas atividades de degradação, sendo em torno de 40,8 % para o Co e de 81,4 % para o Mn, com elevada descoloração após os 45 min. Esses resultados estão de acordo com os observados por COSTA e colaboradores (2006), ressaltando que as magnetitas substituídas empregadas em seus estudos continham o dobro de conteúdos de Co e Mn,

ou seja, $\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,47}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_4$, respectivamente, comparados as magnetitas dopadas utilizadas neste trabalho.

O estudo da cinética de degradação do MB foi baseado no modelo da equação de pseudo primeira-ordem, onde os dados experimentais foram plotados graficamente por $-\log(C_{\text{MB},t}/C_{\text{MB},0})$ versus t (Figura 49). Os ajustes dos dados permitiram determinar constante de velocidade de degradação (k_d) para Mt ($k_d = 6,84 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), MtCo ($4,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e MtMn ($1,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). O sistema MtMn/ H_2O_2 foi o que apresentou melhor correlação e maior velocidade de degradação do MB. O resultado indica claramente que a presença do Mn na estrutura da magnetita aumenta significativamente a velocidade de degradação do MB.

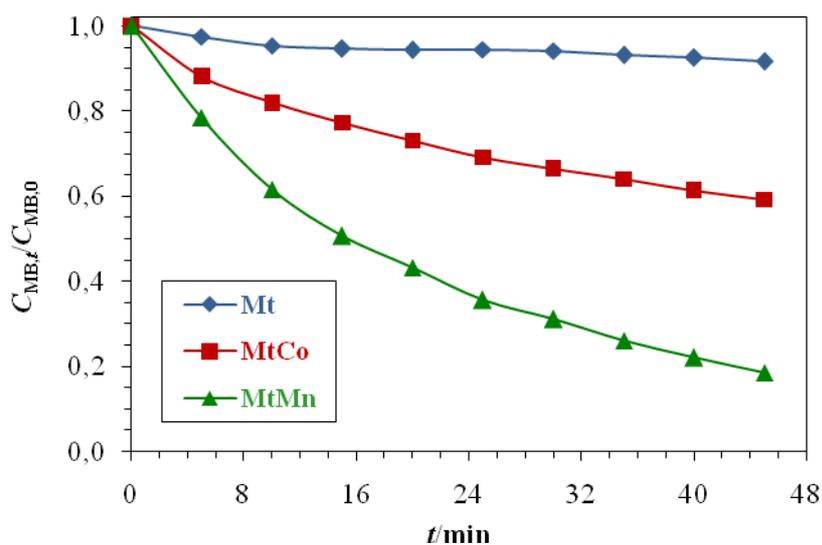


Figura 48. Comportamento da degradação do corante MB no sistema Fenton para os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

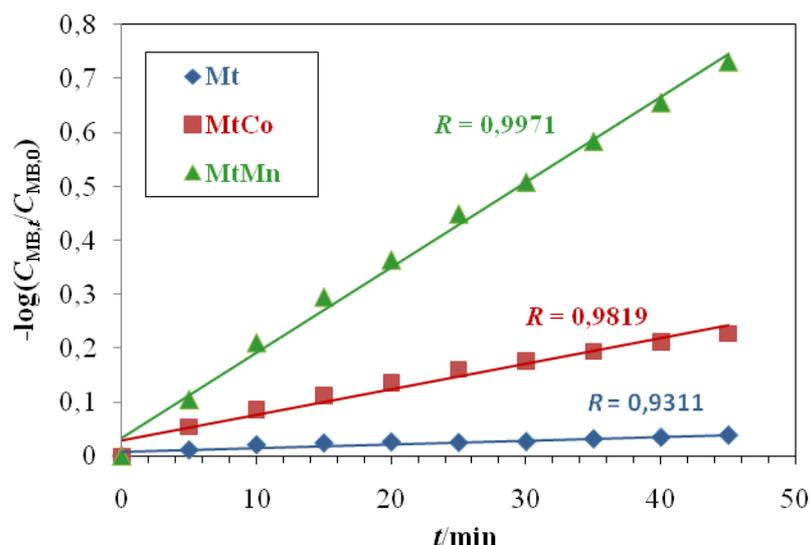


Figura 49. Estudo da cinética de degradação do corante MB no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

5.5.2. Estudo Cinético da Adsorção e Degradação do AT

Analogamente aos processos de adsorção e degradação do corante MB, procedeu-se o estudo dos processos de adsorção e degradação catalítica do AT.

A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções de AT com faixa de concentrações entre 2,50 a 50,00 mg L⁻¹ (em pH ~ 6, para favorecer a reação de Fenton) e correspondentes valores de intensidade de absorbância em $\lambda_{m\acute{a}x} = 283$ nm, obtendo-se excelente linearidade, $R > 0,99$, conforme mostrado na Figura 50.

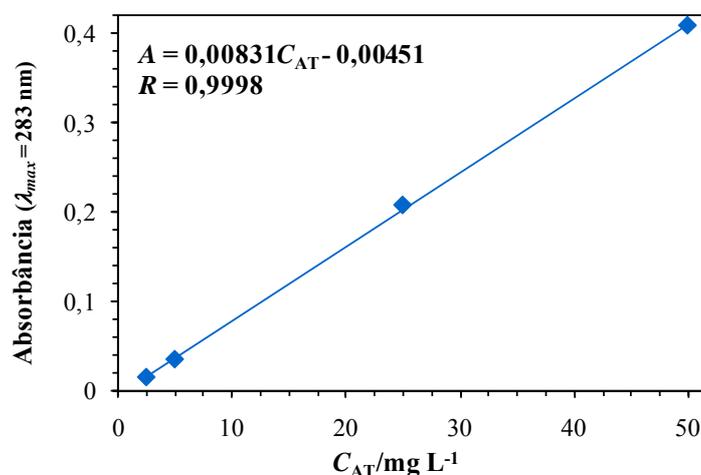


Figura 50. Gráfico da curva padrão do monômero AT.

Para o estudo da cinética de adsorção, o tempo de 70 min foram suficientes para atingir o equilíbrio no processo de adsorção (Figura 51), à temperatura ambiente, verificando-se que de forma geral a capacidade de adsorção dos catalisadores (Mt, MtCo e MtMn) na solução de AT teve comportamento aparentemente semelhante quando comparados com o MB (molécula de referência).

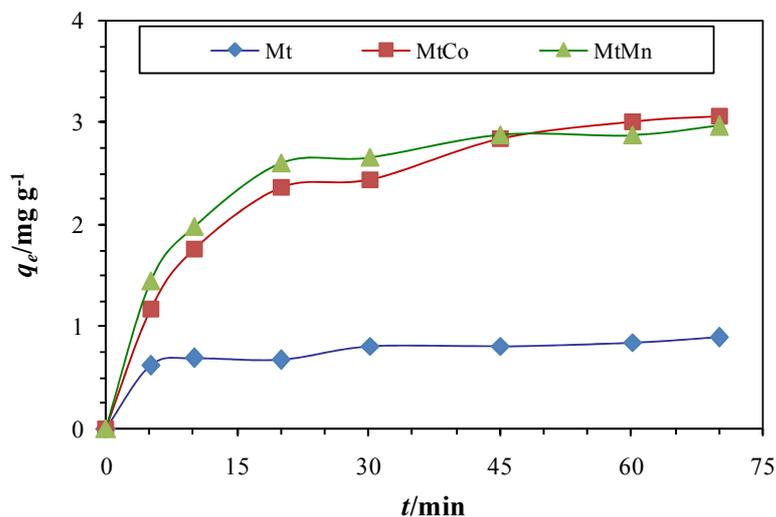


Figura 51. Capacidade de adsorção dos catalisadores com o AT, a temperatura de 30 ± 2 °C.

Nesse caso, a capacidade de adsorção dos catalisadores apresentou uma redução média de aproximadamente de 3,6 vezes, tendo o seguinte resultado: Mt (8,0 %) < MtMn (25,3 %) < MtCo (26,6 %).

A capacidade de adsorção dos catalisadores apresentaram perfis gráficos similares entre si e os valores de capacidade de adsorção diferem de 5 % entre si ($\sim 3,0 \text{ mg g}^{-1}$ de AT contido na solução, observado na Figura 51) no final dos 70 min de observação.

Os estudos cinéticos da adsorção do AT frente aos catalisadores de Mt, MtCo e MtMn, pela equação pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais (Figura 52; com excelentes correlações, $R > 0,996$), conseqüentemente, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química), semelhante ao do sistema com o MB.

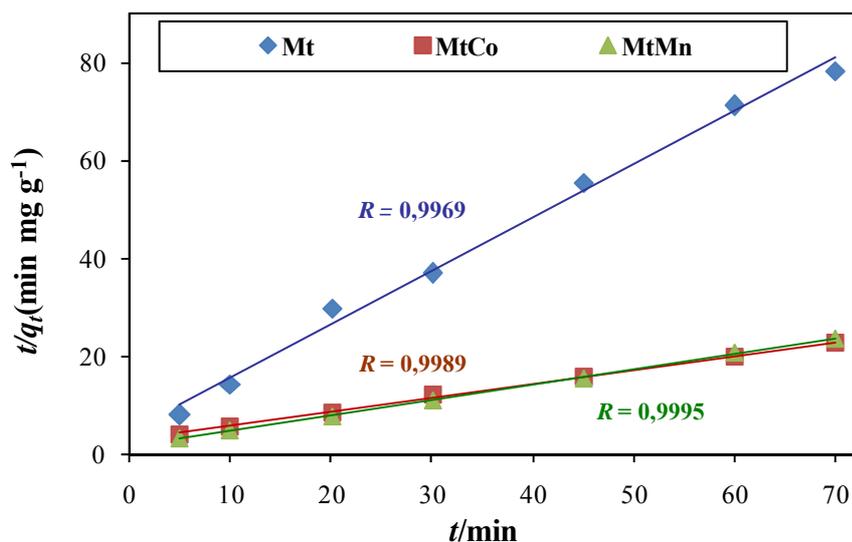


Figura 52. Comportamento da adsorção do monômero AT no sistema Fenton com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

Os valores das constantes de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem determinados para os catalisadores Mt, MtCo e MtMn foram de $24,7 \times 10^{-2}$, $2,8 \times 10^{-2}$ e $5,5 \times 10^{-2} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. E a quantidade de adsorbato para os catalisadores no equilíbrio estimado apresentou boa concordância com os dados experimentais para os catalisadores Mt ($0,89$ e $0,92 \text{ mg g}^{-1}$), MtCo ($3,06$ e $3,50 \text{ mg g}^{-1}$) e MtMn ($3,20$ e $2,97 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente.

A Figura 53 mostra o comportamento cinético da degradação do AT via sistema Fenton, ou melhor, solução de AT (em $\text{pH} \sim 6$) com catalisador (Mt, MtCo ou MtMn)/ H_2O_2 . O resultado mostrou uma baixa atividade de degradação para o sistema Mt/ H_2O_2 com aproximadamente 4,3 % após os 60 min. Porém, os sistemas contendo MtCo/ H_2O_2 e MtMn/ H_2O_2 revelaram maiores atividades de degradação do AT. Entretanto, as magnetitas substituídas com Co e Mn revelaram comportamentos cinéticos semelhantes entre si, com expressivas atividades de degradação, da ordem de 50,7 % para o Co e de 54,4 % para o Mn, no tempo de 60 min.

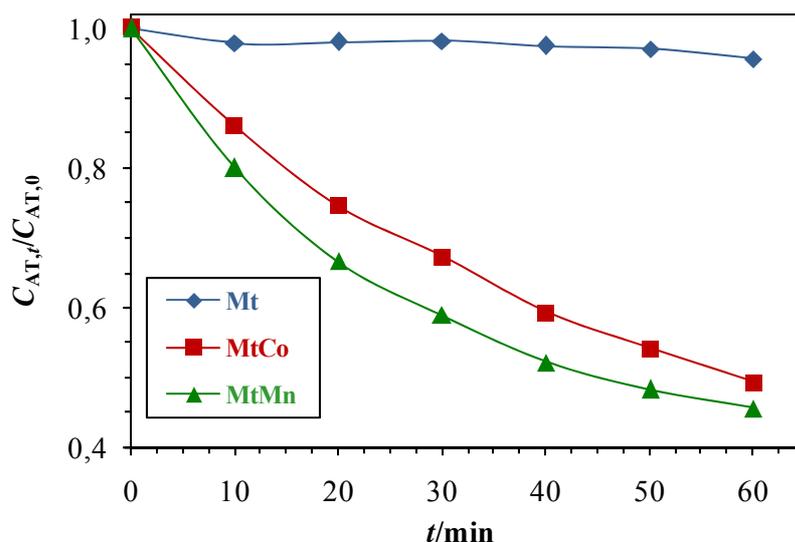


Figura 53. Estudo da cinética de degradação do monômero AT no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

Comparativamente, a degradação do AT com o catalisador MtMn não foi tão expressiva quanto a observada para a degradação do MB (81,4 %), ocorrendo uma redução da atividade na ordem de 1/3 enquanto que para o catalisador MtCo aumentou a sua atividade na ordem de 1/4.

Segundo COSTA e colaboradores (2006), a presença de Co e Mn na estrutura da magnetita promove um notável aumento na atividade de degradação de MB, que se estende também ao AT observado nesse trabalho. Este fenômeno está baseado na exibição de pares redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (magnetita pura), $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (magnetita dopada com cobalto) e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (magnetita dopada com manganês), que poderiam igualmente produzir radicais na reação de Fenton.

Entretanto, estudos mais detalhados são necessários para investigar e elucidar os mecanismos envolvidos nesses processos de Fenton de oxidação do AT.

Na seqüência foi realizado o estudo da cinética de degradação do AT ajustado com a equação de pseudo primeira-ordem, em que os dados experimentais foram plotados graficamente por $-\log(C_{\text{AT},t}/C_{\text{AT},0})$ versus t (Figura 54). Os ajustes dos dados permitiram determinar a constante de velocidade de degradação (k_d) para Mt ($k_d = 2,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), MtCo ($5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e MtMn ($5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). O sistema

MtCo/H₂O₂ foi o que apresentou melhor correlação ($R = 0,996$) e o MtMn/H₂O₂ maior velocidade de degradação do AT. A baixa inclinação da curva ajustada (quase linear) e a menor atividade para o sistema Mt/H₂O₂ (Figura 53) sugere que o modelo cinético mais apropriado seja do tipo de pseudo ordem-zero, essa observação está em consonância com os trabalhos de GUIMARÃES (2007) e MOURA e colaboradores (2005).

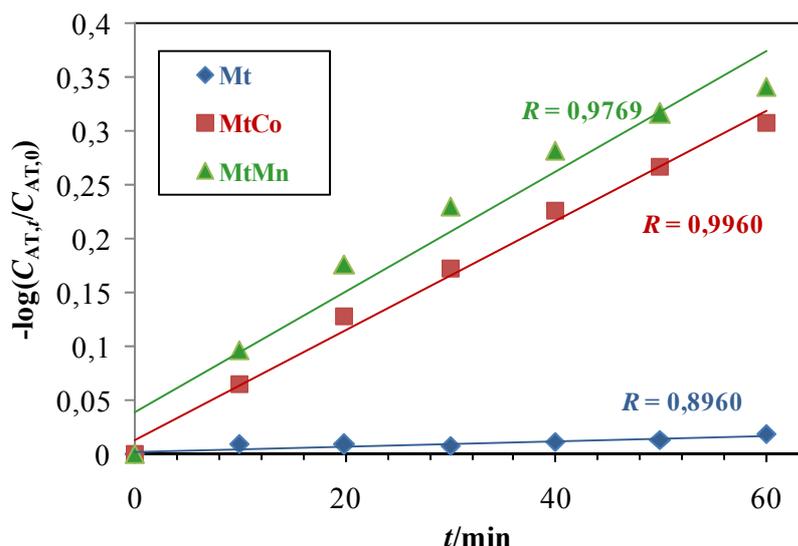


Figura 54. Estudo da cinética de degradação do monômero AT no sistema Fenton heterogêneo com os catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

5.5.3. Análise de Carbono Orgânico (COT)

Visando estimar o teor de COT, a partir da degradação dos compostos orgânicos presentes (AT e EG) na solução pós-hidrólise do PET pós-consumo, foi elaborado um sistema de Fenton, contendo solução pós-hidrólise/catalisador (MtMn)/H₂O₂ por um período de 60 min de reação. A escolha do catalisador de MtMn foi devido a sua maior atividade catalítica na degradação do MB.

Porém, os resultados da análise obtidos no equipamento TOC do Departamento de Química/UFMG, apresentaram medidas discrepantes e não confiáveis. Os valores mensurados de COT nesta etapa do trabalho podem ser justificados, uma vez que, o equipamento encontrava-se em fase de instalação e treinamento de pessoal.

Assim sendo, recorreremos a análise de espectroscopia na região do IV, com o recurso do ATR, em que foram feitos os espectros da solução SH e SH pós-reação de Fenton com MtMn (SHMtMn) por um período de 24 h, respectivamente (Figura 55).

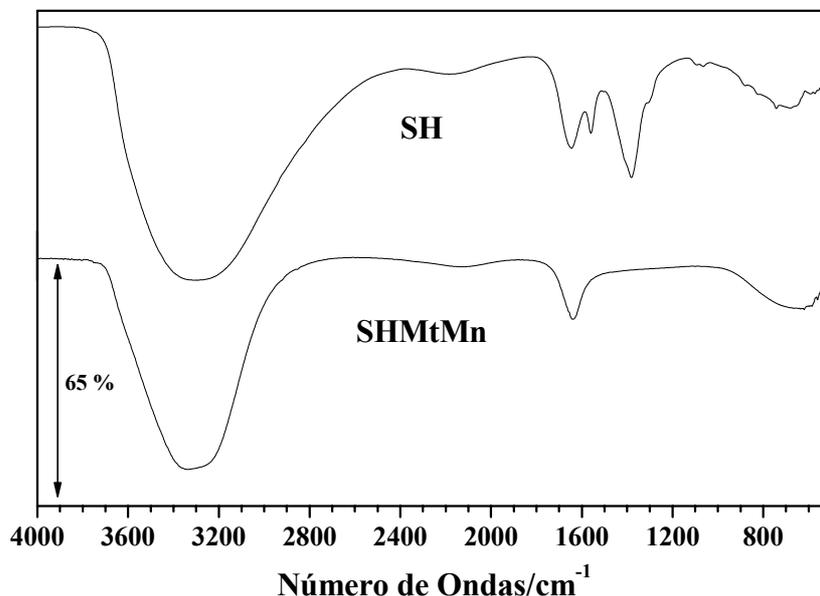


Figura 55. Espectros de FTIV-ATR na região de 4.000 a 500 cm⁻¹ das amostras da SH e SHMtMn.

No espectro da amostra SHMtMn revela as ausências das bandas de absorções em torno de 1.550 e 1.400 cm⁻¹ que sugere serem de C=C aromáticos do AT. As demais bandas alargadas e forte em 3.350 e 1.650 são características de H₂O, ou seja, reflete que a solução é aquosa, e uma banda larga que estende de 800 a 550 cm⁻¹ que não foi caracterizada.

Mesmo em nível qualitativo, os resultados foram promissores para estimar a ocorrência da degradação dos compostos orgânicos da amostra SH, uma vez que, o comportamento da degradação do monômetro AT via reação de Fenton foi observado nos resultados anteriores frente aos catalisadores Mt, MtCo e MtMn.

6. CONCLUSÕES

- i. Entre os agentes químicos testados, o fenol aquecido a $\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou maior grau de solubilidade para os resíduos de PET pós-consumo, em contrapartida é um muito tóxico e agressivo, sendo considerado inviável sua utilização.
- ii. Para a despolimerização dos resíduos de PET moído, o método DHB (rendimento de 99,7 %) otimizado foi consideravelmente mais eficiente em comparação ao método DHBM (82,1 %), mostrando-se ainda o mais limpo (sem formação de intermediários indesejáveis) e de fácil recuperação do monômero de partida AT.
- iii. Os rendimentos dos monômeros obtidos foram diferentes entre si. O monômero AT, sólido branco e insolúvel em água, teve rendimento superior comparado ao monômero EG, líquido viscoso e higroscópico. Além disso, o EG em meio aquoso é de difícil purificação pelos métodos convencionais (destilação simples e desidratação com reagentes específicos), necessitando assim investigar outros processos para tal fim.
- iv. Os monômeros AT e EG foram caracterizados por espectroscopia no IV, mediante a análise de dados dos espectros com os registrados nas literaturas e comparação dos espectros do EG recuperado e o EG comercial.
- v. O modelo cinético do processo de adsorção da solução de MB, molécula de referência, que forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, foi o modelo pseudo segunda-ordem, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química e mostrou aumento significativo da adsorção do MB nas superfícies dos catalisadores na seguinte ordem: Mt (32,7 %) < MtCo (87,4 %) < MtMn (90,5 %).
- vi. O estudo da cinética de degradação do MB foi baseado no modelo da equação de pseudo primeira-ordem para os três sistemas Mt/H₂O₂, MtCo/H₂O₂ e MtMn/H₂O₂, respectivamente. O sistema Mt/H₂O₂ apresentou baixa atividade de degradação do corante MB, em torno de 8,4 % após 45 min de reação. Entretanto, os sistemas MtCo/H₂O₂ e MtMn/H₂O₂ mostraram expressivas atividades na degradação do MB, ficando em torno de 40,8 % e 81,4 %, nesse mesmo tempo.
- vii. Na investigação do processo de adsorção de AT, o modelo cinético pseudo segunda-ordem foi o que descreveu a cinética de adsorção para os catalisadores de Mt, MtCo e MtMn, semelhantemente ao processo de adsorção do MB. A

capacidade de adsorção dos catalisadores frente a solução de AT teve a seguinte ordem: Mt (8,0 %) < MtMn (25,3 %) < MtCo (26,6 %).

- viii. A degradação do AT via sistema Fenton utilizando os catalisadores mostrou-se descrita pelo modelo cinético pseudo primeira-ordem. O sistema Mt/H₂O₂ mostrou baixa atividade de degradação ~ 4,3 % após 60 min. Os outros dois sistemas, MtCo/H₂O₂ e MtMn/H₂O₂ revelaram atividades de degradação da ordem de 50,7 % utilizando o Co e de 54,4 % para o Mn, com o mesmo tempo de reação. Esses dados confirmam que, a presença de Co ou Mn na estrutura da magnetita aumenta significativamente a atividade oxidativa do catalisador. Esse aumento na atividade catalítica pode está relacionado com a estabilidade térmica da magnetita e seu potencial de oxi-redução.
- ix. Análise qualitativa dos espectros de IV/ATR das amostras SH e SHMtMn revelou possível degradação dos compostos orgânicos presentes na amostra SH, após a Reação de Fenton heterogêneo (MtMn/H₂O₂). Visto que, no espectro obtido da amostra SHMtMn, não registrou nenhuma banda de absorção que permitisse identificar espécies orgânicas presentes nessa amostra. Considerando-se, o alargamento da banda, sendo correspondente a presença de excesso água. Porém, julga-se necessário a realização de análise de COT para confirmação efetiva de degradação.
- x. A despolimerização do resíduo PET via hidrólise básica é relativamente de baixo custo, baixo consumo de energia e requer equipamento simples de laboratório. Sendo considerada uma alternativa de reciclagem química de PET para a recuperação dos monômeros de partida. Os monômeros obtidos no final do processo podem ser reutilizados em novas sínteses de PET, atribuindo valor agregando ao produto. E por outro lado, contribuir para minimizar o impacto ambiental causado pelos seus descartes de lixo plástico (PET) em lixões e locais inadequados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho são indicadas como sugestões as seguintes propostas:

- i. Analisar através de métodos analíticos qualitativos e quantitativos adequados para confirmar a redução da massa dos compostos orgânicos degradados e os compostos intermediários formados durante a reação de Fenton e propor um mecanismo das etapas de degradação do composto analisado;
- ii. Otimizar processos oxidativos via reação de Fenton para degradar compostos orgânicos considerados tóxicos ao meio ambiente, tendo o MB como molécula de referência;
- iii. Realizar estudos complementares para tentar obter a regeneração total dos catalisadores de óxidos sintéticos utilizados;
- iv. Realizar estudos complementares que contemplem a purificação do monômero EG e sua recuperação com maior rendimento.

8. REFERÊNCIAS

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA J. M., GARAGORRI, E.; FERNÁNDEZ, J. A.; Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer Degradation and Stability*, v. 69, p. 11-16, 2000.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J.; Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.

AKPANUDOH, N. S.; GOBIN, K.; MANOS, G.; Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 235, p. 67–73, 2005.

ALONSO, J. G.; MOLINA, E. C.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.; CARVALHO, G. M.; Modificação química de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo por reação com ácido sulfúrico: Estrutura e propriedades. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 2, p. 7-32, 2005.

ASSIS, R.; Adesivos poliuretanos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2004.

ATKINS, P. W.; Physical Chemistry. Fifth Edition. University Lecturer and Fellow of Lincoln College, Oxford, 1995, 1031 p.

CHEN, J.; ZHU, L.; UV-Fenton discolouration and mineralization of Orange II over hydroxyl-Fe-pillared bentonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 188, p. 56–64, 2007.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGOA, R. M.; Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn ou Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, p. 171–178, 2006.

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

DIAMANDESCU, L.; MIHAILA-TARABASANU, V.; TEODORESCU, L. D.; POPESCU-POGRION, N.; Hydrothermal synthesis and structural characterization of some substituted magnetites materials. *Letters*, v. 37, p. 340–348, 1998.

DUARTE, E. T. F.; XAVIER, T. P.; SOUZA, D. R.; MIRANDA, J. A. A.; MACHADO, E.; Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator). *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 921-926, 2005.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B.; Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, v. B84, p. 57-71, 2001.

EL-TOUFAILI, F, A.; *Catalytic and mechanistic studies of polyethylene terephthalate synthesis*. 2006. 152 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Der Technischen Universität Berlin, Berlin, 2006.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F.; Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.

GENTA, M.; IWAYA, T.; SASAKI, M.; GOTO, M.; HIROSE, T.; Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 3894–3900, 2005.

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

GUIMARÃES, L. R.; Utilização de óxidos de Ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras: Lavras, 2007.

HO, Y.-S.; Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, v. 40, p. 119-125, 2006.

HORVAT, N.; Ng, F. T. T.; Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, v. 78, p. 459-470, 1999.

http://www.abief.com.br/flex/flex_0027.asp. Acessado em maio de 2008.

<http://www.abipet.org.br/reciclagem.php>. Acessado em março de 2008.

http://www.plastivida.org.br/reciclagem/rec_quimica.htm. Acessado em abril de 2008.

LEE, K. H.; NOH, N. S.; SHIN, D.H.; SEO, Y.; Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 539-544, 2002.

LELIS, M. F. F.; FABRIS, J. D.; MUSSEL, W. N.; TAKEUCHI, A.; Preparation and characterization on of nickel- and cobalt-doped magnetites. *Materials Reserch*, v. 6, n. 2, 2003.

LIN, Y. H.; YANG, M. H.; Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidized-bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 69, p. 145-53. 2007.

LOPES, W. A.; FASCIO, M.; Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LORENZETTI, C.; MANARESI, P.; BERTI, C.; BARBIROLI, G.; Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET). Waste for resource conservation: A survey of state of the art. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 1, p. 98-101, 2006.

LUO, G.; SUTO, T.; YASU, S.; KATO, K.; Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability*, v. 70, p. 97-102, 2000.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; BOTREL, S. E. C.; FABRIS, J. D.; MACEDO A.; MENDONÇA, R.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A.; Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$:

The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, p. 115–123, 2007.

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

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1ª ed., Edgard Blucher: São Paulo, 2004, 328 p.

MATHIALAGAN, T.; VIRARAGHAVAN, T.; Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*. v. 94 p. 291-303, 2002.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R.; Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MCINTYRE, J. E; The historical development of polyesters. In: SCHEIRS, J; LONG, E. T. (Ed.) *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, New York: John Wiley & Sons, 2003. cap. 1, p. 3-26. ISBN: 0-471-49856-4.

MESSINA, P. V.; SCHULTZ, P. C.; Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 305-320, 2006.

MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; DEÁK, G.; Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 517–526, 2006.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J.; Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of atrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 243-248, 2007

MOTONOBU, G.; HIROSHI, K.; AKIO, K.; TSUTOMU, H.; SHOJI, N.; Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 44, p. 11427–11430, 2002.

MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M.; Efficient use of Fe metal as an electron

transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, v. 60, p. 1118-1123, 2005.

MURTY, M. V. S.; GRULKE, E. A.; BHATTACHARYYAT, D.; Influence of metallic additives on thermodegradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE). *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, p. 421–430, 1998.

MURTY, M. V. S.; RANGARAJAN, P, GRULKE, E. A; BHATTACHARYYA, D.; Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products. *Fuel Processing Technology*, v. 49, p. 75–90, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C.; Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L. N.; Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v. 30, n. . 4, p. 925-929, 2007.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T.; Chemical recycling of poly(ethyleneterephthalate). *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 1973-83, 1997.

PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, L. R. C.; Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 208, p. 226-228, 2005.

PERIASAMY, K.; NAMASIVAYAM, C.; Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: Adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 317-320, 1994.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H.; *Reciclagem do plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*, 1^a ed., Editora-Artliber Ltda.: São Paulo, 2004, 111 p.

PUENTE, G.; KLOCKER, C.; SEDRAN, U.; Conversion of waste plastics into fuels recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 279–285, 2002.

ROSMANINHO, M. G.; *Transformando Dejetos de PET em Materiais de Importância Tecnológica*. 2005. 152 f Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SATO, O.; ARAI, K.; SHIRAI, M.; Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield. *Catalysis Today*, v. 111, p 297-301, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5^a ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1991, 387 p.

SOLOMOS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; *Química Orgânica*. Palavras-Chave: Reciclagem, polímeros, degradação catalítica.

v. 2, 7^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2002, 474 p.

SOON-AN. O.; CHYE-ENG, S.; POH-ENG, L.; Kinetics of adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution on rice husk and modified rice husk. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. v. 6, n. 2, p. 1764-1774, 2007.

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

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C.C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y.; Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 003, p. 218-223, 2005.

VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 17–21, 2004.

WALENDZIEWSKI, J.; Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1265–1278, 2005.

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

WIEBECK, H.; HARADA, J.; *Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações*. 1^a ed., Editora-Artliber Ltda.: São Paulo, 2005, 349p.

YANG, Y.; LU, Y.; XIANG, H.; XU, Y.; LI, Y.; Study on methanolytic polymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 185–191, 2002.

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

YOSHIOKA, T.; OKAYAMA, N.; OKUWAKI, A.; Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a Shrinking-Core model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 336–340, 1998.

YOU, S. Y.; SHIN, J.-S.; KIM, J.-H.; SEO, G.; Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si/Al molar ratios. *Catalysis Letters*, v. 59, p. 221-227, 1999.

YUNQIAN, M. A.; *Post polymerization of polyester for fiber formation*. 2005. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências). Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005. ISBN 90-386-2557-X.

ZHANG, J.; ZHANG, P.; MA, K.; HAN, F.; CHEN, G.; WEI, X.; Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study. *Science in China Series B*, v. 51, n. 5, p. 420-426, 2008.

9. ANEXOS – PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS

MATOS, V. L. I.; COUCEIRO, P. R. C.; *Hidrólise e Degradação Catalítica de Resíduos Poliméricos de PET – Parte III*. I Exposição Ambiental da Amazônia (2007: Manaus, AM). Tema: Educar, para preservar com cidadania, Anais I Exposição Ambiental da Amazônia: 22 a 25 de agosto de 2007. p. 24-26.

I Exposição Ambiental da Amazônia - Educar, para Preservar com Cidadania

INSTITUIÇÕES DE ENSINO



HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE PET - UFAM

MATOS, V. L. I.^{*,1}, COUCEIRO, P. R. C.²

Departamento de Química, ICE, UFAM, Manaus, AM.

^{*}Mestranda em Química, área de Físico-Química, ¹veralim_2002@yahoo.com.br.

²couceiro@ufam.edu.br

INTRODUÇÃO: O elevado consumo de polímeros geram cerca de 25,6 Mt/ano de resíduos sólidos. No Brasil, os termoplásticos sintéticos representam 90 % do consumo e classificam-se como: polipropileno; poli (tereftalato de etileno) (PET); polietileno e poli (cloreto de vinila) (AGUADO *et al.*, 2000). Os resíduos de PET apresentaram maiores índices de crescimento nos últimos anos. Esse fato vem impulsionando as pesquisas para reduzir o acúmulo desses resíduos. Várias tecnologias de reciclagem foram desenvolvidas para minimizar o acúmulo desses resíduos, mas todos têm limitações e são, de modo geral, paliativas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Contudo, pesquisas dirigidas ao tratamento de resíduos poliméricos, via degradação térmica ou termo-catalítico, tem se tornado crescente e importante para converter esses resíduos poliméricos em frações líquidas que possam ser utilizados como combustível ou destinadas ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado (YOU *et al.*, 1999; VALLE e GUIMARÃES, 2004). Outra forma de reciclagem de materiais poliméricos é a despolimerização por hidrólise, que consiste na reação com excesso de água na presença de um catalisador (NaOH) e aquecimento, resultando na recuperação dos monômeros de partida (MANCINI e ZANI, 2002). Os processos oxidativos avançados (POA's), especificamente a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$), surge como uma alternativa para o reaproveitamento do PET a ser experimentada, uma vez que PERALTA-ZAMORA e SOUZA (2005) comprovaram a potencialidade dessa reação em tratamento de águas e/ou efluentes, e em outro estudo realizado por OLIVEIRA e colaboradores (2006) que obtiveram os mesmos resultados empregando essa reação, sendo a fonte de Fe^{2+} , o $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde M = Ti, Co ou Ni.

OBJETIVO: Criar novas tecnologias para a reciclagem ou reutilização de materiais poliméricos, uma vez que a demanda de tais produtos tem crescido expressivamente nos últimos anos.

METODOLOGIA: Amostras de PET devidamente lavadas e secas foram trituradas para obter tamanhos inferiores a 1 mm. Os ensaios de solubilidade foram feitos com a mistura de ~0,5 g de PET com volumes variados de diversos solventes orgânicos, sem ou com aquecimento. O processo de despolimerização foi feito de duas maneiras: a primeira, mistura de 5 g de PET com 50 mL de solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ e a segunda mistura 5 g de PET com 50 mL de solução contendo 30 g de NaOH:C₆H₅OH (1:1), usando um sistema de refluxo a temperatura de 110 °C, por três horas. Após o refluxo, a mistura foi filtrada e o resíduo foi solubilizado com 250 mL de água destilada. Na solução resultante foram adicionados 10 mL de solução de H₂SO₄ concentrado que promoveu a formação de um precipitação branco, que foi separado por filtração. Uma fração do precipitado foi submetida à análise de espectroscopia no infravermelho (IV). A fase seguinte consistirá dos ensaios desses monômeros na presença do sistema Fenton para obter a líquida mais leve que será analisada por cromatografia gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O resíduo de PET apresentou maior grau de solubilidade em fenol a ~40 °C. As frações sólidas foram caracterizadas pela análise comparativa dos respectivos espectros de IV com o da literatura (MANCINI e ZANIN, 2002), que indicaram se tratar do ácido tereftálico majoritário e outro composto com grupo OH (3448 cm⁻¹) provavelmente de resíduo de ácido remanescente da dissolução (Figura 1).

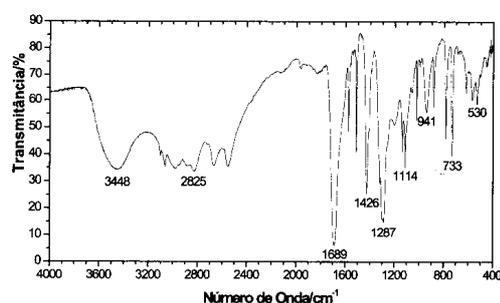


Figura 1. Espectro de IV da fração sólida obtida da despolimerização com NaOH.

CONCLUSÃO: Os ensaios preliminares de despolimerização do PET, em meio básico, foram satisfatórios e promissores. O monômero do ácido tereftálico foi confirmado pela espectroscopia no IV. Após a precipitação da fração líquida para obtenção do monômero, o precipitado deve ser lavado exaustivamente com água destilada para eliminar o ácido sulfúrico remanescente, conforme indicado no espectro de IV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA J. M., GARAGORRI, E.; FERNÁNDEZ, J. A. 2000. **Catalytic conversion of polyolefin's into fuels over zeolite beta.** *Polymer Degradation and Stability*, 69:11-16.
- MANCINI, D. S.; ZANI, M. 2002. **Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET pós-consumo.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12:34-40.
- OLIVEIRA, L. C. A.; CELI, R.; RIOS, R. V. A.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. 2006. **Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions.** *Journal of Hazardous Materials*, 129: 171-178.
- PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, L. R. C. 2005. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** *Química Nova*, 208: 226-228.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A. 2005. **Tecnologia da Reciclagem de Polímeros.** *Química Nova*, 28:65-72.
- VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O.C. 2004. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 14:17-21.
- YOU, S. Y.; SHIN, J. - S.; KIM, J. - H.; SEO, G. 1999. **Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si/Al molar ratios.** *Catalysis Letters*, 59:221-227.

MATOS, V. L. I.; COUCEIRO, P. R.C.; *Hidrólise e Degradação Catalítica de Resíduos Poliméricos de PET – Parte II*. XLVII Congresso Brasileiro de Química, 24 a 27 de setembro de 2007, Natal/RN, Anais do CBQ, www.obq.org.br/cbq/2007/trabalho/5/5-634-772.htm.

ÁREA: Ambiental

TÍTULO: HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE PET – Parte II

AUTORES: MATOS, V. L. I. (UFAM); COUCEIRO, P. R. C. (UFAM)

RESUMO: O crescente aumento de resíduos de poli(tereftalato de etileno) (PET) nas metrópoles tem incentivado várias alternativas de reciclagens. O reaproveitamento do PET através do processo de degradação termo-catalítica visa à obtenção de frações líquidas de combustíveis ou da despolimerização recuperando os monômeros de partida, que podem ser destinados ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado. O presente trabalho visa obter a degradação do PET, mediante a reação de Fenton com o $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M = Ti, Co ou Ni) como fonte de Fe^{2+} , buscando como produto final um combustível líquido. A despolimerização do PET resultou nos monômeros de ácido tereftálico e etileno glicol. Na fase seguinte, o ácido tereftálico será solubilizado e submetido à reação de Fenton, e a fração mais leve, do provável combustível líquido, será quantificada e caracterizada por cromatografia gasosa.

PALAVRAS CHAVES: *poli(tereftalato de etileno), degradação, fenton*

INTRODUÇÃO: O elevado consumo de polímeros geram cerca de 25,6 Mt/ano de resíduos sólidos. No Brasil, os termoplásticos sintéticos representam 90 % do consumo e classificam-se como: polipropileno; poli(tereftalato de etileno) (PET); polietileno e poli(cloreto de vinila) (AGUADO et al., 2000). Os resíduos de PET apresentaram maiores índices de crescimento nos últimos anos. Esse fato vem impulsionando as pesquisas para reduzir o acúmulo desses resíduos. Várias tecnologias de reciclagem foram desenvolvidas para minimizar o acúmulo desses resíduos, mas todos têm limitações e são, de modo geral, paliativas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Contudo, pesquisas dirigidas ao tratamento de resíduos poliméricos, via degradação térmica ou termo-catalítica, tem se tornado crescente e importante para converter esses resíduos poliméricos em frações líquidas que possam ser utilizados como combustível ou destinadas ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado (YOU et al., 1999; VALLE e GUIMARÃES, 2004). Outra forma de reciclagem de materiais poliméricos é a despolimerização por hidrólise, que consiste na reação com excesso de água na presença de um catalisador (NaOH) e aquecimento, resultando na recuperação dos monômeros de partida (MANCINI e ZANI, 2002). Os processos oxidativos avançados (POA's), especificamente a reação de Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/H^+$), surge como uma alternativa para o reaproveitamento do PET a ser experimentada, uma vez que PERALTA-ZAMORA e SOUZA (2005) comprovaram a potencialidade dessa reação em tratamento de águas e/ou efluentes, e em outro estudo realizado por OLIVEIRA e colaboradores (2006) que obtiveram os mesmos resultados empregando essa reação, sendo a fonte de Fe^{2+} , o $Fe_{3-x}M_xO_4$, onde M = Ti, Co ou Ni.

MATERIAL E MÉTODOS: Amostras de PET devidamente lavadas e secas foram trituradas para obter tamanhos inferiores a 1 mm. Os ensaios de solubilidade foram feitos com a mistura de ~0,5 g de PET com volumes variados de diversos solventes orgânicos, sem ou com aquecimento. O processo de despolimerização foi feito de duas maneiras: a primeira, mistura de 5 g de PET com 50 mL de solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ e a segunda, mistura 5 g de PET com 50 mL de solução contendo 30 g de NaOH:C₆H₅OH (1:1), usando um sistema de refluxo a temperatura de 110 °C, por três horas. Após o refluxo, a mistura foi filtrada e o resíduo foi solubilizado com 250 mL de água destilada. Na solução resultante foram adicionados 10 mL de solução de H₂SO₄ concentrado que promoveu a formação de uma precipitação branca, que foi separado por filtração. Uma fração do precipitado foi submetida à análise de espectroscopia no infravermelho (IV). A fase seguinte consistirá dos ensaios desses monômeros na presença do sistema Fenton para obter a líquida mais leve que será analisada por cromatografia gasosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O resíduo de PET apresentou maior grau de solubilidade em fenol a ~40 oC. Os resultados do processo de despolimerização realizado pelas duas formas se mostraram qualitativamente satisfatórios.

As frações sólidas foram caracterizadas pela análise comparativa dos respectivos espectros de IV com o da literatura (MANCINI e ZANIN, 2002), que indicaram se tratar do ácido tereftálico majoritário e outro composto com grupo OH (3448 cm⁻¹) provavelmente de resíduo de ácido remanescente da dissolução (Figura 1).

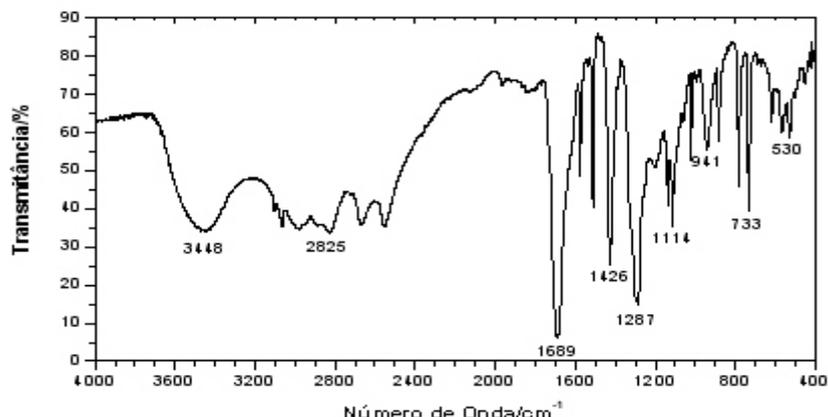


Figura 1. Espectro de IV da fração sólida obtida da despolimerização com NaOH.

CONCLUSÕES: Os ensaios preliminares de despolimerização do PET, em meio básico, foram satisfatórios e promissores. O monômero do ácido tereftálico foi confirmado pela espectroscopia no IV. Após a precipitação da fração líquida para obtenção do monômero, o precipitado deve ser lavado exaustivamente com água destilada para eliminar o ácido sulfúrico remanescente, conforme indicado no espectro de IV.

AGRADECIMENTOS: À CAPES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA J. M., GARAGORRI, E.,; FERNÁNDEZ, J. A. 2000. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer Degradation and Stability*, 69:11-16.
- MANCINI, D. S.; ZANI, M. 2002. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET pós-consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12:34-40.
- OLIVEIRA, L. C. A.; CELI, R.; RIOS, R. V. A.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. 2006. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M₂₊ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 129: 171-178.
- PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, L. R. C. 2005. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, 208: 226-228.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A. 2005. Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. *Química Nova*, 28:65-72.
- VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O.C. 2004. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*,14:17-21.
- YOU, S. Y.; SHIN, J.-S.; KIM, J.-H.; SEO, G. 1999. Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si/Al molar ratios. *Catalysis Letters*, 59:221-227.

MATOS, V. L. I.; COUCEIRO, P. R. C.; *Hidrólise e Degradação Catalítica de Resíduos Poliméricos de PET - Parte I*. II Encontro dos Profissionais da Química da Região Norte, XXI Semana de Química/UFAM, 20 a 22 de junho de 2007, Manaus/AM. Apresentação de Pôster - premiação em 1º lugar.

HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE PET

MATOS, V. L. I. e COUCEIRO, P. R. C.

Departamento de Química, ICE, UFAM, 69077-000 Manaus, AM.

¹veralim_2002@yahoo.com.br ²couceiro@ufam.edu.br

RESUMO: Diante da crescente demanda gerada de resíduos poliméricos, principalmente, o poli(tereftalato de etileno), popularmente conhecido como PET, e das alternativas de reciclagens desses polímeros, que geralmente são paliativas, várias técnicas de reaproveitamentos do PET têm sido implementadas, como a degradação térmica ou termo-catalítica visando à obtenção de frações líquidas de combustíveis, ou a despolimerização visando à recuperação dos monômeros de partida, com destino ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado. A proposta do presente trabalho é baseada na despolimerização do PET seguida da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$) adaptada, com magnetita dopada ($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde M = Ti, Co ou Ni) como fonte de Fe^{2+} (PERALTA-ZAMORA e SOUZA, 2005), buscando como produto final um combustível líquido. Preliminarmente, os resultados de despolimerização do PET feitos com catalisadores NaOH (7 mol L^{-1}) e NaOH: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (1:1) com aquecimento resultou na obtenção dos monômeros de ácido tereftálico e etileno glicol. Na fase a seguir, o ácido tereftálico será solubilizado e submetido à reação de Fenton, e a fração mais leve, do provável combustível líquido, será quantificada e caracterizada por cromatografia gasosa.

Palavras-chave: *poli(tereftalato de etileno)*, *degradação*, *Fenton*.

INTRODUÇÃO: Mundialmente, são produzidos cerca de $36,9 \times 10^6$ t/ano de materiais plásticos e o consumo elevado dos produtos manufaturados oriundos desses polímeros geram aproximadamente $25,6 \times 10^6$ t/ano de resíduos sólidos. No Brasil, os termoplásticos sintéticos representam 90 % do consumo nacional e estão classificados como: polipropileno (PP); poli(tereftalato de etileno) (PET); polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (AGUADO *et al.*, 2000). Os principais polímeros encontrados nos lixões urbanos são os polietilenos de alta e baixa densidades (PEAD e PEBD), o PVC e o PET, sendo que os PET's apresentaram maiores índices de crescimento nos últimos anos. Tal fato vem impulsionando o desenvolvimento de pesquisas visando reduzir o acúmulo desses resíduos sólidos. Inúmeras formas de descarte, reutilização e tecnologias de reciclagem foram desenvolvidas para minimizar o acúmulo desses resíduos, mas todos têm limitações e são, de modo geral, paliativos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Contudo, pesquisas dirigidas ao tratamento de resíduos poliméricos, via degradação térmica ou termo-catalítica, tem se tornado crescente e importante para converter esses resíduos poliméricos em frações líquidas que possam ser utilizados como combustível ou destinadas ao setor petroquímico como produtos de elevado valor agregado (YOU *et al.*, 1999; VALLE e GUIMARÃES, 2004). Outra forma de reciclagem de materiais poliméricos é a despolimerização por hidrólise, que consiste na reação com excesso de água na presença de um catalisador e aquecimento, resultando na recuperação dos monômeros de partida (MANCINI e ZANI, 2002).

OBJETIVO: Promover a degradação do monômero e/ou do PET mediante craqueamento catalítico, utilizando a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$) adaptada, tendo como fonte de Fe^{2+} a magnetita dopada ($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde M = Ti, Co ou Ni).

METODOLOGIA: Amostras de PET devidamente lavadas e secas foram trituradas para obter tamanhos inferiores a 1 mm. Os ensaios de solubilidade foram feitos com a mistura de ~0,5 g de PET com volumes variados de diversos solventes orgânicos, sem ou com aquecimento. O processo de despolimerização foi feito de duas maneiras: a primeira, mistura de 5 g de PET com 50 mL de solução de NaOH $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a segunda, mistura 5 g de PET com 50 mL de solução contendo 30 g de NaOH: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), usando um sistema de refluxo a temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 1 - Esquerda), por três horas. Após o refluxo, a mistura foi filtrada e o resíduo foi solubilizado com 250 mL de água destilada. Na solução resultante foram adicionados 10 mL de solução de H_2SO_4 concentrado que promoveu a formação de um precipitação branco, que foi separado por filtração. Uma fração do precipitado foi submetida à análise de

espectroscopia no infravermelho (IV). A fase seguinte consistirá dos ensaios desses monômeros na presença do sistema Fenton para obter a líquida mais leve que será analisada por cromatografia gasosa.



Figura 1. Sistema de refluxo usado no processo de despolimerização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O resíduo de PET apresentou maior grau de solubilidade em fenol a $\sim 40^\circ\text{C}$. Os resultados do processo de despolimerização realizado pelas duas formas se mostraram qualitativamente satisfatórios (Figura 2).

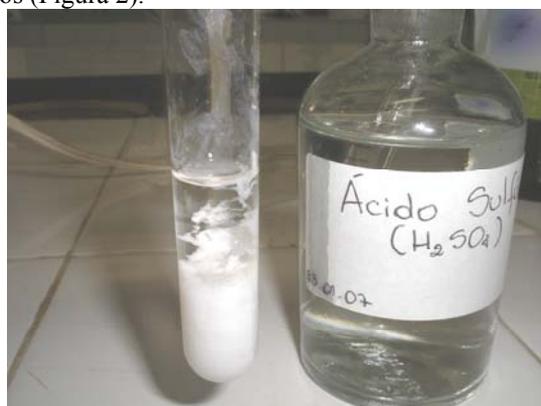


Figura 2. Resultado da reação de precipitação do ácido tereftálico.

As frações sólidas foram caracterizadas pela análise comparativa dos respectivos espectros de IV com o da literatura (MANCINI e ZANIN, 2002), que indicaram se tratar do ácido tereftálico majoritário e outro composto com grupo OH (3448 cm^{-1}) provavelmente de resíduo de ácido remanescente da dissolução (Figura 3).

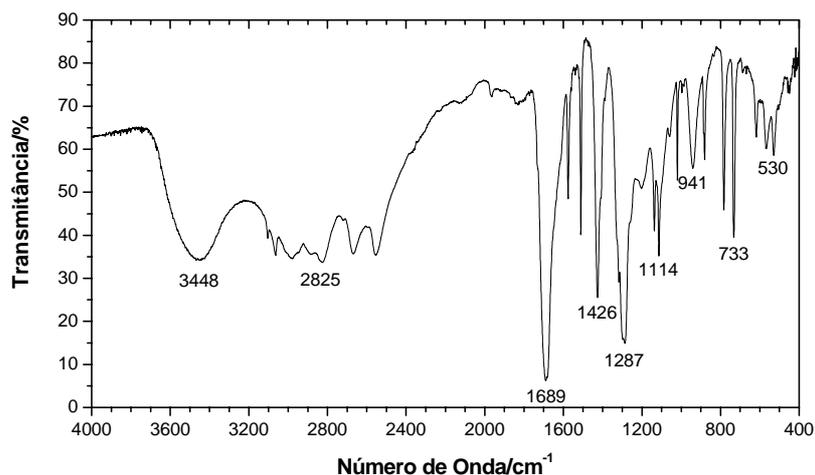


Figura 3. Espectro de IV da fração sólida obtida da despolimerização com NaOH.

CONCLUSÃO: Os ensaios preliminares de despolimerização do PET, em meio básico, foram satisfatórios e promissores. O monômero do ácido tereftálico foi confirmado pela espectroscopia no IV. Após a precipitação da fração líquida para obtenção do monômero, o precipitado deve ser lavado exaustivamente com água destilada para eliminar o ácido sulfúrico remanescente, conforme indicado no espectro de IV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA J. M., GARAGORRI, E.,: FERNÁNDEZ, J. A. 2000. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer Degradation and Stability*, 69:11-16.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A. 2005. Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. *Química Nova*, 28:65-72.
- YOU, S. Y.; SHIN, J.-S.; KIM, J.-H.; SEO, G. 1999. Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si/Al molar ratios. *Catalysis Letters*, 59:221-227.
- VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O.C. 2004. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 14:17-21.
- MANCINI, D. S.; ZANI, M. 2002. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET pós-consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12:34-40.
- PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, L. R. C. 2005. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, 208: 226-228.