

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA EM MATERIAIS

ANDREA MIDORI UEHARA

ESTADO DA ARTE DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM DO PET
POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

SÃO PAULO

2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA EM MATERIAIS

Andrea Midori Uehara

**ESTADO DA ARTE DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM DO PET
POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)**

Monografia apresentada no curso de
Tecnologia em Materiais que possui ênfase
em Polímeros da FATEC-SP, como requerido
parcial para obter o título de Tecnólogo em
Materiais com ênfase em Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da
Silva

São Paulo

2014

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Antonio Uehara e Kiyoko Uehara, aos meus irmãos, familiares e amigos pelo incentivo e apoio durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Agradeço a minha família por estarem presentes em todos os momentos em minha vida.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva pela paciência, generosidade, e conhecimentos adquiridos durante toda a realização desse trabalho.

Aos Abrão e Silvano por me auxiliarem em todos os processos para realização desse trabalho.

Aos meus amigos que me incentivaram e me ajudaram em todos os momentos.

Aos professores por todo o conhecimento adquirido nesta graduação.

A todos vocês, muito obrigado.

O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará. Salmos 23:1

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura esquemática de termoplásticos (a) e de termofixos (b)	19
Figura 2: Esquema da reação de esterificação para a produção de éster.	20
Figura 3: Representação estrutural do PET	21
Figura 4: Conversão do p-xileno a AT apresentado os intermediários de reação.	24
Figura 5: Reação geral da Esterificação.....	27
Figura 6: Rotas de polimerização do poli (etileno tereftalato) em DMT e AT.	29
Figura 7: Polimerização no estado líquido.....	33
Figura 8: Processo de polimerização no estado sólido.....	34
Figura 9: Efeito da umidade relativa e temperatura do ambiente na umidade de equilíbrio de resina PET.	35
Figura 10: Curva calorimétrica por DSC com valores da literatura de DSC	37
Figura 11: Curva calorimétrica por DSC para uma amostra de PET pós-consumo.	37
Figura 12: Modelo de micela franjada e célula unitária: a) cadeias aleatórias; b) estrutura semicristalina (cristalitos) orientada aleatoriamente; c) estrutura semicristalina orientada uniaxialmente; d) célula triclinica.....	38
Figura 13: Principais planos cristalográficos do PET.....	39
Figura 14: Variação da transparência do PET com cristalinidades produzidas com diferentes temperaturas de tratamento: (a) 255°C, (b) 259°C, (c) 270°C.	40
Figura 15: Alguns dos mais importantes copolímeros do PET.	41
Figura 16: Extrusora.....	43
Figura 17: Injetora	44
Figura 18: Processo de sopro	45
Figura 19: Detalhe do processo de moldagem por injeção-sopro em dois estágios. (1) Injeção da preforma; (2) Sopro da garrafa.	46
Figura 20: Detalhe as etapas de transformação de uma preforma dentro de uma máquina de sopro.	47
Figura 21: Detalhamento do sopro de uma preforma	48
Figura 22: Esquema frontal do sistema de aquecimento de preformas em máquinas de sopro.....	49
Figura 23: Influência da variação de potência emissiva da lâmpada no comprimento de onda e capacidade de penetração da radiação emitida através da parede da preforma.....	50
Figura 24: Processo de compressão.....	51
Figura 25: Principais produtores mundiais de plásticos (2012).....	53

Figura 26: Produção mundial de plástico (2012) - em milhões de toneladas	54
Figura 27: Aplicações do plástico por tipo de resina.....	54
Figura 28: Principais setores consumidores de transformados plásticos (2009).	55
Figura 29: Reações de radicais livres de polímeros.	57
Figura 30: Cadeia produtiva do segmento de reciclagem de material plástico ...	60
Figura 31: Linha de moagem e lavagem do PET	61
Figura 32: Esquema de um espectrofotômetro (à esquerda) e espectros típicos dos cinco tipos principais de plásticos encontrados em resíduos domésticos (à direita).....	63
Figura 33: Imagens obtidas por raios-X usadas na separação de materiais plásticos de outros resíduos não – plásticos.	64
Figura 34: Esquema de separação de polímeros por diferenças de densidade..	66
Figura 35: Esquema de uma jiga.....	67
Figura 36: Equipamento laboratorial usado na jigagem.....	68
Figura 37: Esquema de uma mesa oscilante.....	69
Figura 38: Mesa oscilante existente no laboratório do IST e usada durante este trabalho.....	69
Figura 39: Esquema de uma célula de flutuação.....	70
Figura 40: Montagem laboratorial para flutuação por espumas.....	71
Figura 41: Esquema de um elutriador	72
Figura 42: Solvólise de um poliéster	79
Figura 43: Hidrólise do PET	79
Figura 44: Mecanismo de hidrólise de um éster	80
Figura 45: Índice de Reciclagem Mecânica de plástico pós-consumo (2010).....	81
Figura 46: Reciclagem de PET no Brasil.....	81
Figura 47: Equipamento de micronização	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de encadeamento	17
Tabela 2: Principais processos de produção de ácido tereftálico	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AT - Ácido tereftálico
EG - Etileno glicol
EPS - Poliestireno expandido
LDPE - Poli etileno de baixa densidade
LI - Líquidos iônicos
LLDPE - Poli etileno linear de baixa densidade
MEC - Metil etil cetona
NIR - Near infra red
OH - Hidroxila
OR - Óleo de rícino
PE - Poli etileno
PET - Poli tereftalato de etileno
PET pc - PET pós-consumo
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno sólido
PUR - Poliuretano
PVC - Policloreto de Vinila
R'O - Alcoxila
R'OOH - Hidroperóxido
rPET - PET reciclado
SSP - Polimerização em estado sólido
T - Temperatura
TPA - Ácido tereftálico purificado
ZnAc - Acetato de zinco
 η - Viscosidade intrínseca

RESUMO

O trabalho consiste na revisão bibliográfica do PET, abordando a obtenção do polímero e suas principais propriedades e aplicações, além dos métodos de reciclagem existentes. Este trabalho também apresenta alguns novos métodos a serem desenvolvidos e utilizados na área da reciclagem do PET. Em geral, a obtenção do PET é realizada com o uso dos monômeros etileno glicol e ácido tereftálico ou dimetil tereftalato através do sistema de polimerização em lama. Este consiste numa polimerização sem o uso de solventes. As principais propriedades do PET que podem ser citadas são a resistência ao impacto, fácil moldabilidade, coloração e propriedade de barreira, importante para o uso em garrafas de bebidas carbonatadas. O PET é usado em filmes, embalagens, fibras, tecidos, monofilamento, garrafas e resinas alquídicas. O material é extrudado, injetado para a formação da preforma, aquecido e soprado para a formação da garrafa PET. O material apresenta degradação devido ao calor, ao cisalhamento, a luz, podendo ocorrer quebra de cadeias e/ou reticulação do PET formando oligômeros e acetaldeído. Os métodos existentes de reciclagem são divididos em quatro categorias: A reciclagem primária: que é a reciclagem do material industrial virgem, que são aparas ou refugo da produção, onde são triturados, extrudados e voltam para a produção e viram um novo produto. Na reciclagem secundária: o material reciclado é o pós-consumo, que é oriundo de cooperativas e são separados, lavados, secos, triturados e extrudados para posteriormente servirem de matéria-prima para outros produtos de utilização menos nobre, devido a possíveis contaminantes que possam estar presentes. Na reciclagem secundária ou mecânica o importante é a separação que pode ser realizada por diversos métodos, como densidade, jigagem, elutrição, mesa oscilante, infravermelho, dissolução seletiva, entre outros. Na reciclagem terciária ou química o material pode sofrer vários tipos de processos. Na solvólise o polímero é convertido nos monômeros iniciais através de solventes, como o álcool, água, amina e amônia. A reciclagem quaternária consiste na reciclagem energética, que converte o PET em energia via pirólise, para o uso em termelétricas. Os novos métodos consistem no uso de líquido iônico para acelerar o processo de solvólise e o uso

de micro-ondas para a diminuição do tempo de reação, na análise da composição da matéria-prima na injetora com o uso de Infravermelho, e o uso de micro-organismos na despolimerização do PET.

Palavras-chave: Poli (tereftalato de etileno), Despolimerização, reciclagem, tensoativos, degradação.

Sumário

INTRODUÇÃO	14
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1 Materiais Poliméricos	17
2 O Polietileno tereftalato (PET)	20
2.1 Histórico	21
2.2 Síntese dos monômeros	22
2.2.1 Ácido Tereftálico (AT)	23
2.2.2 Etileno Glicol (EG)	26
2.3 Síntese do PET	27
2.3.1 A partir do tereftalato de dimetila (DMT) – transesterificação	29
2.3.2 Reação de transesterificação	30
2.3.3 A partir do ácido tereftálico (AT) – esterificação.....	31
2.3.4 Policondensação em fase líquida	32
2.3.5 Polimerização em estado sólido (SSP)	33
2.4 Propriedades.....	35
2.4.1 Comportamento higroscópico do polímero PET.....	35
2.4.2 Propriedades térmicas	36
2.4.3 Estrutura cristalina	37
2.5 Copolímeros.....	40
2.6 Aditivo	42
2.7 Catalisadores	42
3 Métodos de processamento	43
3.1 Moldagem por Extrusão	43

3.2	Moldagem por injeção.....	44
3.3	Moldagem por sopro	44
3.4	Moldagem por compressão.....	51
4	Aplicações	52
4.1	Produção do PET no Brasil e no Mundo	52
5	DEGRADAÇÃO DO PET	56
6	RECICLAGEM DO PET	58
6.1	Etapas da reciclagem de PET	59
6.2	Reciclagem física	61
6.2.1	Separação de Material Granulado	64
6.2.2	Dissolução Seletiva	73
6.2.3	Solubilidade	74
6.2.4	Separações baseadas na Solubilidade.....	76
6.3	Reciclagem química.....	78
6.4	Reciclagem no Brasil	80
6.5	Novos métodos de reciclagem	83
7	CONCLUSÃO	88
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

INTRODUÇÃO

A evolução social e humana se concretizou com o advento da tecnologia, devido à falta de recursos que se dispunha, visando à sobrevivência da espécie. Este desenvolvimento trouxe melhorias nas condições de vida em todos os aspectos. Entretanto, isto acarretou no acúmulo de resíduos, que inicialmente não era preocupante, pois eram degradados ao longo do tempo pelos micro-organismos. Mas, com o passar dos séculos, houve a necessidade de se produzir novos produtos sintéticos para substituir os naturais por estarem escassos. Dentre estes materiais encontram-se os polímeros que utilizam como matéria-prima base os derivados do petróleo (CURTI, 2007; TAVARES, 2007).

Segundo TAVARES, (2007), a partir da 2ª Guerra Mundial, o estudo dos polímeros foi incentivado, levando ao melhoramento de suas propriedades físico-químicas e mecânicas

Segundo STEFANELLI (2013), o consumo de polímeros sintéticos no Brasil e no mundo vem aumentando há décadas, numa clara demonstração do enorme sucesso conseguido por esses materiais nas mais variadas aplicações. Existe cerca de 20 grupos de polímeros sintéticos distintos, cada um com vários graus (grades) disponíveis de modo a facilitar a melhor escolha para cada aplicação específica

Existem cinco famílias de plásticos de grande volume, nomeadamente (STEFANELLI, 2013):

- Poli etileno (PE), nas variedades de baixa densidade (LDPE), linear de baixa densidade (LLDPE) e alta densidade (HDPE) (STEFANELLI, 2013);
- Poli propileno (PP) (STEFANELLI, 2013);
- Poli cloreto de Vinila (PVC) (STEFANELLI, 2013);
- Poli estireno (sólido (PS) e expandido (EPS) (STEFANELLI, 2013);
- Poli tereftalato de etileno (PET) (STEFANELLI, 2013).

As características típicas dos polímeros sintéticos, como seu custo praticamente irrisório, baixo peso, boa resistência mecânica, impermeabilidade, transparência e capacidade de coloração, lhe conferiram trunfos irresistíveis

para seu uso massivo na forma de embalagens, uma aplicação extremamente importante numa sociedade voltada para o consumo (STEFANELLI, 2013).

Segundo STEFANELLI (2013), o grande problema dos polímeros sintéticos reside na sua curta vida útil, o que conduz a um rápido aumento da corrente de resíduos, como é o caso das embalagens. Segundo CURTI (2007). Como a maioria dos polímeros sintéticos, exceto os biodegradáveis, não sofre nenhum tipo de degradação agressiva dos micro-organismos presentes no solo, esse processo é extremamente lento e gera problemas para a sociedade em três aspectos: social, econômico e ambiental

Segundo STEFANELLI (2013), atualmente, o PET é um dos polímeros sintéticos mais utilizados devido ao grande crescimento de aplicações, devido às suas excelentes propriedades, tais como barreiras de gases, resistência ao impacto, transparência. Entre os vários usos industriais do PET, podem-se destacar o seu uso na área automotiva, eletroeletrônica e de embalagens para gêneros alimentícios.

Segundo STEFANELLI (2013), no Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%), destacando-se a indústria de bebidas carbonatadas (refrigerantes). Propriedades como leveza, resistência e transparência fornecem ao PET características desejadas para satisfazer este setor industrial. Sua aplicação como embalagem tem gerado uma grande quantidade de rejeitos urbanos, despertando grande interesse no reaproveitamento desse material a partir de processos de reciclagem. A reciclagem de polímeros é uma questão significativa devido a vários aspectos: necessidade de diminuir a quantidade de rejeito urbano, conservar reservas de energias não renováveis e agregar valor social e ecológico a produtos, valorizando a qualidade de vida e estendendo uma nova oportunidade de recuperação e equilíbrio ao meio-ambiente.

Segundo CURTI (2007). Passou-se a reutilizar as garrafas de PET pós-consumo (PET pc) (no setor de artesanato, ou na indústria por meio do reprocessamento, para a fabricação de produtos de utilidade menos nobre e com menor valor agregado. Também houve um aumento nas pesquisas científicas a fim de melhorar as propriedades desse material, com o objetivo de

reutilizá-lo na fabricação de produtos com aplicações mais nobres, melhorando o seu valor agregado.

Segundo CURTI (2007) essas pesquisas científicas enfatizam os métodos de reciclagem mecânica e química do PET. Apesar dos métodos de reciclagem mecânica serem menos dispendiosos, comparados aos métodos de reciclagem química atualmente empregada, no segundo pode-se tentar obter como produtos os monômeros de partida para a produção de embalagens plásticas para condicionar alimentos e bebidas em geral. De acordo com a legislação brasileira vigente, o PET pós-consumo, cuja principal reciclagem ainda é a mecânica, não pode ser utilizado para a produção de novas embalagens para produtos alimentícios.

Segundo CURTI (2007) no Brasil, o consumo da resina de PET virgem para a produção de embalagens para bebidas vem crescendo muito nos últimos anos. A resina PET virgem é obtida principalmente a partir do ácido tereftálico purificado (TPA) e do etileno glicol (EG). Nosso país ainda é deficiente na produção desse insumo, o qual é em grande parte, importado, aumentando os custos de produção da resina de PET virgem. Dessa forma, é necessário obter métodos de reciclagem química do PET pc que sejam eficientes e de baixo custo, a fim de obter esse insumo com alta pureza e rendimento.

O **objetivo** deste trabalho é o de estudar o estado da arte da reciclagem de PET, o que de mais novo está sendo desenvolvido para melhorar o processo de reciclagem. Neste trabalho serão apresentadas as reciclagens químicas, reciclagem mecânica enfatizando os métodos de separação dos polímeros.

A Seção 1 apresenta os conceitos sobre polímeros e a sua classificação. Na Seção 2 abordaremos os conceitos do poli (tereftalato de etileno) (PET), histórico, síntese dos monômeros, síntese do PET e propriedades. Na Seção 3 abordaremos os métodos de processamento para o pet. Na seção 4 abordaremos as aplicações. Na Seção 5 abordaremos a degradação do pet. Na seção 6 abordaremos a reciclagem do pet e os novos métodos de reciclagem. Na Seção 7 abordaremos conclusão. Na Seção 8 abordaremos referências.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão mostrados estudos e conceitos sobre polímeros, a sua classificação, os tipos de degradação existentes nos polímeros, o PET, copolímeros, catalisadores, reciclagem do PET.

Para melhor se compreender a importância da reciclagem de plásticos é necessário conhecer estes materiais e as suas propriedades e aplicações, de forma a estabelecer pontos de partida para o seu estudo e otimização. Assim, a próxima seção apresenta alguns dos aspectos básicos sobre os materiais poliméricos.

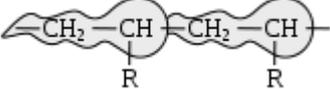
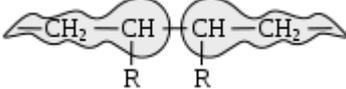
1 Materiais Poliméricos

Segundo SPINACÉ (2005) os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia.

Segundo SPINACÉ (2005), o termo plástico vem do grego, *plastikus*, que significa material *adequado à moldagem*.

Os polímeros podem ser classificados como natural ou sintético; pelos números de mers sendo homopolímeros ou copolímeros; métodos de preparação: por adição, condensação e enxertia, pelo tipo de encadeamento

Tabela 1: Tipos de encadeamento.

		
Sequência cabeça-cauda	Sequência cabeça-cabeça	Sequência cauda-cauda

Fonte: Taticidade

Podemos classificá-los também de termoplásticos e termofixos.

Segundo DOS SANTOS (2009) os *Termoplásticos* são plásticos formados por macromoléculas orgânicas simples. São materiais que se tornam maleáveis ou “plásticos” quando aquecidos, são moldados ou conformados sob pressão no

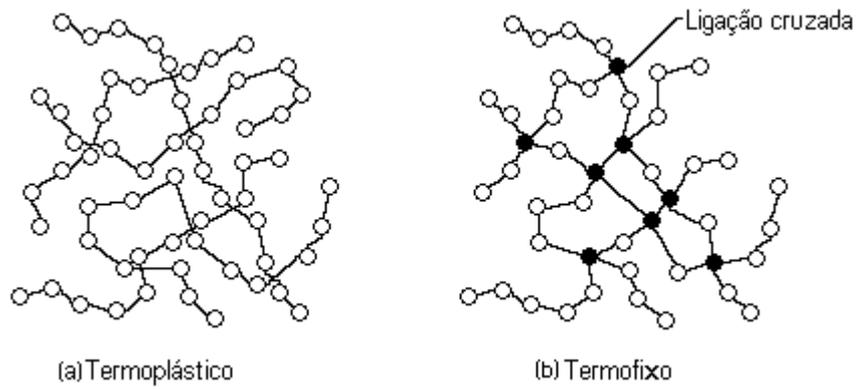
seu estado fundido e solidificam quando arrefecidos, retendo a forma. Uma vez que esta é uma mudança física sem que ocorra nenhuma mudança química, o processo é reversível e pode ser repetido. O envelhecimento térmico, causado por exposição repetida a temperaturas elevadas requeridas para fundir, provoca eventual degradação dos materiais e, portanto limita o número de ciclos de reaquecimento. Cerca de 90% dos plásticos produzidos atualmente são termoplásticos.

Segundo SPINACÉ (2005) alguns exemplos de termoplásticos são o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o poli tereftalato de etileno (PET), o poli (cloreto de vinila) (PVC) e o poliestireno (PS). Os termoplásticos são moldáveis à quente e possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmicos e elétricos, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma larga faixa de aplicações. Devido a estas propriedades o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo.

Segundo DOS SANTOS (2009) os *Termofixos* são plásticos que podem ser amolecidos, moldados e depois endurecidos quando aquecidos uma vez. O processo de endurecimento ou cura é uma reação química irreversível que dá origem às reticulações (que formam uma estrutura química rígida tridimensional) e que conferem aos termofixos algumas das suas propriedades mecânicas mais significativas, tais como estabilidade dimensional, rigidez elevada, ausência de ductilidade e grande fragilidade. Após a cura, estes polímeros podem ser amolecidos através do calor, mas não podem ser novamente fundidos nem pode ser restaurado o seu estado fluido que existia antes da cura. O aquecimento continuado durante longos tempos leva a degradação ou decomposição, ou seja, não são recicláveis. Uma vez que não podem ser remoldados após a cura, eles são moldados durante o processo de reticulação. Exemplos destes polímeros são as resinas uréia-formaldeído.

Na Figura 1 observam-se esquematicamente as estruturas dos termoplásticos e dos termofixos (DOS SANTOS, 2009).

Figura 1: Estrutura esquemática de termoplásticos (a) e de termofixos (b)

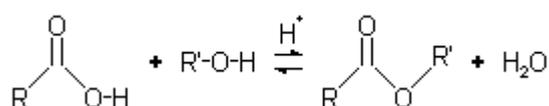


Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

2 O Polietileno tereftalato (PET)

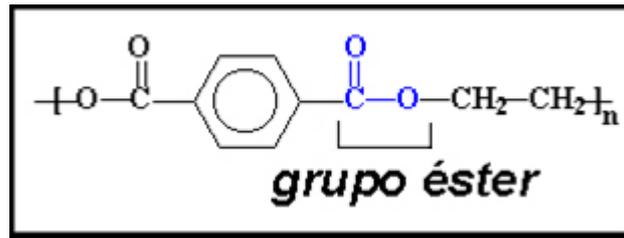
O Poli (tereftalato de etileno), PET é classificado quimicamente como um poliéster aromático (CURTI, 2007), é um termoplástico de engenharia, maleáveis quando aquecidos e rígidos quando resfriados, de cor branca, opaca e de difícil solubilidade, sendo solúvel em hexaflúor - 2 - isopropanol ((CF₃)₂CHOH), ácido triflúor - acético (CF₃COOH) e triclorofenol; fenol/tetraclorofenol 50:50, fenol/triclorobenzeno 60:40; e insolúvel em água, hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas e outros. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é 70-80°C e a temperatura de fusão cristalina (T_m) 250-270°C (MANO et al, 2004), que não sofrem transformação química durante este processo, e que podem ser sintetizados através da reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool. Um éster é um composto químico que pode ser obtido a partir da reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool, formando éster e água (DA SILVA, 2012), como indicado no esquema da Figura 2 (CURTI, 2007). Para que os poliésteres sejam formados, deve ocorrer uma polimerização de crescimento por etapas ou polimerização gradual. Para que tal polimerização ocorra basta que o ácido carboxílico e o álcool possuam mais de um grupo funcional cada, por exemplo, um ácido dicarboxílico e um diálcool. A polimerização acontece da seguinte forma: o diálcool reage com o ácido dicarboxílico formando um éster, o grupo funcional restante reage gerando outra ligação éster, formando uma molécula maior, que por sua vez, também possui um grupo funcional livre que pode reagir para gerar outra ligação éster e, assim sucessivamente (DA SILVA, 2012).

Figura 2: Esquema da reação de esterificação para a produção de éster.



Fonte: (CURTI, 2007).

Figura 3: Representação estrutural do PET



Fonte: (TAVARES, 2007).

Segundo TAVARES (2007), o PET apresenta uma combinação única de propriedades tais como: boa transparência, alta resistência ao impacto, estabilidade dimensional ao calor excelente, propriedades elétricas e é auto-extinguível a chama.

2.1 Histórico

Segundo TAVARES (2007), o PET foi obtido, em 1941, pelos pesquisadores ingleses John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, e os trabalhos de desenvolvimento, em laboratórios dos EUA e da Europa, foram inicialmente direcionados para aplicações têxteis.

Segundo (WIEBECK et al, 2005), no início foi obtido um grande número de poliésteres com baixa massa molar, na faixa de 2500 a 5000 g/mol, sem nenhuma propriedade comercial importante. Com a continuação das pesquisas, a eliminação da água produzida na reação de condensação permitiu a obtenção de polímeros com massa molecular de até 25000 g/mol. Estes novos poliésteres eram sólidos opacos, tenazes, que fundiam a temperaturas elevadas em líquidos viscosos, translúcidos.

Segundo TAVARES (2007), no Brasil, o PET surgiu em 1988 em utilizações semelhante o do resto do mundo, primeiramente na indústria têxtil e, a partir de 1993, tornou-se forte expressão no mercado de embalagens. Atualmente, o principal mercado para o PET é o de garrafas para bebidas carbonatadas, pois o seu uso, em lugar do vidro, traz inúmeras vantagens, incluindo menor peso, maior resistência ao impacto e menor custo de transporte.

Possui aplicações altamente diversificadas, em face de apresentar cristalinidade variável e propriedades facilmente controladas pelos processos de fabricação.

Em 1990 as primeiras garrafas de PET pós-consumo são recicladas com sucesso (ABIPLAST).

Segundo (WIEBECK et al, 2005), ele é um dos plásticos para embalagem mais versátil que existe, assumindo a forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas das mais diferentes formas e usos, de maior sucesso nas últimas décadas e com uma das maiores taxas de crescimento até então observado. É importante salientar que esse crescimento também tem sido observado no seu emprego em peças injetadas.

2.2 Síntese dos monômeros

Segundo DA SILVA (2012), os principais monômeros utilizados na produção do PET – Poli (Tereftalato de etileno) são o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol (EG). Entretanto até 1970, o tereftalato de dimetila (DMT) era utilizado no lugar do AT, isso porque até aquele momento não havia processos economicamente viáveis para a produção do AT. O ácido tereftálico produzido, até então, não possuía a pureza necessária para produção do poliéster.

Segundo DA SILVA (2012), tanto para produção de ácido tereftálico como para produção de tereftalato de dimetila foram desenvolvidos processos de oxidação do p-xileno. Em geral estes processos usam ar como oxidante e sais de cobalto e manganês como catalisador obtendo-se elevados rendimentos.

Segundo DA SILVA (2012), avaliando-se as duas matérias-primas, AT e DMT, o AT apresenta algumas vantagens em relação ao DMT. Essas são:

Segundo DA SILVA (2012), a taxa de reação entre EG e AT é maior do que a taxa de reação do etileno glicol com o DMT;

A quantidade de EG necessária é geralmente menor para o AT do que para o DMT (DA SILVA, 2012);

O custo da matéria-prima por mol de radical tereftalato é menor para o AT do que para o DMT (DA SILVA, 2012).

2.2.1 Ácido Tereftálico (AT)

Segundo DA SILVA (2012), o ácido tereftálico é um importante monômero para produção do PET. Ele é um sólido cristalino que sublima acima de 300°C. Possui fórmula molecular $C_8H_6O_4$ e seu peso molecular é de 166g/mol. Este ácido é insolúvel em água, clorofórmio, álcool, éteres, ácido acético e outros. Sua solubilidade é evidenciada em alguns álcalis e é levemente irritante sobre a pele. A caracterização do ácido tereftálico, assim como o seu grau de pureza pode ser averiguada a partir de cromatografia em fase gasosa e espectroscopia na região do infravermelho.

Segundo DA SILVA (2012), para a produção do ácido tereftálico existem diversos processos, entretanto, serão mencionados aqui os principais, o Mobil, o Amoco e o da Standard Oil.

Segundo DA SILVA (2012), na Tabela 2 está apresentado o modo de produção do ácido tereftálico.

Tabela 2: Principais processos de produção de ácido tereftálico

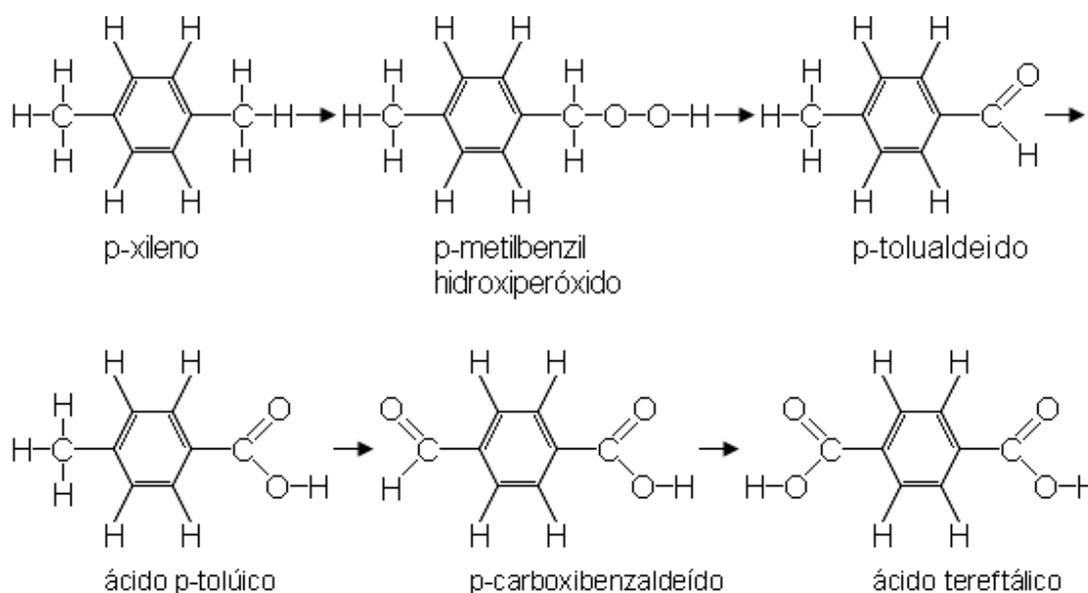
Processos	Mobil	Amoco	Standard Oil
Matéria-prima	Para - xileno	Para - xileno	Para - xileno
	Ar ou oxigênio	Oxigênio	Oxigênio
Solvente	Ácido acético	Ácido acético	Ácido acético
Catalisadores	Cobalto	Acetato de manganês e cobalto	Co, Mn
Ativador	Metil etil acetona	Brometo de sódio	Brometo de sódio
Temperatura	Moderadas	225°C	190° - 220°C
Pressão	Moderadas	15 atm	
Tempo		90 minutos	20 a 90 minutos

Pureza		99,95%	99,95%.
--------	--	--------	---------

Fonte: (DA SILVA, 2012).

Segundo DA SILVA (2012), no processo Mobil, o p-xileno é convertido a AT por reação direta de ar ou oxigênio em meio líquido de ácido acético na presença de catalisador solúvel de cobalto e ativador adequado. O processo Mobil, utiliza oxigênio com pureza >95% e metil etil cetona (MEC) como catalisador ativador. Na conversão do p-xileno a AT, dois grupos metil são oxidados a dois grupos carboxila, e um grande número de intermediários tem sido identificado, como mostrado na Figura 4.

Figura 4: Conversão do p-xileno a AT apresentado os intermediários de reação.



Fonte: (DA SILVA, 2012).

Segundo DA SILVA (2012), o AT é significativamente menos solúvel no ácido acético que qualquer dos intermediários, podendo ser separado diretamente após a oxidação apenas por filtração ou centrifugação.

Segundo DA SILVA (2012), uma das substâncias utilizadas no processo, o MEC, é muito importante para produzir oxigênio que regenera o catalisador cobalto (III), que começa a sequência de oxidação do intermediário. O MEC é oxidado a ácido acético, dióxido de carbono e água no sistema. Logo, um co-produto do processo Mobil é o ácido acético.

O processo Mobil consiste de seis etapas básicas (DA SILVA, 2012):

1. Oxidação catalítica em fase líquida utilizando oxigênio dissolvido gasoso com todos os reagentes mantidos em um mesmo solvente (DA SILVA, 2012);
2. Separação dos cristais de AT bruto da fase solvente (DA SILVA, 2012);
3. Remoção de impurezas grossas do cristal bruto por dissolução parcial em solvente purificado (operação de “lixiviação”) (DA SILVA, 2012);
4. Separação dos sólidos de AT do solvente lixiviado e seco para produção do AT grau técnico (DA SILVA, 2012);
5. Separação da fase solvente do reator por destilação em solvente purificado, xileno e MEC não reagido e produtos intermediários para reciclo da oxidação, recuperando o co-produto ácido acético e a água de reação (DA SILVA, 2012);
6. Purificação final dos cristais de AT semipuros por sublimação direta, seguido por tratamento catalítico na fase vapor, e subsequente recristalização (DA SILVA, 2012).

Segundo DA SILVA (2012), na etapa de oxidação, os reatores são alimentados continuamente com reciclo orgânico correntes, no qual são misturado p-xileno, MEC, e pequenas quantidades de catalisador, e o oxigênio é introduzido no reator em uma razão controlada. Os reatores múltiplos são utilizados em paralelo e com operação independente para maior flexibilidade. Uma conversão quase completa de p-xileno a AT é obtida neste processo. Os reatores são agitados, para obter apropriada dispersão dos gases e suspensão de sólidos. A reação de oxidação ocorre em temperatura e pressão moderadas. Como a reação é extremamente exotérmica, o calor deve ser removido para manter a temperatura de reação.

Segundo DA SILVA (2012), na purificação do AT, a “lama” do mesmo em ácido acético é aquecida continuamente em uma fornalha, e carregada para a câmara de imersão onde é mantida em elevada temperatura por um curto período de tempo. Sabe-se que a solubilidade do AT no ácido acético é baixa na temperatura de imersão, a operação é uma lixiviação de orgânicos solúveis (principalmente ácido p-tolúico e p-carboxibenzaldeído) e de catalisador cobalto no produto bruto. Após a lixiviação, a lama é resfriada em um vaso de

cristalização. Em seguida, o AT é separado da fase líquida e lavado em filtro contínuo. A fase líquida e a água de lavagem do AT contêm restos de intermediários de reação, que voltam para o sistema de recuperação de solvente e reciclo do reator. A torta filtrada é seca e obtém-se um AT grau técnico. Caso se queria um grau de pureza superior para a produção do PET é necessário realizar mais uma etapa de purificação.

Segundo DA SILVA (2012), o AT que passará pela purificação final contém pequenas quantidades de cobalto, ferro, ácido tolúico, p-carboxibenzaldeído (PCB) e traços de outros compostos orgânicos e inorgânicos. Essas impurezas são removidas em um processo contínuo de sublimação, que inclui vaporização e tratamento contínuo de AT, separação de não voláteis, condensação e recuperação de sólidos de AT puro. O PCB é removido por tratamento catalítico, enquanto outros orgânicos, incluindo ácido p-tolúico, ácido benzóico, ácido isoftálico e PCB residual, são separados por diferença de pressão de vapor durante condensação do AT. Com esta etapa o AT passa a ter grau polímero, podendo ser usado diretamente na síntese do PET.

2.2.2 Etileno Glicol (EG)

Segundo DA SILVA (2012), o outro importante monômero utilizado na síntese do PET é o etileno glicol, um líquido incolor viscoso e muito higroscópico. Além da água ele é solúvel em éter, acetona, álcool e benzeno; sendo insolúvel em éter etílico, éter isopropílico, heptano, e outros. Seu ponto de ebulição é 198°C e seu ponto de fusão -11°C. Possui fórmula molecular $C_2H_6O_2$ e peso molecular 62 g/mol. Este álcool apresenta toxidez quando ingerido, podendo causar depressão, vômito, coma e convulsão.

Segundo DA SILVA (2012), este monômero é considerado uma “commodity” química. No Brasil ele é produzido pela Oxiteno que possui nove unidades industriais no Brasil, México e Venezuela. A principal rota de síntese do etileno glicol é através da hidrólise do óxido de etileno, que por sua vez, é sintetizado pela oxidação catalítica do etileno.

Segundo DA SILVA (2012), outras rotas para a síntese do etileno glicol podem ser via processo da DuPont, por exemplo, que se baseia na carbonilação do formaldeído para ácido glicólico seguido de esterificação e hidrogenólise para produzir etileno glicol, e via processo da Union Carbide no qual o gás de síntese é convertido a etileno glicol utilizando-se um catalisador solúvel, como os complexos de ródio.

Segundo DA SILVA (2012), o etileno glicol pode ser caracterizado e avaliado a sua pureza através de cromatografia em fase gasosa ou espectroscopia na região do infravermelho.

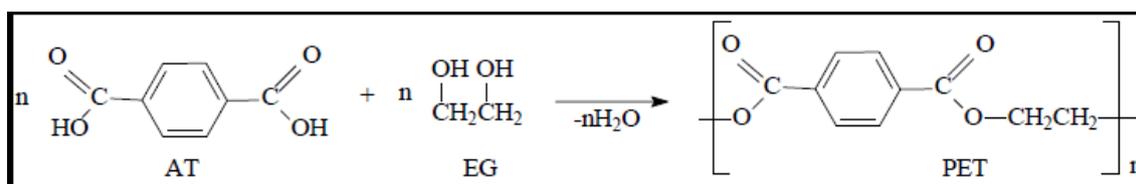
Para purificação do mesmo, o método mais utilizado é o da destilação. Quando ele se apresenta em meio aquoso pode ser adicionado ao etanol e em seguida realizada uma destilação fracionada para separação do azeótropo água-etanol do etileno glicol, obtendo-se o último puro.

2.3 Síntese do PET

Segundo DA SILVA (2012), o PET pode ser sintetizado de duas formas: a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool (esterificação) ou da reação entre um éster e um álcool (transesterificação).

Segundo DA SILVA (2012), esterificação: É uma reação de condensação na qual, ácidos carboxílicos reagem com alcoóis formando ésteres, seguindo a reação geral apresentada na Figura 5.

Figura 5: Reação geral da Esterificação.



Fonte: (ROSMANINHO, 2005)

Segundo SOFRI (2005), o polímero termoplástico de poli (tereftalato de etileno), também chamado de polietileno tereftalato, é um poliéster aromático de cadeias lineares. Em sua via mais comum, é obtido pela policondensação do

ácido tereftálico purificado (PTA) com o mono etileno glicol (MEG) através da eliminação da água.

Segundo SOFRI (2005), os poliésteres são obtidos industrialmente, porém, através da polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bisfenol. A resina PET pode ser obtida então por duas vias:

1. Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol. Esta é uma via antiga, ainda hoje utilizada por alguns fabricantes para obtenção de resina PET para aplicação garrafa (SOFRI, 2005);

2. Esterificação direta do ácido tereftálico purificada (PTA) com o mono etileno glicol (MEG), este também comumente chamado simplesmente de etileno glicol (EG): é a via mais moderna, utilizada a partir do desenvolvimento de processos que possibilitaram obtenção de ácido tereftálico com o grau de pureza necessária. É utilizada pelos maiores fabricantes de resina PET para aplicação garrafa (SOFRI, 2005)

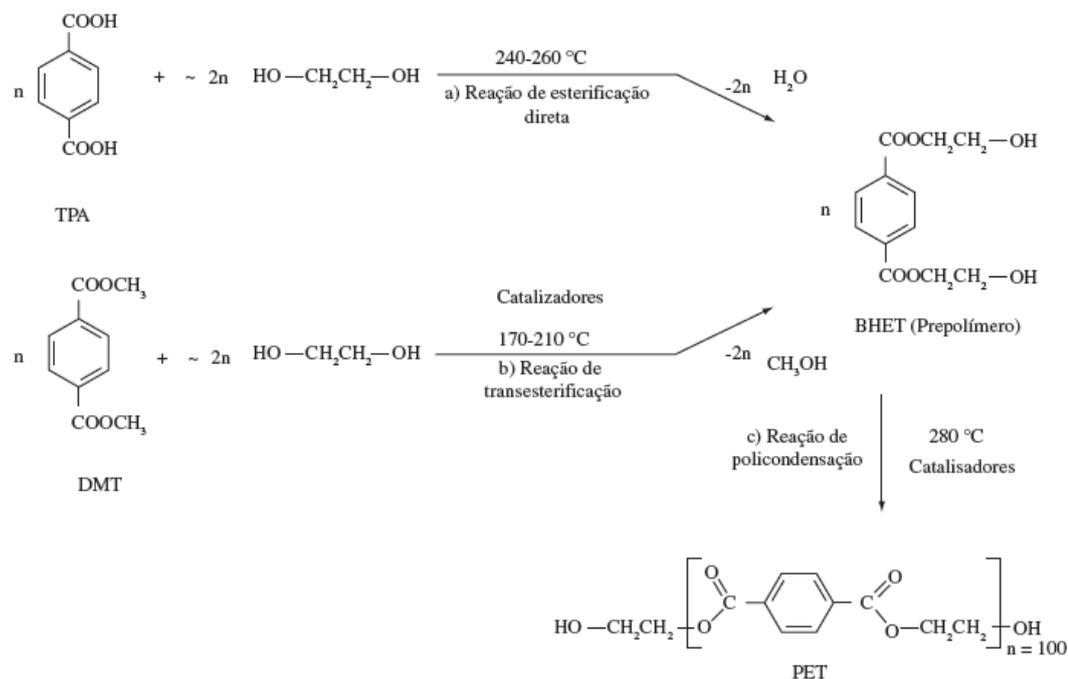
O PTA é obtido pela oxidação do para-xileno, enquanto o MEG é sintetizado a partir do etileno, sendo ambos os produtos da indústria petroquímica (SOFRI, 2005)

Segundo SOFRI (2005), independente da via química utilizada, as resinas PET para aplicação garrafa são obtidas industrialmente em duas etapas: policondensação em fase líquida e pós-condensação, seu peso molecular é relativamente baixo se comparado com o dos polímeros obtidos por poliadição (20000 g/mol contra acima de 100000 g/mol). Para muitas aplicações o peso molecular numérico médio de 20000 g/mol não é suficiente para o processamento ou então para obtenção de artigos com propriedades adequadas para uso. Assim, o polímero segue para uma segunda etapa de polimerização realizada em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, a pós-condensação no estado sólido.

Segundo SOFRI (2005), o peso molecular numérico médio do polímero PET é um parâmetro importante na determinação das suas propriedades mecânicas. Este parâmetro, no entanto, é estimado pela determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$, normalmente expressa em dL/g, que é diretamente relacionado ao peso molecular numérico médio.

Segundo SOFRI (2005), devido ao tratamento térmico na pós-condensação no estado sólido, a resina PET é obtida de forma cristalizada, próxima do seu grau de cristalinidade máxima. A Figura 6 representa as duas vias de polimerização da resina PET para aplicação garrafa.

Figura 6: Rotas de polimerização do poli (etileno tereftalato) em DMT e AT.



Fonte: (DA SILVA, 2012).

Segundo DA SILVA (2012), a principal produtora de PET no Brasil é a empresa do Grupo Mossi & Ghisolfi (M&G). Ela produz PET, exclusivamente, pela esterificação direta do ácido tereftálico e do etileno glicol. Esta empresa é líder do mercado Sul-Americano de produção de PET para embalagens e fibras para a indústria têxtil e é a maior produtora de PET do mundo, com aproximadamente 1,7Mton/ano de capacidade instalada. A mesma opera em sistema vertical produzindo o ácido tereftálico com alto grau de pureza para a produção do poliéster (PET). No Brasil, sua planta localiza-se no Complexo Industrial Portuário Suape no Engenho Massangana, TDR – Sul (DA SILVA, 2012).

2.3.1 A partir do tereftalato de dimetila (DMT) – transesterificação

Segundo DA SILVA (2012), a preparação do PET por este caminho utiliza dois diferentes sistemas catalíticos. A etapa de transesterificação do tereftalato de dimetila com excesso de etileno glicol é catalisada por sais de metais divalentes, acetato de zinco, cobalto ou manganês. Embora esses sais sejam muito efetivos na primeira etapa, realizada na faixa de 150° a 200°C, eles causam reações laterais indesejáveis nas altas temperaturas necessárias a segunda etapa. A policondensação do BHET é realizada na faixa de 250° a 300°C em vácuo com a finalidade de remover etileno glicol. O óxido de antimônio (III) pré-dissolvido em glicol é utilizado para catalisar esta reação. O catalisador da transesterificação produz reações rápidas entre o etileno glicol e o éster tereftálico. Infelizmente, eles também catalisam a formação de dietileno glicol nas altas temperaturas utilizadas na policondensação (acima de 250°C). Para evitar que o DEG seja formado na etapa de policondensação utiliza-se um inibidor, antes desta etapa, como o ácido fosfórico ou fosfato trifênil, que atuam convertendo os sais de metal em complexos de fosfatos que possuem pequena atividade catalítica.

Segundo DA SILVA (2012), o etileno glicol, tereftalato de dimetila e catalisador podem ser adicionados continuamente no reator. Na primeira etapa, há formação de metanol e devido às reações serem reversíveis, tanto a transesterificação como a policondensação ocorrem com remoção contínua de metanol e glicóis presentes. Ao cessar a destilação do metanol é considerado que a reação foi completada e que o BHET foi obtido com um grau de polimerização entre 25000 e 30000 g/mol.

2.3.2 Reação de transesterificação

Segundo DA SILVA (2012), na transesterificação o reator é carregado com DMT: EG (razão molar = 1: 2,1 - 2,3) e catalisada por sais de metais divalentes, acetato de zinco, cobalto ou manganês na temperatura entre 170-210 °C. Durante a reação, o metanol liberado é coletado em um receptor, permitindo estimar a extensão da reação, Figura 6b. Quando a destilação do metanol cessa, considera-se que a reação foi completada e o BHET é obtido

com um grau de polimerização entre 25000 e 30000 g/mol. Por um longo período, esse processo, foi preferido devido à facilidade de obtenção do monômero DMT que apresentava um maior grau de pureza.

2.3.3 A partir do ácido tereftálico (AT) – esterificação

Segundo DA SILVA (2012), a utilização do AT como matéria-prima para produção do poliéster no lugar do DMT requer a utilização de um catalisador diferente. Os sais de metal divalente, comumente utilizados na transesterificação possuem pouca atividade na esterificação de um ácido carboxílico com um álcool. Neste processo, uma suspensão de ácido tereftálico em excesso de etileno glicol é alimentada continuamente ao longo do reator com alcóxido de titânio (IV), como catalisador. A reação de esterificação se passa a 250°- 300°C, e após iniciada, o meio contém bis (hidroxietil) tereftalato e polímero de baixo peso molecular que dissolve o ácido tereftálico e permite que a esterificação ocorra em um meio relativamente homogêneo. Nesta etapa, água é formada e, para continuação da reação, é necessário que a água e o excesso de glicol sejam removidos de forma contínua por destilação. O material esterificado quente passa para a segunda etapa, a policondensação, em reator específico aquecido a 260°- 300°C, sob pressão reduzida para remover etileno glicol. Além do catalisador de titânio que serve para a policondensação, é adicionado Sb_2O_3 que atua também como catalisador. Assim como na transesterificação, neste processo a formação de ligações éter por condensação de grupos hidroxietil é uma reação colateral indesejada.

Segundo DA SILVA (2012), outra maneira de produzir o poli (tereftalato de etileno) é pela reação de condensação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, utilizando-se um catalisador metálico. Esta é realizada em duas etapas, na primeira o ácido tereftálico reage com excesso de etileno glicol em meio ligeiramente ácido formando predominantemente o tereftalato de bis-(hidroxietileno) juntamente com outros oligômeros através da eliminação de água. Na segunda etapa é realizado o crescimento da cadeia polimérica pela transesterificação das moléculas do BHET com eliminação do etileno glicol. Nesta etapa, o composto de antimônio é adicionado.

Segundo DA SILVA (2012), a esterificação direta do AT com o EG pode ser realizada sem uso de catalisador. Nesta reação heterogênea, os monômeros são carregados no reator formando uma suspensão, pois, o AT é difícil de dissolver no EG. A razão molar AT:EG utilizada nesta reação é de 1:1,5-3 e a temperatura é em torno de 240° - 260°C. A não utilização de catalisador ocorre porque o grupo funcional ácido pode catalisar a reação.

2.3.4 Policondensação em fase líquida

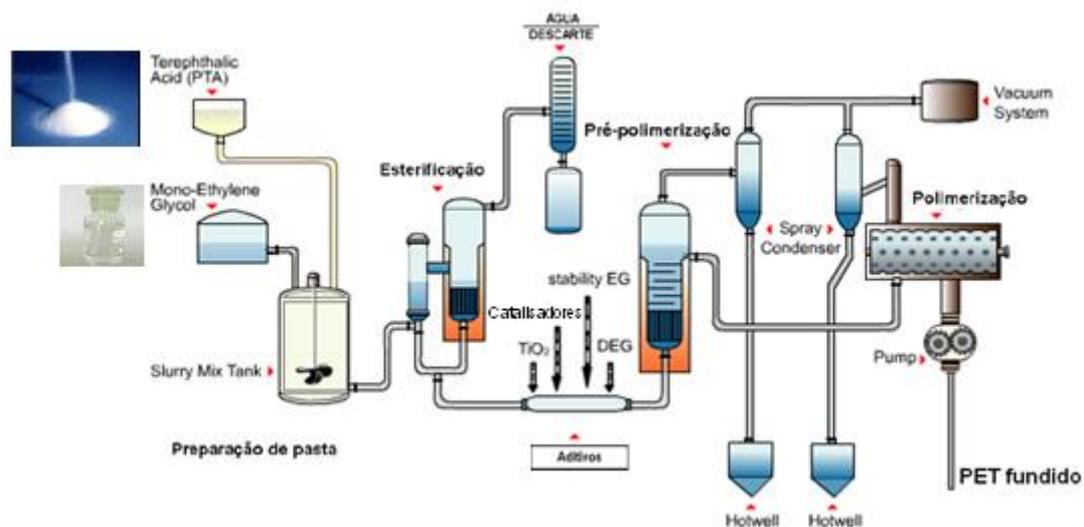
Segundo SOFRI (2005), neste processo de polimerização, o ácido tereftálico purificado (PTA) em forma de pó e mono etileno glicol (MEG) líquido são misturados em tanques agitados à temperatura ambiente, e a pasta formada é alimentada diretamente nos reatores de esterificação. A esterificação ocorre em dois reatores, o primeiro e o segundo esterificador. No primeiro esterificador, devido ao arraste provocado pelo próprio sistema que opera com pressão positiva, a água formada durante a reação ainda é muito rica em mono etileno glicol, então esta mistura é separada pela coluna de retificação do reator, que extrai a corrente de água para tratamento e retorna a corrente de mono etileno glicol para o interior do reator. No segundo esterificador, a formação do monômero atinge o seu nível máximo de eficiência e a água formada nesta etapa que contém apenas alguns traços de mono etileno glicol é totalmente extraída para tratamento. Nas etapas posteriores, a pré-polimerização e a polimerização ocorram sob vácuo, nesta última o pré-polímero é alimentado em um reator horizontal com discos de agitação interna que auxiliam na evolução do aumento do peso molecular. O polímero é extraído continuamente do reator, por uma bomba de engrenagens e forçado através da matriz de extrusão que desemboca em uma calha com água de resfriamento para solidificar o polímero e possibilitar a sua granulação, onde são formados os grânulos com baixa cristalinidade em formato cilíndrico.

Segundo SOFRI (2005), neste método, o BHET é gradualmente aquecido a 280 °C após a sua síntese na etapa de pré-polimerização, Figura 6c. Durante o aquecimento a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de 1,3

$\times 10^2$ Pa e, conseqüentemente, o grau de polimerização é elevado para 100. O tempo reacional total (2 etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas e o EG é obtido como subproduto. Para alguns produtos, como as fibras têxteis, que não requerem elevados esforços mecânicos e propriedades reológicas intermediárias, essas duas etapas de síntese (pré-polimerização e policondensação) são suficientes. Portanto, como o PET grau têxtil é obtido pelo processo que consiste de uma etapa a menos que na produção de PET grau garrafa, essa “grade” tem custo inferior.

Segundo SOFRI (2005), na policondensação se obtém polímeros com massa molar em torno de 33.000 g/mol, pois o aumento da viscosidade do material dificulta a difusão do EG e, conseqüentemente, reduz a taxa de reação. Nessas condições podem ocorrer reações de degradação que competem com a polimerização. Para se obter um polímero com elevada massa molar, é necessário realizar outra etapa, conhecida como polimerização no estado sólido.

Figura 7: Polimerização no estado líquido



Fonte: (SOFRI, 2005)

2.3.5 Polimerização em estado sólido (SSP)

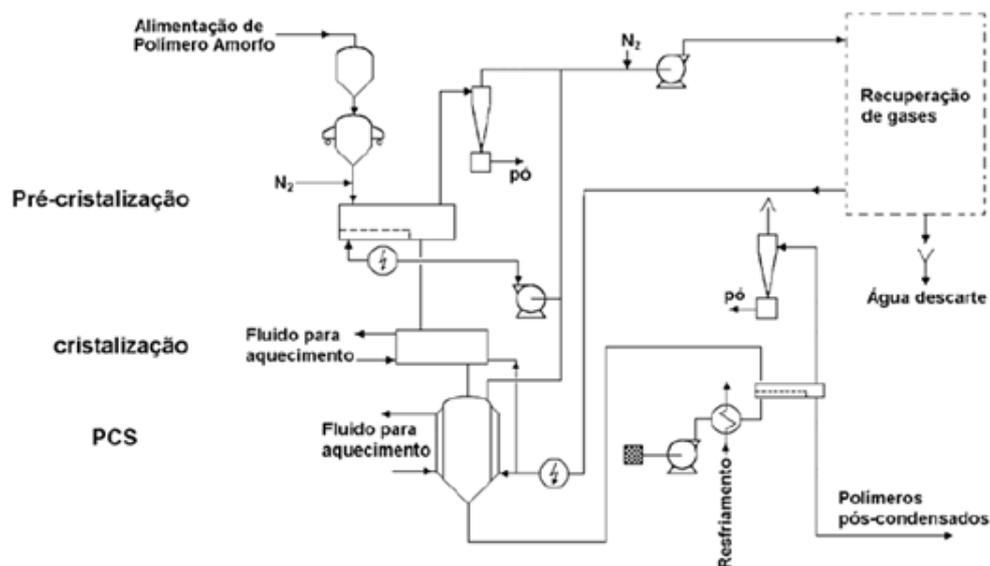
Segundo SOFRI (2005), polímeros são submetidos à nova policondensação em estado sólido (SSP) é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea (temperatura acima da qual um polímero se torna mole e dúctil e abaixo da qual se torna duro e quebradiço, como vidro) e a

temperatura de fusão. Ela é utilizada para a produção de PET com alta massa molar ($>30.000 \text{ g/mol}$ – peso molecular médio). Para injeção ou aplicações de moldagem por sopro, é utilizado em artefatos processados por injeção-sopro, como as embalagens para bebidas carbonatadas.

Segundo SOFRI (2005), a faixa de temperatura onde se realiza essa polimerização é compreendida entre $220^\circ - 230^\circ\text{C}$ por aproximadamente 10 – 30 horas. O mais importante neste processo é aumentar o grau de cristalinidade do material em um pequeno intervalo de tempo utilizando-se alto vácuo ou um sistema de atmosfera inerte com agitação. Isto para evitar que ocorra o processo de sinterização, onde as partículas se aglomeram umas nas outras. Se isso acontecer, os grãos aderem às paredes do reator podendo danificá-lo.

Quando isso acontece, os *flakes* grudam nas paredes do reator podendo danificá-lo (SOFRI, 2005).

Figura 8: Processo de polimerização no estado sólido



Fonte: (SOFRI, 2005)

Segundo SOFRI (2005), tanto as reações de esterificação direta e indireta produzem o polímero com uma viscosidade intrínseca (η) entre $0,58\text{dlg}^{-1}$ e $0,67\text{dlg}^{-1}$. Muitas empresas usam copolímeros, gerando uma diversidade grande de produtos, mesmo considerando a faixa de η entre $0,58\text{dlg}^{-1}$ e $0,67\text{dlg}^{-1}$. Esse polímero é geralmente usado na produção de têxteis, filmes orientados ou transformados em grânulos. Para que a resina obtida possa ser usada para a

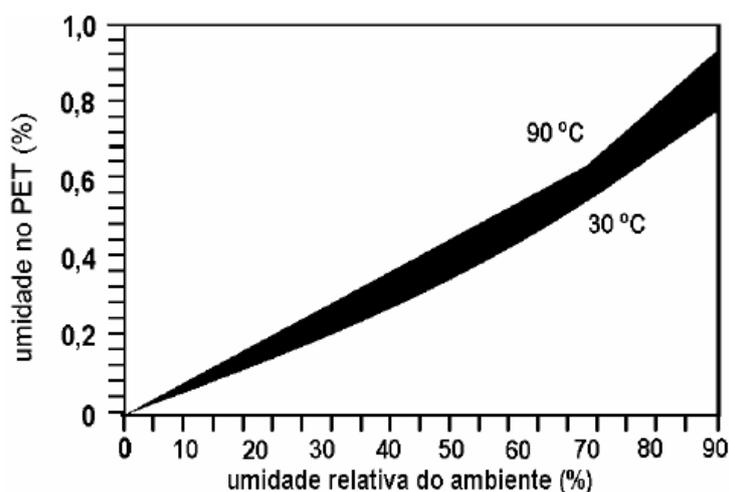
fabricação de garrafas, é necessário que o valor de sua viscosidade intrínseca aumente para valores na faixa de $0,86\text{dlg}^{-1}$. Para atingir esse valor, a resina passa por um processo chamado de pós-polimerização no estado sólido, o qual consiste de um tratamento térmico da resina a temperaturas entre 130°C e 160°C (entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do PET), sob vácuo. Dessa forma, o polímero obtido apresenta-se dentro das especificações necessárias para a produção de garrafas.

2.4 Propriedades

2.4.1 Comportamento higroscópico do polímero PET

Segundo SOFRI (2005), o polímero PET é um material higroscópico, pois absorve umidade do ambiente onde está exposto. A absorção de umidade pelo polímero ocorre até uma concentração de equilíbrio. Dependendo das condições e do tempo de armazenagem, os grânulos da resina podem atingir teores de umidade entre 0,1 e 0,6% em massa. Estes níveis de umidade causariam intensa degradação hidrolítica (hidrólise) do polímero durante um processo de fusão, com a conseqüente redução do seu peso molecular, que seria refletida pela queda acentuada de viscosidade intrínseca (η). A Figura 9 representa o comportamento higroscópico da resina PET em função da umidade e temperatura do ambiente.

Figura 9: Efeito da umidade relativa e temperatura do ambiente na umidade de equilíbrio de resina PET.



2.4.2 Propriedades térmicas

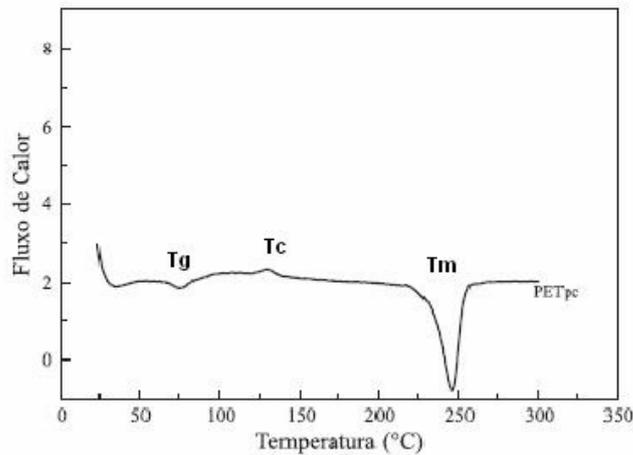
Segundo SOFRI (2005), a entalpia de fusão cristalina do PET J/g (39,7 cal/g). A densidade específica do PET amorfo não orientado é de 1,33 e 1,39 para fibras orientadas altamente cristalinas. As temperaturas de transição vítrea (T_g) das resinas comerciais de PET para diversas aplicações, que vão desde as embalagens até aplicações de engenharia, variam em uma larga faixa de temperaturas (67°C – 140°C) e as temperaturas de fusão cristalina (T_m) variam entre 240°C e 290°C. Estes valores dependem da pureza do polímero, grau de cristalinidade, do recozimento, e método de determinação.

Segundo SOFRI (2005), fatores ligados à estrutura química do polímero, ou a presença de fatores externos (aditivos) afetam os valores das transições térmicas. No caso da T_g e da T_m , por exemplo, uma vez que estas propriedades estão ligadas a forças intermoleculares nas cadeias poliméricas, qualquer fator que leve a um aumento nas forças intermoleculares e a rigidez da cadeia, aumentam ambos.

Segundo Tavares (2007), o PET apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre 68°C e 74°C e uma temperatura de fusão cristalina (T_m) entre 250°C e 270°C. A temperatura de distorção ao calor, que avalia a adequação do material as condições de serviço, esta entre 60°C e 90°C e o coeficiente de expansão térmica, que avalia a sensibilidade dos materiais as variações de temperatura, e igual, aproximadamente, a $0,5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$.

Segundo Tavares (2007), na Figura 10 ilustra o DSC tabelado:

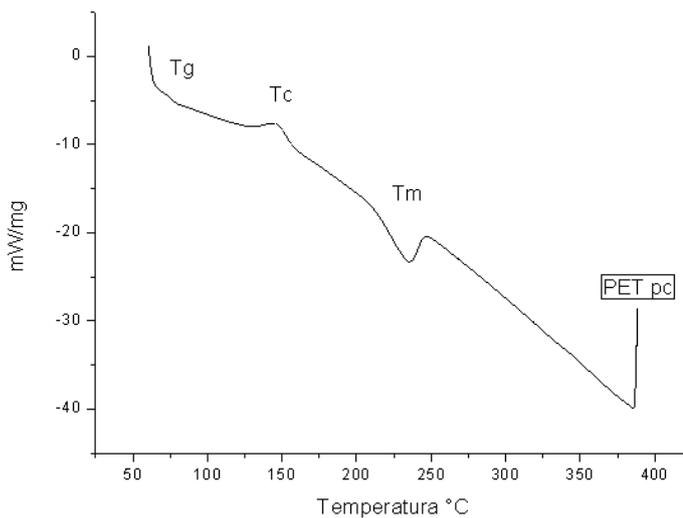
Figura 10: Curva calorimétrica por DSC com valores da literatura de DSC



Fonte: (TAVARES, 2007)

Na Figura 11 é mostrada, para uma amostra de PET pós-consumo, a curva calorimétrica obtida por calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde podem ser identificados os valores da Tg, da Tm e da temperatura de cristalização (Tc).

Figura 11: Curva calorimétrica por DSC para uma amostra de PET pós-consumo.



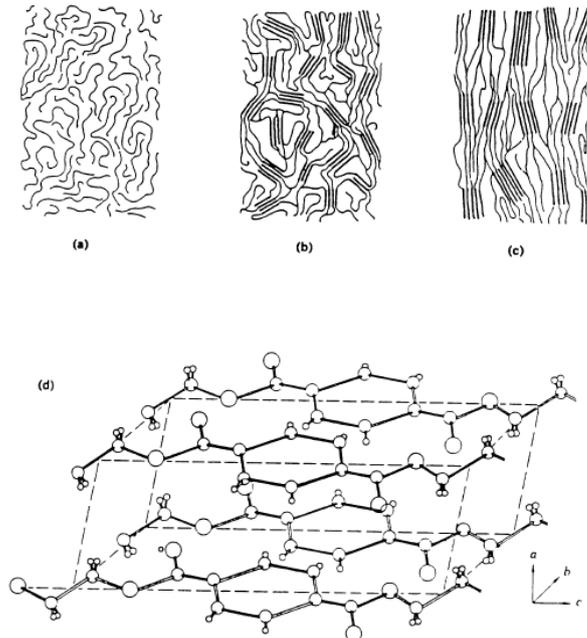
Fonte: Próprio autor

2.4.3 Estrutura cristalina

Segundo DENARDIN (2004), a morfologia do PET é descrita através do modelo de micelas franjadas, onde o polímero existe em um sistema imperfeito

de duas fases de domínios cristalinos e amorfos interconectados como apresentado na Figura 12:

Figura 12: Modelo de micela franjada e célula unitária: a) cadeias aleatórias; b) estrutura semicristalina (cristalitos) orientada aleatoriamente; c) estrutura semicristalina orientada uniaxialmente; d) célula triclínica.

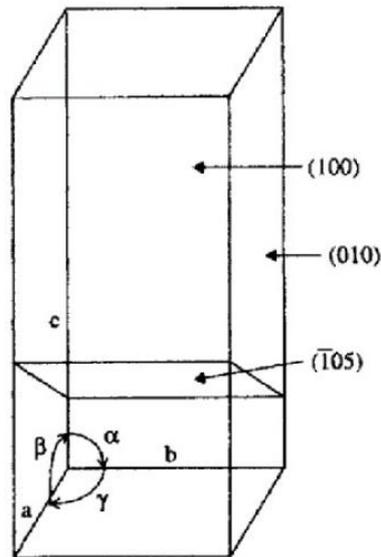


Fonte: (DENARDIN, 2004)

Segundo DENARDIN (2004), a forma como os domínios amorfos e cristalinos estão distribuídos no polímero sólido é dependente das tensões e temperaturas usadas durante o processamento. Os parâmetros importantes são a percentagem da estrutura cristalina existente nos domínios cristalinos e a direção dos eixos da cadeia molecular e eixo do cristal.

Os principais planos cristalográficos existentes no PET são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Principais planos cristalográficos do PET.



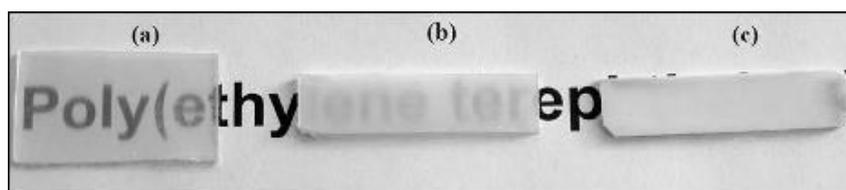
FONTE: (DENARDIN,2004)

Segundo Tavares (2007), o PET é semicristalino, tendo um grau de cristalinidade variável, que atinge, no máximo, 70%.

Segundo Tavares (2007), no PET, em face da cadeia linear, não existem, praticamente, restrições ao alinhamento das cadeias, o que facilita a sua cristalização. Todavia, a recristalização demanda muito tempo, pois a sua velocidade de cristalização é muito baixa. A taxa de resfriamento deve ser muito lenta para que haja tempo suficiente para que ocorra o alinhamento das cadeias poliméricas, umas em relação às outras, permitindo que sejam alcançados valores substancialmente elevados para o grau de cristalinidade. Assim, o PET, quando resfriado rapidamente do estado fundido, é um material amorfo, porém, para menores taxas de resfriamento ocorre a formação de núcleos cristalinos dando origem a uma estrutura semicristalina. No polímero ocorre o agrupamento dos cristais lamelares em forma de placas juntamente com regiões amorfas, com formatos esféricos, os esferulitos. Estes núcleos cristalinos podem se observados microscopicamente após um ataque químico adequado.

Segundo Tavares (2007), de acordo com o grau de cristalinidade, o PET pode variar de transparente até opaco; transparente quando amorfo, translúcido quando parcialmente cristalino e opaco quando altamente cristalino. Na Figura 14 a transparência do PET é comparada para três graus de cristalinidade, gerados a partir de diferentes temperaturas de tratamento.

Figura 14: Variação da transparência do PET com cristalinidades produzidas com diferentes temperaturas de tratamento: (a) 255°C, (b) 259°C, (c) 270°C.

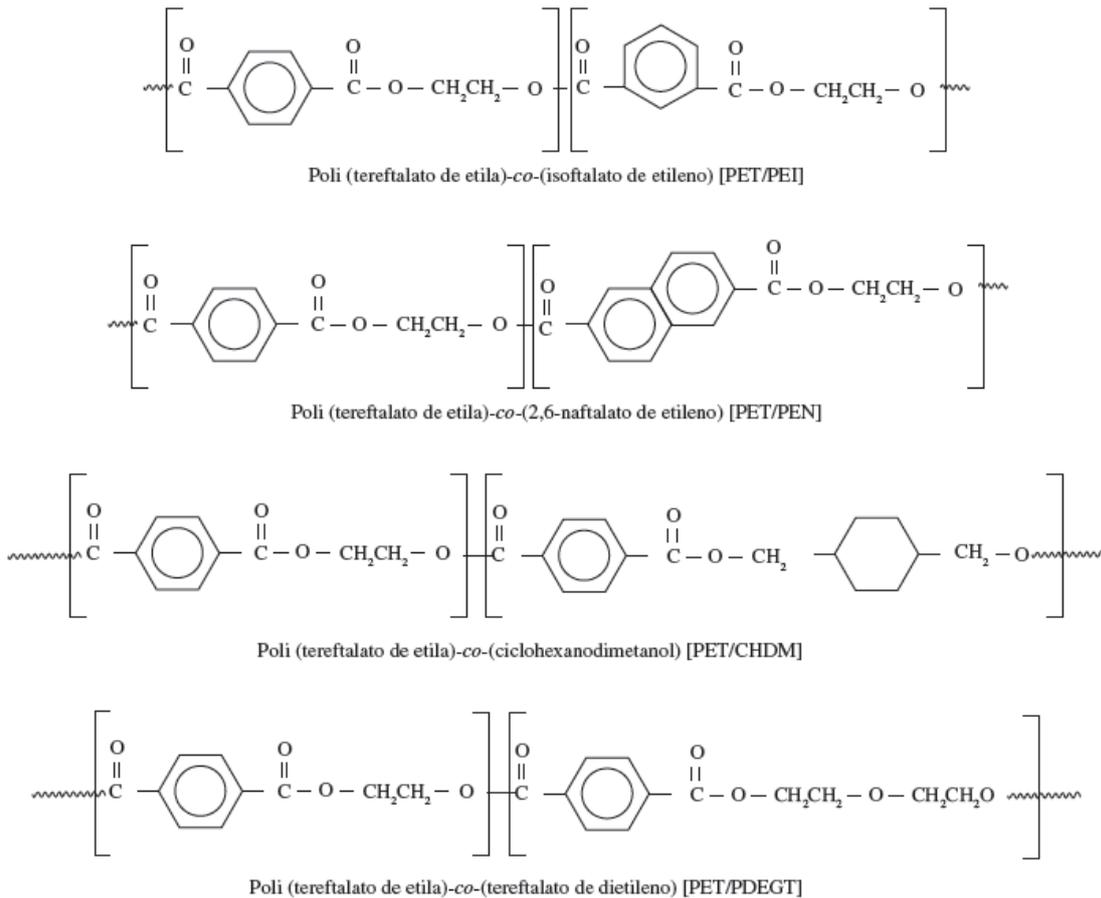


Fonte: (Tavares, 2007).

2.5 Copolímeros

Segundo Romão (2009), quando os polímeros são obtidos usando dois ou mais co-monômeros, eles são denominados de co-polímeros. A copolimerização é uma técnica bastante empregada para minimizar algumas propriedades indesejáveis, mas que são intrínsecas do material. No caso do PET, elas são: carga estática, baixa adesão a metais e baixa capacidade de tingimento. Consequentemente, uma variedade de co-monômeros é usada na síntese do PET: 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol e dietileno glicol. A Figura 15 ilustra a estrutura de alguns co-polímeros do PET.

Figura 15: Alguns dos mais importantes copolímeros do PET.



Fonte: (Romão, 2009).

Segundo Romão (2009), atualmente a grande aplicação da *co*-polimerização do PET está sendo destinada ao processamento por injeção-sopro, principalmente para a fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas. Propriedades mecânicas, ópticas e de barreira das embalagens PET dependem de muitos fatores relacionados com a condição de trabalho, massa molar, cristalinidade e condições de cristalização. O aumento da cristalinidade aperfeiçoa as propriedades de barreira a gás e a resistência mecânica. Em contrapartida, uma baixa taxa de cristalização e baixo grau de cristalinidade, favorecem a obtenção de embalagens transparentes e com baixo índice de acetaldeído (produto de reações de degradação).

Segundo Romão (2009), a *co*-polimerização do PET é realizada com dois objetivos: retardar a taxa de cristalização durante a etapa de estiramento-sopro e aumentar as propriedades mecânicas e de barreira a gás do material. Em alguns trabalhos, por exemplo, é encontrado que a adição de isoftalato de etileno e

ciclohexanodimetanol diminuem a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão (de 4 a 12 °C) reduzindo a cristalinidade sem afetar as demais propriedades. Esses co-monômeros também reduzem a permeabilidade a gases, o que é importante para as indústrias de embalagens alimentícias.

2.6 Aditivo

Segundo CANEVAROLO (2006), aditivo: Todo e qualquer material adicionado a um polímero visando a uma aplicação específica. A característica dos polímeros de aceitarem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente importante, não só para melhorar suas propriedades físico-químicas, mas também para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações, tanto novas quanto substituindo materiais tradicionais.

Segundo CANEVAROLO (2006), os aditivos mais comuns para polímeros são: plastificantes, estabilizantes térmicos, anti-UV e antioxidantes. Embora alguns trabalhos mencionem o PET como sendo um material livre de aditivos, alguns pesquisadores têm identificado e, em alguns casos, quantificado a presença desses aditivos em PET grau-alimentício.

2.7 Catalisadores

Segundo Romão (2009), uma grande variedade de compostos inorgânicos apresenta atividade catalítica para a produção do PET em ambas as etapas: reações de transesterificação e policondensação. O óxido de antimônio (Sb_2O_3) é o catalisador mais usado, por demonstrar um bom balanço de suas atividades catalíticas, tais como: estabilidade química na presença de estabilizantes a base de fósforo, cor do produto final e baixo custo. O óxido de germânio é também usado; embora ele apresente uma atividade catalítica superior ao do antimônio, o seu alto custo inviabiliza a disseminação do mesmo na produção comercial do PET.

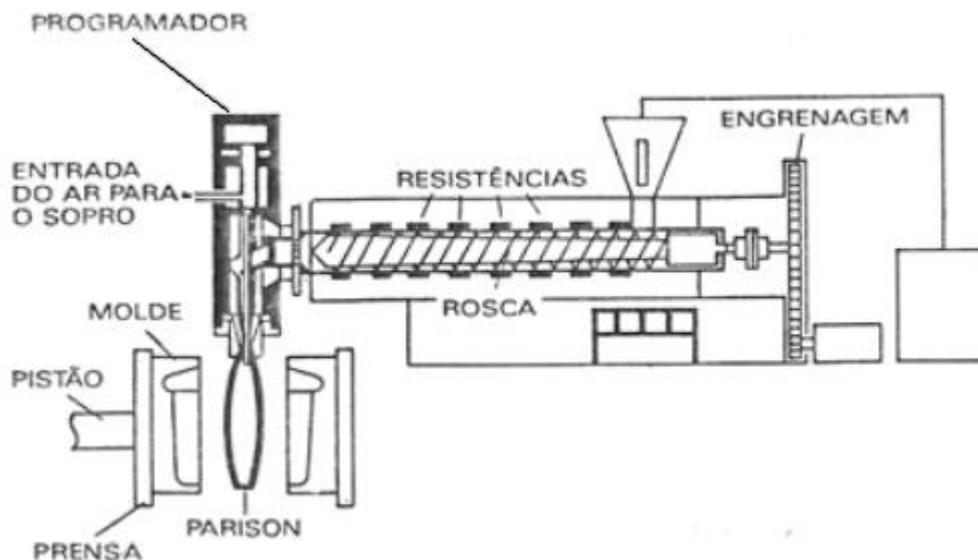
3 Métodos de processamento

Segundo MENDA (2011), existem vários métodos de processamento para a fabricação de produtos plásticos. Quatro são os mais usados para fabricar produtos de uso cotidiano, como filmes plásticos, garrafas, sacolas e embalagens: moldagem por extrusão, injeção, por sopro e por compressão.

3.1 Moldagem por Extrusão

Segundo MENDA (2011), **Extrusão**: o termoplástico previamente aquecido é compactado, amolecido e, na forma de fluido viscoso, é inserido em uma matriz, onde se solidifica por meio de ventiladores ou água. Este método permite a fabricação de peças plásticas de boa qualidade, sendo a técnica mais utilizada atualmente. É um processo contínuo, com alta produtividade. Filmes plásticos e sacolas são fabricados pelo processo de extrusão.

Figura 16: Extrusora

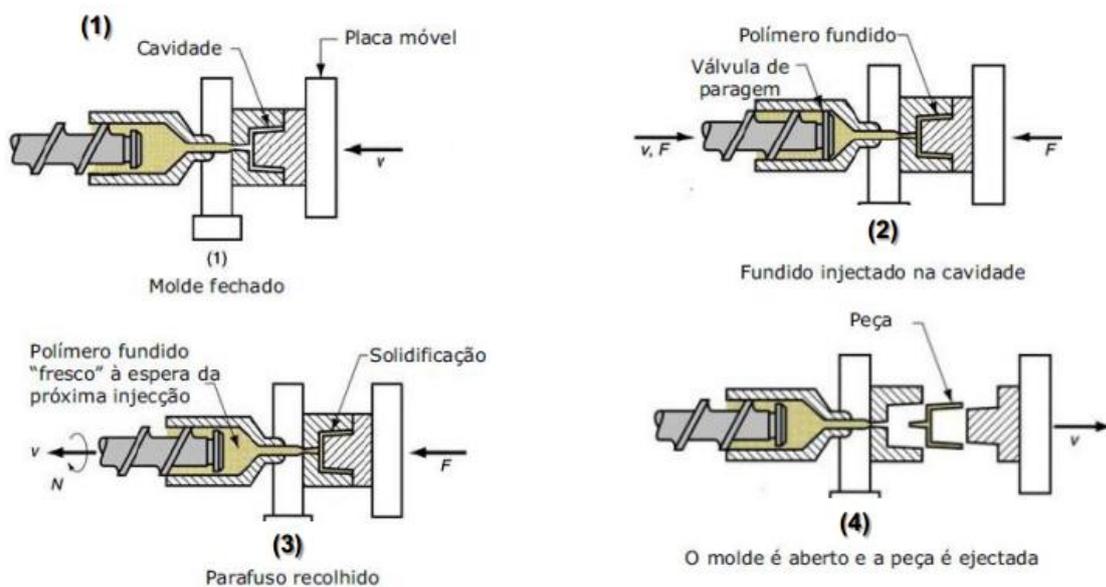


Fonte: (DE MIRANDA)

3.2 Moldagem por injeção

Segundo MENDA (2011), **Moldagem por injeção**: a parte mais importante da máquina é o molde, que tem a forma oca do objeto a ser formado. O termoplástico, usualmente na forma de grânulos, é aquecido e empurrado por alta pressão para dentro do molde. O contato com as paredes resfriadas do molde provoca a solidificação do material na forma desejada. Quando o plástico resfria, o molde é aberto e o objeto pronto é ejetado. Este processo é usado para fabricar produtos como embalagens de manteiga, potes de iogurtes e tampas.

Figura 17: Injetora



Fonte: (DE MIRANDA).

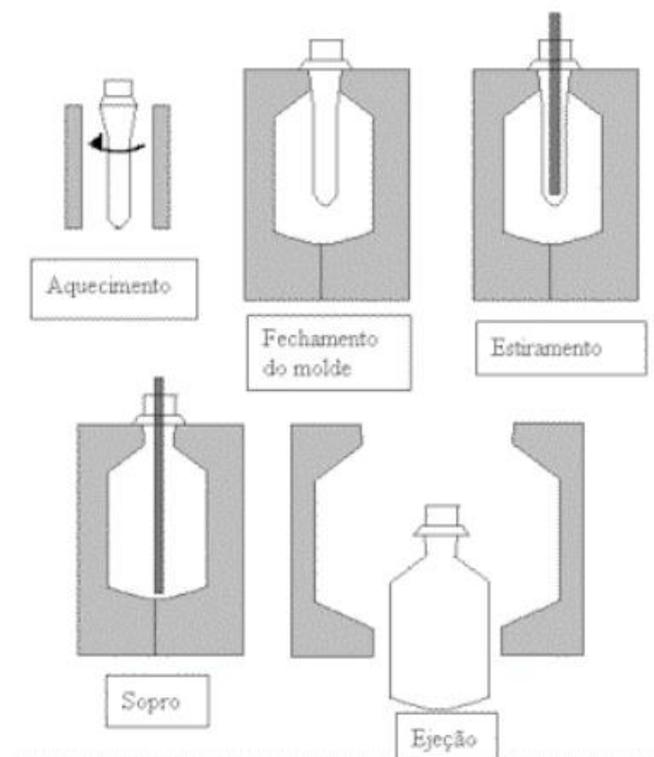
3.3 Moldagem por sopro

Segundo MENDA (2011), **Moldagem por sopro**: é um processo usado em conjunto com a moldagem por extrusão ou a moldagem por injeção. Permitem a fabricação de peças ocas, como garrafas. Sua vantagem é a capacidade de produzir peças de paredes finas sem a necessidade de unir duas ou mais partes moldadas.

O processo básico de moldagem a sopro é dividido nas seguintes etapas:

- A produção de uma preforma de plástico (SOFRI, 2005);
- Reaquecimento da preforma (se processa em dois estágios) (SOFRI, 2005);
- Posicionamento da preforma aquecida dentro de um molde fechado, cuja cavidade corresponde ao formato externo do artigo a ser moldado (SOFRI, 2005);
- Fechado do molde (SOFRI, 2005);
- Injeção de ar comprimido dentro da preforma aquecida para soprá-la contra a cavidade do molde (SOFRI, 2005);
- Resfriamento do artigo soprado (SOFRI, 2005);
- Abertura do molde para extração do artigo soprado rígido (SOFRI, 2005).

Figura 18: Processo de sopro



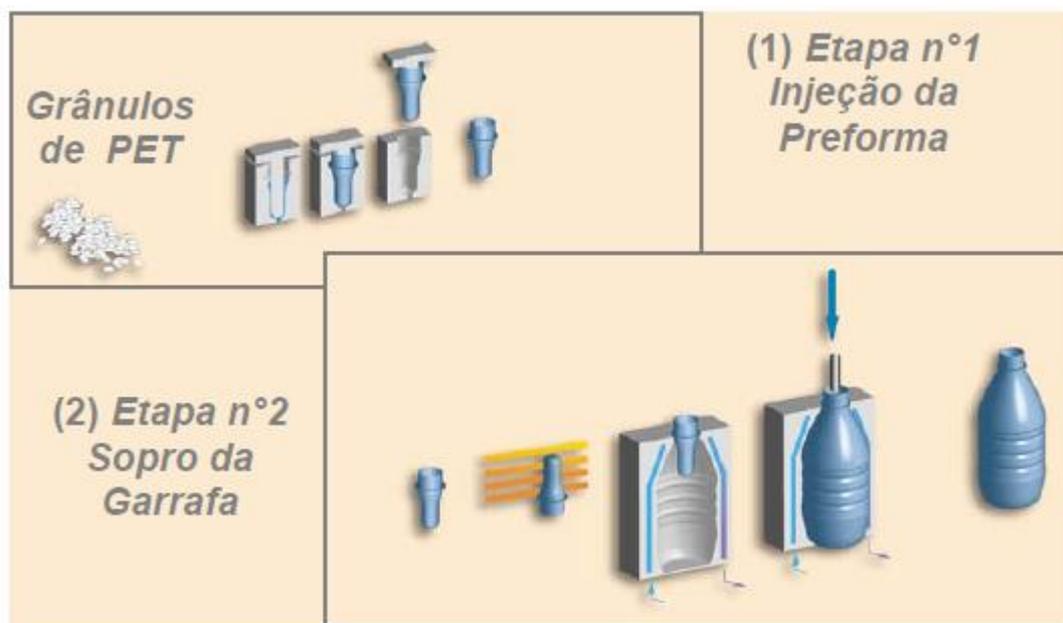
Fonte: (DE MIRANDA)

Segundo SOFRI (2005), a fabricação de garrafas PET é realizada em duas etapas: a injeção de preformas e o sopro de garrafas. Nestas duas etapas, o material polimérico é submetido a transformações físicas e solicitações

mecânicas, sendo suas propriedades muito importantes tanto para o processamento quanto para as propriedades que se deseja obter nos artigos acabados. Atualmente os processos industriais utilizam máquinas de transformação que necessitam de ajustes muito precisos para operar com altos índices de produtividade. Embora os avanços mais recentes em busca de maior produtividade têm sido mais direcionados na tecnologia de maquinário do que em modificações na formulação de resina, é sabido que modificações na formulação da resina PET podem influir positiva ou negativamente no desempenho em qualquer das etapas produtivas e/ou nas propriedades finais das garrafas produzidas.

Segundo SOFRI (2005), na Figura 19 são apresentadas em detalhe as duas principais etapas do processo em dois estágios. Note que a primeira etapa deste processo é realizada por uma máquina injetora, transformando a resina PET granulada em preforma, que então, na segunda etapa deverá ser transformada em garrafa em uma máquina de sopro, equipada com “forno” de reaquecimento para acondicionamento das preformas.

Figura 19: Detalhe do processo de moldagem por injeção-sopro em dois estágios. (1) Injeção da preforma; (2) Sopro da garrafa.



Fonte: (SOFRI, 2005)

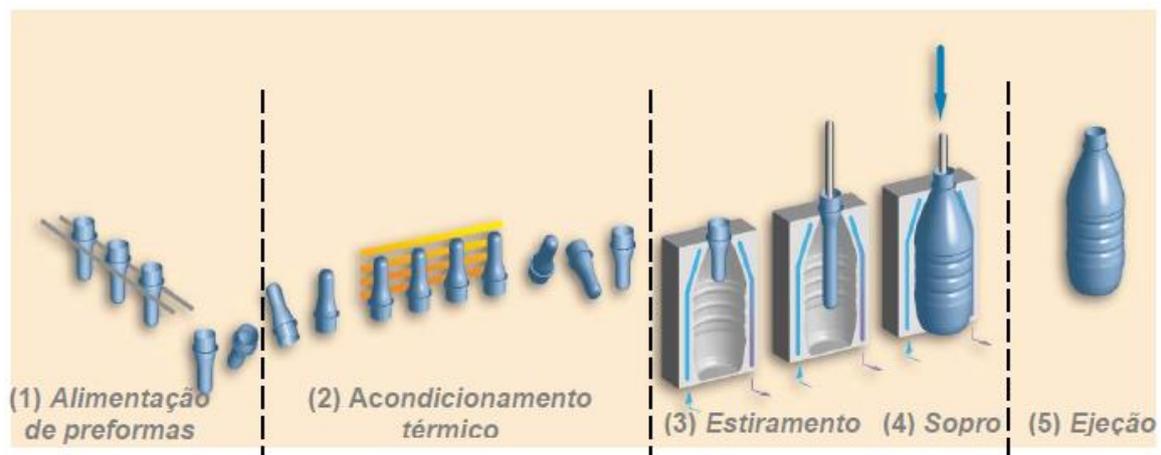
Segundo SOFRI (2005), comparando a moldagem por injeção com a moldagem a sopro. A moldagem a sopro envolve pressões que variam de 25 até

150 psi (0,2 – 1,0 MPa) entre o polímero e a superfície da cavidade do molde. A moldagem por injeção requer pressões a partir de 2000 até 20000 psi (13,8 –138 MPa), na qual o polímero é forçado através dos canais do molde e do bico de injeção. Estes gradientes de pressão resultam em orientação molecular das cadeias poliméricas, proporcionam melhor compactação do polímero no molde, mas podem promover a geração de gradientes de tensão desproporcionais ao longo do artigo acabado.

Processo com estiramento: onde existe uma etapa de estiramento mecânico auxiliado por uma haste metálica, antes da injeção de ar comprimido para o sopro, no interior de uma preforma injeta. Este processo é conhecido como moldagem por estiramento – sopro (SOFRI, 2005).

Segundo SOFRI (2005), as Figura 20 e Figura 21 apresentam em detalhe as etapas de transformação de uma preforma dentro de uma máquina de sopro e o sopro propriamente dito, respectivamente. Isto após a preforma ter sido injetada em um processo em duas etapas, como descrito anteriormente. Note que o ciclo de sopro é subdividido em cinco etapas: (1) Alimentação das preformas, (2) Acondicionamento térmico, (3) Estiramento, (4) Sopro e (5) Ejeção (SOFRI, 2005).

Figura 20: Detalhe as etapas de transformação de uma preforma dentro de uma máquina de sopro.

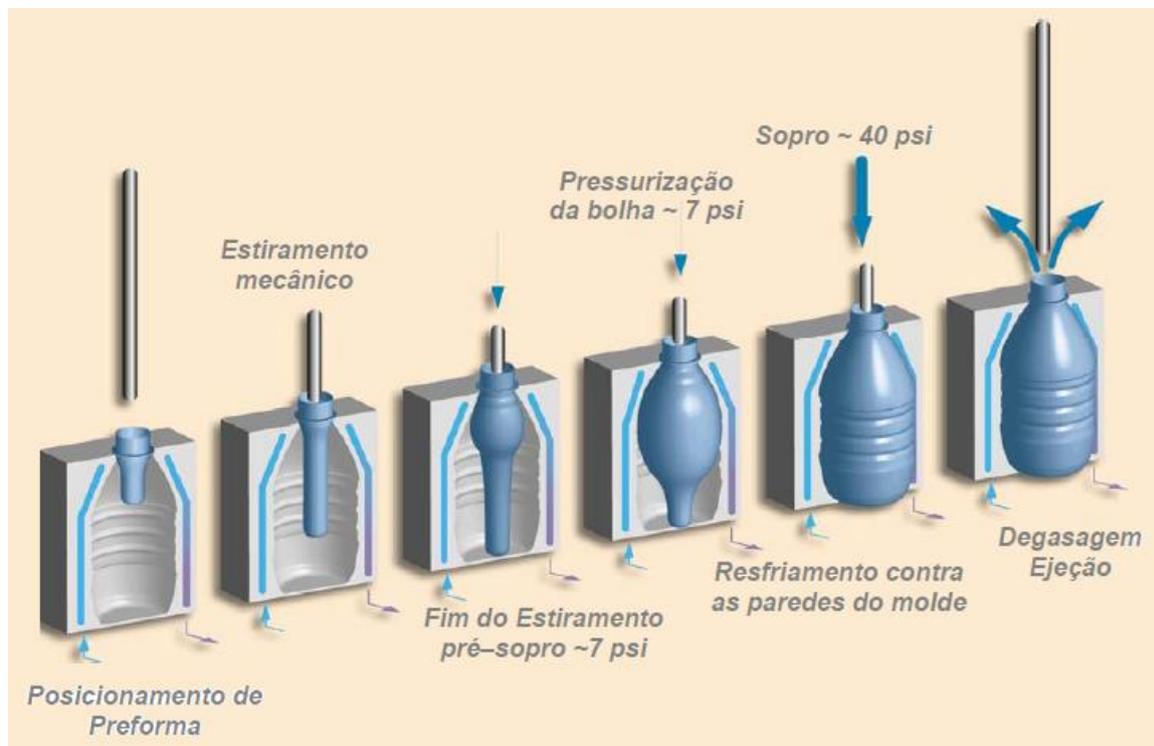


Fonte: (SOFRI, 2005)

Segundo SOFRI (2005), na etapa de sopro, conforme mostra a Figura 21, a preforma reaquecida é posicionada entre as paredes do molde, onde passa por uma etapa de estiramento mecânico, promovido por uma vareta metálica

introduzida no interior da preforma, seguida por duas sequências de pressurização, o chamado pré-sopro com pressão em torno de 7 psi e o sopro com pressão em torno de 40 psi, e finalmente a etapa de ejeção da garrafa.

Figura 21: Detalhamento do sopro de uma preforma



Fonte: (SOFRI, 2005)

Segundo SOFRI (2005), o processo de aquecimento é um fator decisivo na produção de garrafas de alta qualidade. Esta etapa determina em conjunto com outros fatores, o parâmetro mais importante para a garrafa, ou seja, a distribuição da espessura de parede ao redor da circunferência. Por esta razão, o sistema de aquecimento precisa atender certos requisitos:

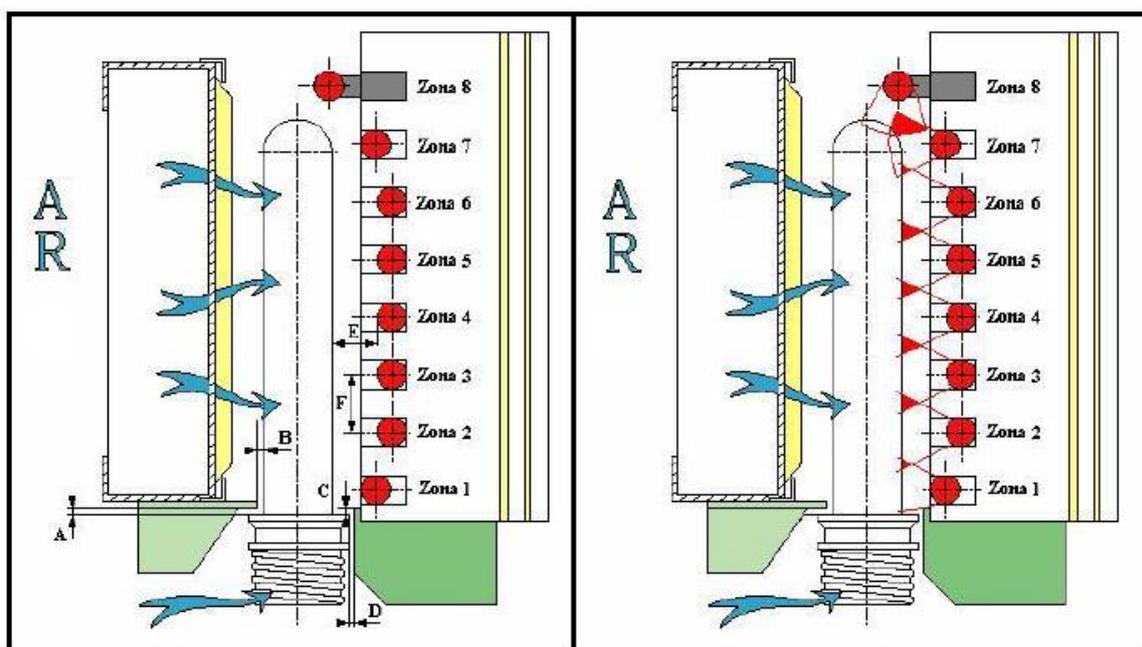
- A potencia liberada em cada zona de aquecimento precisa ser ajustável para se estabelecer um perfil de temperatura ao longo da altura da preforma;
- A monitoração em linha da temperatura, para não levar a degradação térmica da superfície da preforma;
- O bocal da garrafa deve sofrer aquecimento mínimo.

Segundo SOFRI (2005), a fonte de radiação na região do infravermelho próximo para esta aplicação é constituída por um conjunto de lâmpadas de

halogênio (ou lâmpadas de quartzo) dispostas paralelamente e um refletor especial, projetado através dela que assegure a reflexão paralela e para trás, da energia que a lâmpada emite. As preformas são transportadas perpendicularmente entre o refletor e o painel de lâmpadas para serem reaquecidas e, posteriormente sopradas. O formato do refletor faz com que apenas 20% da energia liberada pela lâmpada sejam irradiadas de forma difusa para frente e 65% da energia atinge a preforma. Cada zona de aquecimento (lâmpada de halogênio) possui seu próprio sistema de controle de energia. A temperatura superficial da preforma é monitorada através de um sensor que não exige contato físico.

Segundo SOFRI (2005), além do refletor utilizado para aperfeiçoar o uso da radiação emitida pelo painel de lâmpadas, e, portanto, aumentar a eficiência de reaquecimento e o equilíbrio térmico entre as superfícies externa e interna das preformas, estes sistemas contam com uma ventilação forçada de ar sobre a superfície externa e no interior da preforma que contribui para a homogeneização do reaquecimento. A Figura 22 ilustra o funcionamento dos “fornos” que equipam máquinas de sopro utilizadas em processo de dois estágios.

Figura 22: Esquema frontal do sistema de reaquecimento de preformas em máquinas de sopro.

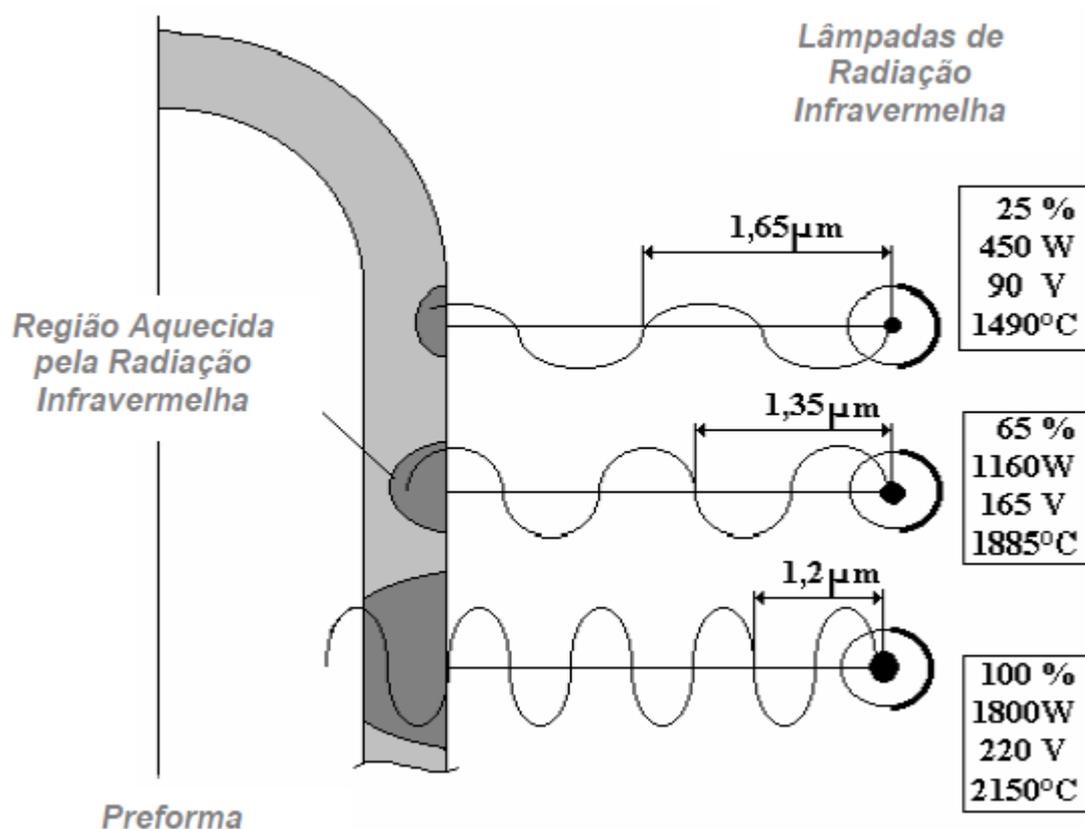


Fonte: (SOFRI, 2005)

Segundo SOFRI (2005), estes painéis de lâmpadas de quartzo utilizados para o reaquecimento podem operar de dois modos: (1) com variação de potência de energia emissiva ou (2) com variação da temperatura na lâmpada. No entanto, é preciso monitorar um fator determinante para a eficiência do processo de reaquecimento: a potência emissiva de operação das lâmpadas.

Segundo SOFRI (2005), a variação da potência emissiva de radiação altera o comprimento de onda da radiação infravermelha e interfere diretamente na capacidade de penetração da radiação na parede da preforma. A Figura 23 apresenta um esquema onde três lâmpadas operam em diferentes condições de potência e conseqüentemente temperatura na lâmpada. Note que a lâmpada que opera com 25% de potência, o equivalente a 450 w, emite radiação com comprimento de onda de $1,65\mu\text{m}$, enquanto a lâmpada que opera com potência de onda de $1,20\mu\text{m}$, o que favorece a sua penetração através da parede da preforma.

Figura 23: Influência da variação de potência emissiva da lâmpada no comprimento de onda e capacidade de penetração da radiação emitida através da parede da preforma.

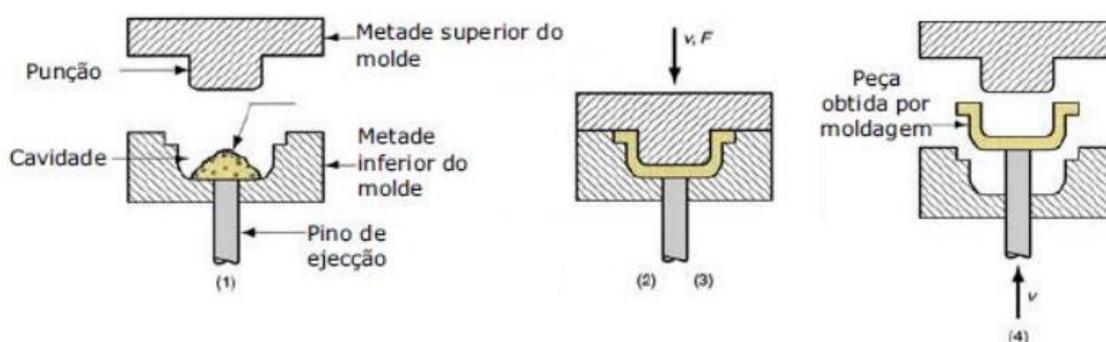


Fonte: (SOFRI, 2005).

3.4 Moldagem por compressão

Segundo MENDA (2011), **Moldagem por compressão**: é o método mais antigo. Uma quantidade determinada de polímeros e aditivos são colocados entre a fêmea e o macho de um molde; o molde é fechado e submetido a aquecimento e pressão. Este método é usado para produzir plásticos termorrígidos.

Figura 24: Processo de compressão



Fonte: (DE MIRANDA)

4 Aplicações

Segundo DOS SANTOS (2009), os plásticos têm uma importância cada vez maior e vital na nossa sociedade de consumo uma vez que podem ser utilizados em todas as áreas, desde a indústria automóvel, aeroespacial, ou de comunicações até aos produtos mais simples do dia-a-dia, numa variedade infindável de aplicações como embalagens, têxteis, tubos, espumas e mobiliário.

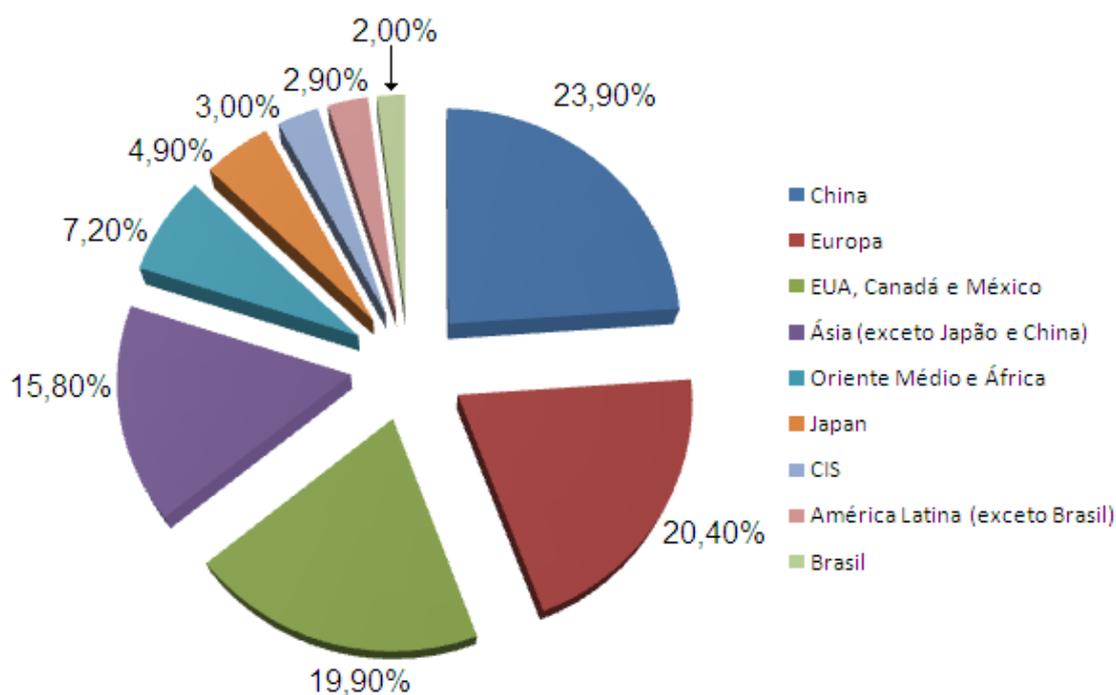
Segundo DOS SANTOS (2009), o aumento do consumo deste material justifica-se, sobretudo pela sua baixa densidade, o que torna possível a produção de objetos leves, com condutividades térmica e elétrica baixas, podendo ser utilizados como isoladores. Para, além disso, são facilmente moldados em variadíssimas formas, exibindo boa resistência à corrosão e baixa degradabilidade, tornando-os materiais com grande durabilidade. A combinação de todas estas características e os custos reduzidos associados ao processamento de materiais plásticos torna o plástico um material bastante apelativo, apesar das suas propriedades menos desejadas como o elevado coeficiente de dilatação, a reduzida resistência mecânica ou o fato da sua estabilidade dimensional ser muito influenciada pela temperatura.

4.1 Produção do PET no Brasil e no Mundo

Segundo (ABIPLAST), o auge do desenvolvimento da indústria petroquímica ocorreu nos períodos entre guerras e no 2º pós-guerra, quando Alemanha e EUA lideraram o progresso tecnológico e a descoberta de novos produtos petroquímicos e artigos plásticos. Dentre importantes produtos desenvolvidos comercialmente neste período está a fibra de nylon, resinas de acrílico para janelas de avião e fibras de PET para confecção.

Segundo (ABIPLAST), diversos países em estágio de crescimento elevado também perceberam a importância dessa indústria e de seus produtos para o sucesso da estratégia de desenvolvimento e crescimento nacional, e assim a indústria petroquímica e de transformados plásticos se difundiu principalmente por outros países da Europa e Ásia.

Figura 25: Principais produtores mundiais de plásticos (2012)



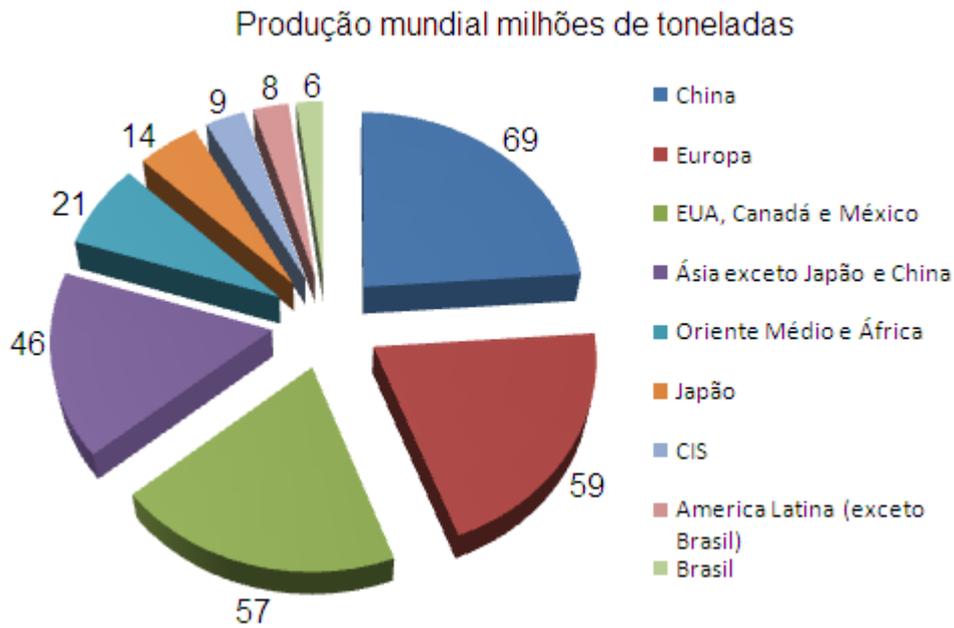
Fonte: (ABIPLAST).

Segundo (ABIPLAST), atualmente, a China corroborando sua estratégia de elaborar políticas industriais diversificadas e voltadas para o mercado externo, ganhou posição de destaque na produção mundial de artigos plásticos, representando 23,9% da produção mundial do setor, seguida por União Européia (com 20,4% de participação) e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México, com 19,9%).

Segundo (ABIPLAST), o Brasil está ganhando espaço em termos mundiais, porém a participação ainda é pequena em relação à dimensão do país, 2,0% no volume produzido mundialmente.

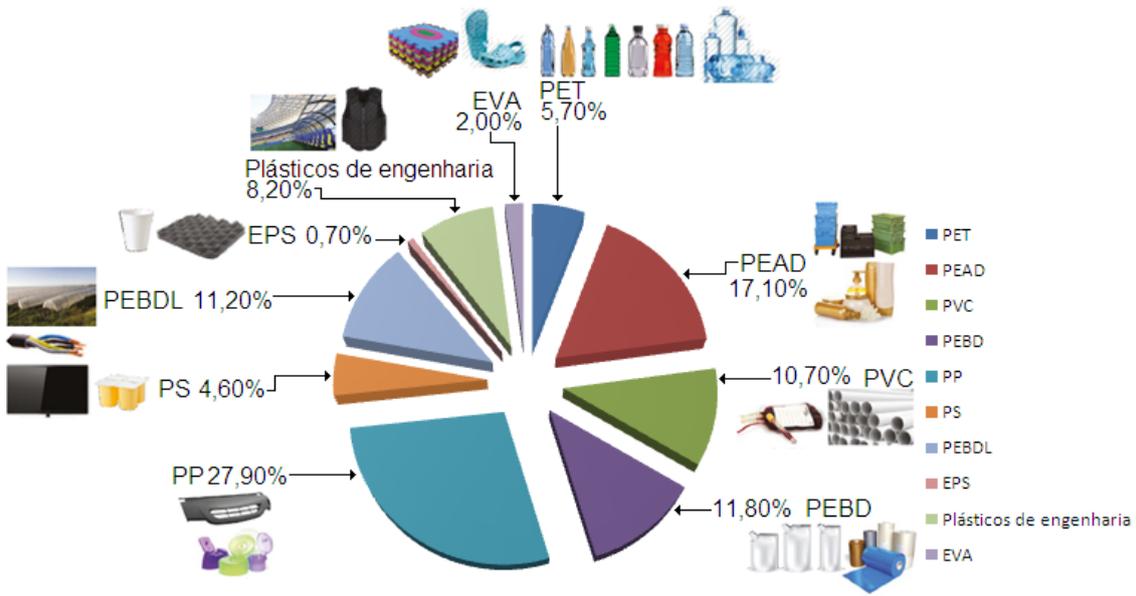
Segundo (ABIPLAST), o consumo per capita de plástico no país em 2013 foi de 33,9 kg/habitante, enquanto a média mundial que é de 40 Kg/habitante.

Figura 26: Produção mundial de plástico (2012) - em milhões de toneladas



Fonte: (ABIPLAST).

Figura 27: Aplicações do plástico por tipo de resina



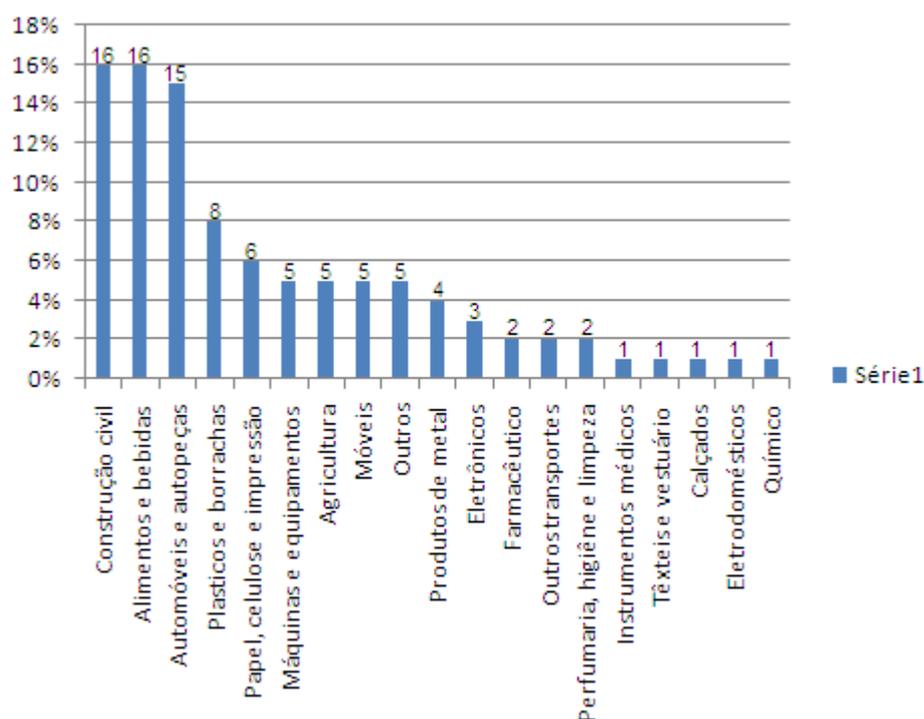
Fonte: (ABIPLAST).

Segundo (ABIPLAST), a versatilidade do material plástico é comprovada pela sua presença em segmentos industriais distintos que permeiam toda a matriz industrial.

Segundo (ABIPLAST), o transformado plástico é amplamente utilizado na construção civil devido à facilidade em variar suas características. Dependendo

da formulação aplicada ao material ele pode ser rígido, usado para a fabricação de tubos, conexões e esquadrias de janelas e pode ser também flexível utilizado na fabricação de mangueiras diversas. O plástico também é muito utilizado por suas propriedades de isolações acústicas e térmicas na construção de lajes para casas e edifícios. Na indústria alimentícia, os plásticos permitem maior tempo de prateleira aos produtos frescos devidos suas propriedades de barreira física. Para o setor de bebidas, as garrafas de plástico para refrigerantes conferem a impermeabilidade dos gases, não deixando que eles escapem antes do consumo (ABIPLAST).

Figura 28: Principais setores consumidores de transformados plásticos (2009)



Fonte: (ABIPLAST).

5 DEGRADAÇÃO DO PET

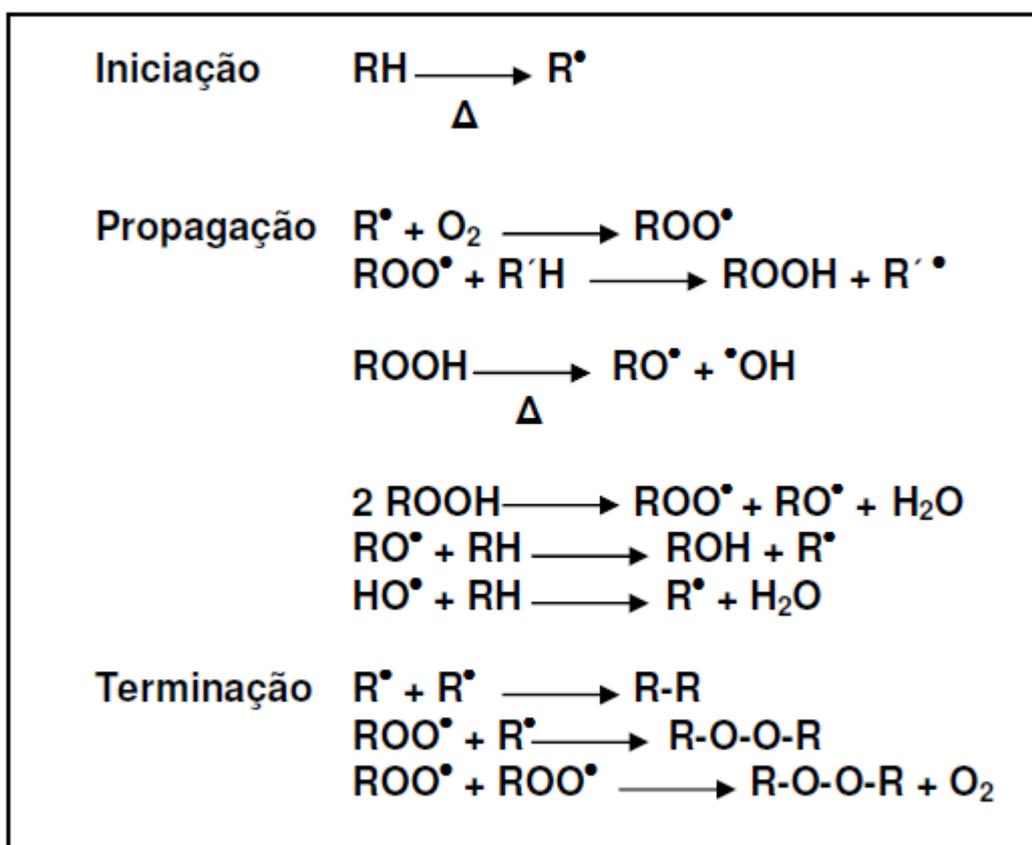
Segundo DA SILVA (2012), a degradação de um polímero é qualquer reação química que altere a qualidade do material em questão, ou seja, que altere as características básicas inerentes ao uso do mesmo. Assim as alterações das propriedades de um polímero são resultantes de diversos tipos de reações sendo elas intra ou inter moleculares.

Segundo DA SILVA (2012), os polímeros podem sofrer degradação em uma das etapas do processamento para chegar ao formato final de uso. Durante o processamento, o polímero é sujeito a aquecimento, cisalhamento, pressão e exposição a oxigênio. Os processamentos podem ser: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão, injeção e rotomoldagem.

Segundo DA SILVA (2012), a presença e o tipo de co-mônômeros afetam em grande escala o mecanismo e a cinética da degradação do PET. Ao se estudar os processos de reciclagem (mecânica, química e energética) tornam-se muito importante conhecer os tipos de degradação sofridos por este polímero, tendo em vista que eles afetam as propriedades finais dos produtos reciclados. O processo de degradação pode ser iniciado de várias maneiras, entre elas: cisalhamento, calor, oxigênio, resíduos de catalisador, entre outros. Estes iniciadores podem levar a degradações: mecânica, térmica, química ou uma combinação das anteriores. E independente da forma da iniciação, todas elas implicarão em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas formando espécies reativas, em sua maioria radicais livres, e este serão os responsáveis pela propagação do processo.

Segundo DA SILVA (2012), a degradação pode ser por cisão de cadeias e reticulação, degradação mecânica, degradação termomecânica, degradação termo-oxidativa e despolimerização.

Figura 29: Reações de radicais livres de polímeros.



Fonte: (MESQUITA, 2010).

Segundo o IBAMA, o tempo de degradação dos polímeros varia entre 200 a 600 anos.

Devido às boas propriedades dos plásticos, como sua durabilidade e resistência à umidade e produtos químicos que impedem a sua decomposição. Como esse material existe apenas há 100 anos, não é possível determinar o seu grau de biodegradação, mas estima-se que uma garrafa de plástico demoraria centenas de anos para desaparecer (Tempo de degradação).

6 RECICLAGEM DO PET

A presente seção aborda conceitos e definições sobre reciclagem de polímeros, juntamente com seus tipos e métodos.

Segundo DOS SANTOS (2009), reciclagem consiste em reaproveitar o material já processado e reprocessá-lo e se torna produto novamente.

Segundo SPINACÉ (2005), a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

Segundo SPINACÉ (2005), reciclagem primária: consiste em reciclar aparas ou refugo de peças, que são trituradas, extrudados, peletizadas e voltam em forma de matéria-prima e são transformados em produtos com características equivalentes aquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens.

Segundo DOS SANTOS (2009), uma vez que envolve resíduos limpos, não contaminados e de um único tipo, assegura grande simplicidade e baixo custo. Apesar de esta ser uma técnica popular, como o material é reprocessado, geram-se freqüentemente produtos de degradação, quando comparamos com os materiais virgens, devido às alterações químicas que ocorrem durante o processamento ou em serviço.

Segundo SPINACÉ (2005), reciclagem secundária ou pós-consumo: consiste em reciclar material de pós-consumo, vem em forma de fardos de empresas coletoras de material reciclado, este é lavado, separado, triturado, extrudado, peletizado e voltam em forma de matéria-prima e por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

Segundo SPINACÉ (2005), a reciclagem terciária também chamada de química é feito o tratamento químico onde as moléculas sofrem modificação estrutural, podem ser realizadas de diferentes formas de tratamento (hidrólise,

metanólise, glicólise) e produzindo insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Segundo DA SILVA (2012), dependendo do método, os produtos obtidos na reciclagem química do PET podem ser: etileno glicol (EG), ácido tereftálico (AT), dimetil tereftalato (DMT) e bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET). Os reagentes utilizados podem ser: água (hidrólise), metanol (metanólise), etileno glicol (glicólise).

Segundo DA SILVA (2012), assim, uma rota alternativa de obtenção do ácido tereftálico, através da reciclagem do PET, que ajudaria a solucionar dois problemas ao mesmo tempo. O problema da destinação do resíduo sólido polimérico e o da necessidade de maior quantidade dessa substância.

Segundo SPINACÉ (2005), reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

6.1 Etapas da reciclagem de PET

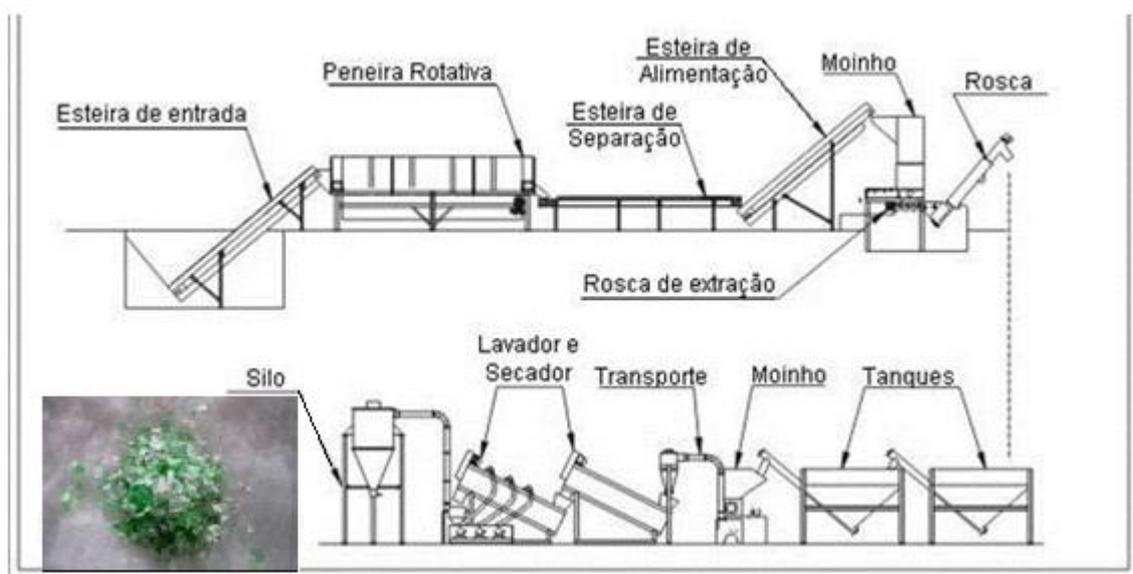
Segundo ROSMANINHO (2005), a primeira etapa da reciclagem é a coleta dos dejetos de PET, que posteriormente deve ser selecionado, lavado e moído. Este processo é realizado industrialmente utilizando uma linha de produção similar à mostrada na Figura 30.

Figura 30: Cadeia produtiva do segmento de reciclagem de material plástico



Fonte: (ABIPLAST)

Figura 31: Linha de moagem e lavagem do PET



Fonte: (ROSMANINHO, 2005).

Segundo ROSMANINHO (2005), após sua limpeza e moagem, o PET passa para o processo de reciclagem propriamente dito, que pode ser realizado de duas formas principais: reciclagem física e reciclagem Química.

6.2 Reciclagem física

Segundo ROSMANINHO (2005), a reciclagem física consiste em transformar mecanicamente os dejetos em grânulos e adicioná-los à produção de outros produtos a base de PET (como garrafas), ou simplesmente refundir estes resíduos e moldá-los na forma desejada. Este tipo de reciclagem é simples e de baixo custo, mas o PET reciclado desta forma apresenta uma perda substancial de suas propriedades mecânicas e de sua impermeabilidade, devido à cisão de suas cadeias poliméricas e consequente redução de sua massa molar média.

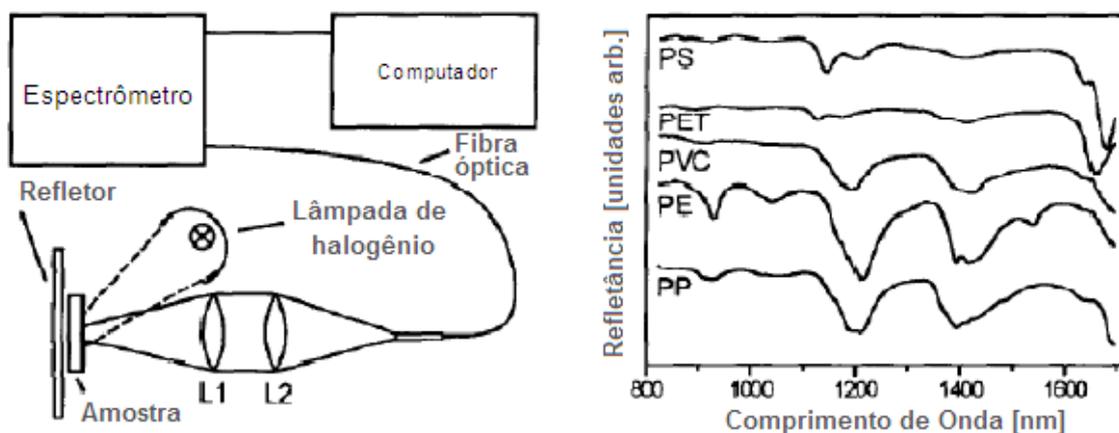
Segundo ROSMANINHO (2005), devido a esta perda de qualidade, o PET reciclado fisicamente é destinado apenas a aplicações menos nobres. Além disso, por diversas dificuldades técnicas de seleção, limpeza e purificação dos resíduos a serem reciclados, a reciclagem física somente pode ser aplicada a uma pequena fração dos dejetos de PET gerados.

Segundo SPINACÉ (2005), a etapa de **separação** é importante, pois através dela é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% m/m. A presença de macro-contaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do polímero. Dependendo da forma de coleta, das necessidades do mercado ou do custo de mão-de-obra, a separação dos polímeros pode ser manual ou automatizada. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada por todos os ramos da indústria de reciclagem de polímeros.

Segundo DOS SANTOS (2009), a **triagem automática** consiste na identificação do material, que constitui um objeto com base na reflexão ou transmissão de dado tipo de radiação emitida por sensores e sua separação com recurso a atuadores. Estes sistemas são capazes de separar objetos com base na composição e/ou cor do material, calibre e forma. Apesar de não ser necessária a fragmentação do material é necessário ter em atenção que no caso de peças que sejam constituídas por mais de um material, têm que “separar” os diferentes materiais, por triagem manual, ou de fragmentação (como, por exemplo, no caso das tampas e dos rótulos das garrafas de bebidas, que são geralmente feitos num material diferente do da própria garrafa).

Segundo DOS SANTOS (2009), muitos equipamentos de triagem automática funcionam com base na técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR, near infra red), que consiste na exposição dos objetos a radiação NIR. Tendo em conta que cada tipo de plástico absorve a luz de uma forma característica, que é detectada pelos sensores, quando a radiação infravermelha é refletida pela superfície do plástico, são medidas as bandas de absorção de infravermelho característico do plástico (Figura 32). Estas medições são depois comparadas com espectros de referência para determinação do tipo de polímero. Com capacidade para distinguir diferentes tipos de polímeros, esta técnica consegue detectar estruturas de compósitos ou objetos com camadas múltiplas de diferentes materiais. Esta é a técnica usada na Selenis Ambiente para separação de garrafas de PVC de garrafas de outros polímeros e na separação de garrafas brancas das garrafas coloridas.

Figura 32: Esquema de um espectrofotômetro (à esquerda) e espectros típicos dos cinco tipos principais de plásticos encontrados em resíduos domésticos (à direita).



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), as técnicas de transmissão e reflexão de raios-X, permitem detectar componentes e aditivos com átomos pesados como Cl, Br, Cd, Pb, etc., funcionam de forma semelhante às técnicas de infravermelho, através da exposição dos plásticos desconhecidos a radiação de determinado comprimento de onda. A maior parte desta tecnologia está sendo aplicada na separação de PVC, pois os átomos de cloro no PVC dão origem a um pico único no espectro de raios – X e que é facilmente identificado. Assim, esta técnica pode ser utilizada para separar garrafas de PVC de garrafas de PET, porque os sensores de raios – X detectam um elemento simples, o átomo de cloro característico do PVC. Não é possível, contudo, identificar outros tipos de resinas de plásticos comumente utilizados nas embalagens.

Segundo DOS SANTOS (2009), a tomografia de raios – X também permite detectar a presença de materiais não-plásticos entre os resíduos de plástico. Como cada material tem uma difração característica na imagem de raios – X, esta propriedade é utilizada para detectar resíduos não – plásticos e lixo, como se pode observar na Figura 33, em que os líquidos apresentam uma coloração verde, os metais uma cor azul e os diferentes plásticos apresentam coloração vermelha.

Figura 33: Imagens obtidas por raios-X usadas na separação de materiais plásticos de outros resíduos não – plásticos.



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

6.2.1 Separação de Material Granulado

Segundo DOS SANTOS (2009), tal como o título indica, as técnicas de separação de material granulado utilizam-se após fragmentação do conjunto dos resíduos a separar. Apesar de existir uma vasta quantidade de referências bibliográficas sobre estas técnicas, neste Estado da Arte serão resumidas apenas aquelas que foram utilizadas neste trabalho.

Segundo DOS SANTOS (2009), para que os plásticos possam ser separados de forma eficiente, é necessário que exista entre eles uma diferença significativa numa dada propriedade física que os caracteriza, como por exemplo, a densidade, o calibre, a forma, a energia superficial ou a rugosidade. Algumas destas propriedades são características do material e não se podem modificar, como é o exemplo da densidade, mas outras como a energia superficial, podem ser alteradas devido à presença de aditivos ou contaminantes. É importante salientar que a presença, o teor e as características dos aditivos podem influenciar fortemente na separabilidade de plásticos.

Segundo DOS SANTOS (2009), é frequente dividir os processos de separação de material granulado em duas categorias: técnicas de separação por via úmida e técnicas de separação por via seca, conforme a separação ocorra no meio de um líquido (água ou outro) ou no ar. As técnicas de separação por via úmida apresentam algumas desvantagens relativamente às que se efetuam por via seca, pois envolvem a utilização de água que tem que ser geralmente

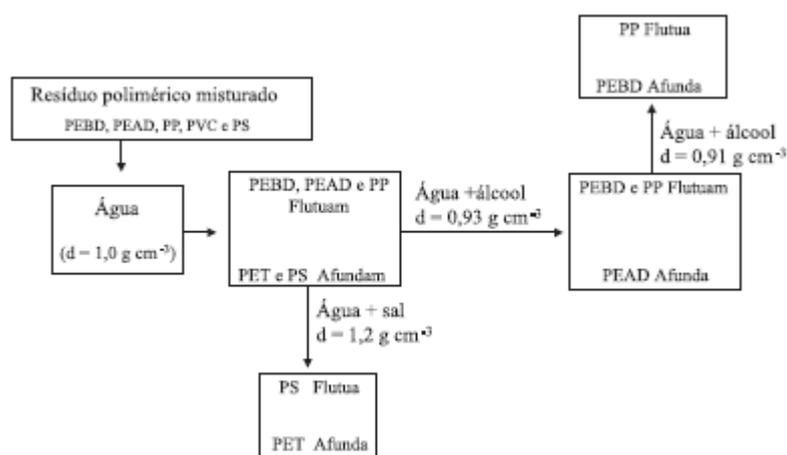
recirculada e, quando o processo envolve produtos químicos, tem que ser posteriormente tratada. Podem ainda ser necessários reagentes químicos, como os depressores na flutuação por espumas, que, para além da possibilidade de apresentarem caráter nocivo para o ambiente, podem ser caros. Estes métodos exigem a secagem do material após a separação. Contudo, como a maioria dos resíduos de embalagens, principalmente os provenientes da recolha seletiva, se encontram geralmente sujos e contaminados, a lavagem do material é um passo essencial antes do processo de separação, não trazendo neste caso desvantagens ao processo de separação por via úmida. As técnicas de separação por via seca têm como vantagens os baixos custos de operação e um impacto ambiental pouco significativo, uma vez que não necessita de água, reagentes químicos ou de secagem. Contudo, para o caso dos resíduos provenientes da recolha seletiva, como os materiais têm sempre de serem lavadas antes da separação, estas técnicas podem não ser uma vantagem, pois é necessária a secagem muito eficaz da água da superfície das partículas.

Segundo DOS SANTOS (2009), entre as técnicas de separação por via úmida encontram-se os processos de separação gravítica, que se baseiam na diferença de densidade dos materiais a separar. Estes processos têm geralmente custos de capital e operacional reduzidos, e são processos “amigos do ambiente”, se os caudais de água utilizados forem recirculados e reciclados, já que não utilizam reagentes químicos. Os processos de separação gravítica que têm sido usados no processamento de resíduos são a separação densitária e, em particular, a separação em meio denso, a jigagem, a mesa oscilante, os hidroclassificadores e os hidrociclones.

Segundo DOS SANTOS (2009), a **separação densitária** é o método mais utilizado nas instalações de reciclagem de plásticos. O método consiste em introduzir os plásticos num tanque com água ou outro líquido, solução ou suspensão. Os materiais com densidade superior à do meio (líquido, solução ou suspensão) afundam e os menos densos flutuam. Para que este método seja eficiente é necessário que os materiais a separar apresentem um diferencial de densidade mínimo, sendo a facilidade e eficiência da separação tanto maior quanto maior este diferencial.

Segundo DOS SANTOS (2009), é este o método comumente utilizado na separação das poliolefinas (polietileno e polipropileno) dos restantes plásticos usados em embalagens, usando água como meio. A separação entre si de plásticos mais densos que a água pode ser feita usando uma solução (por exemplo, solução de cloreto de cálcio, zinco ou magnésio em água) ou uma suspensão de material finamente moído (por exemplo, magnetita, ferrosilício ou outra) em água. O material a usar na suspensão deve ser escolhido de modo a que seja fácil a sua recuperação (por exemplo, por separação magnética), já que parte da suspensão acompanha os produtos flutuados e afundados. É possível, com este método, obter separação de materiais com massa específica até cerca de $1,4 \text{ g/cm}^3$. Alguns plásticos, como PVC e PET, possuem densidade aproximada, parcialmente sobreposta, não podendo ser separados por este método.

Figura 34: Esquema de separação de polímeros por diferenças de densidade

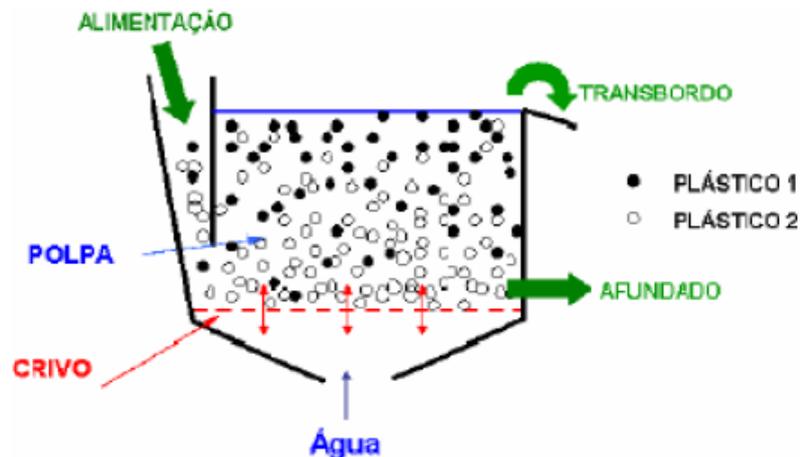


Fonte: (SPINACÉ et al, 2005).

Segundo DOS SANTOS (2009), a **jigagem** é um processo de separação que se baseia no movimento na vertical de um leito de partículas, colocado sobre um crivo imerso em água, que é intermitentemente fluidizado, graças a um movimento alternativo (que caracteriza o ciclo de jigagem) que é induzido à água por meio de um dispositivo como um diafragma ou um pistão, e adição de água. A separação dá-se devido à sedimentação diferencial das partículas no leito fluidizado. A estratificação, em que as partículas ficam dispostas em camadas de diferente composição, é função da sua densidade, calibre e forma. Funcionando

em contínuo, é possível constituir dois produtos, um com as camadas superiores (transbordo, constituído pelas partículas mais leves e finas) e outro com as inferiores (produto de fundo, constituído pelas partículas mais densas e grosseiras). Na Figura 35 está esquematizado o princípio de funcionamento de uma jiga.

Figura 35: Esquema de uma jiga.



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), existem diversos tipos e desenhos de jigas, mas, em geral, todas têm vários parâmetros que pode ser regulados, como a altura do leito de partículas, a amplitude e a frequência do movimento e o caudal de água, sendo a sua regulação feita, geralmente, de forma empírica. Uma das suas maiores vantagens é o fato de permitir a separação de partículas grosseiras (reduzindo-se os custos com a fragmentação, se não houver necessidade de reduzidos calibres para libertação dos componentes); uma das maiores desvantagens é o elevado consumo de água (que pode ser minimizado recirculando e reciclando a água). A Figura 36 mostra o equipamento de jigagem utilizado pelo IST no trabalho laboratorial realizado ao longo deste estudo.

Figura 36: Equipamento laboratorial usado na jigagem.

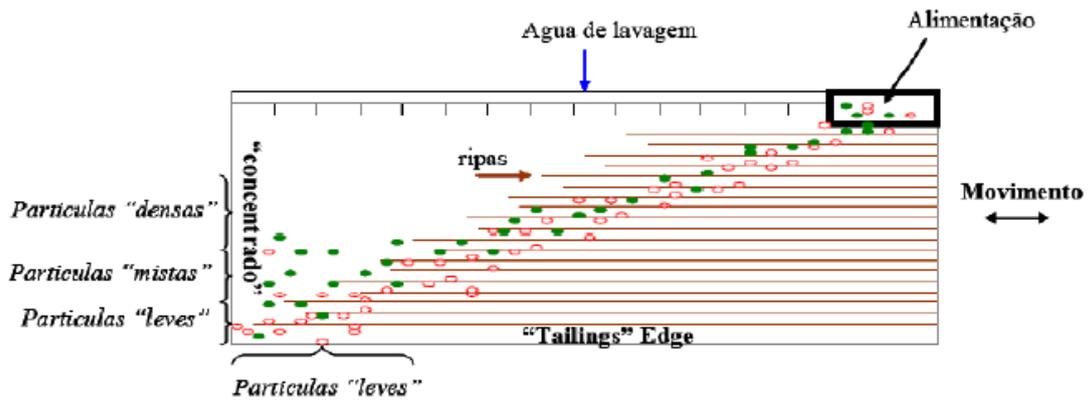


Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), Agante *et al.* estudaram a separação de misturas de plásticos provenientes de resíduos urbanos através do método da jiga e conseguiram uma boa separação de misturas binárias de plásticos. Conseguiram obter uma separação completa entre misturas de PET+PVC. Obtiveram também uma boa separação de misturas PET+PS, conseguindo um produto puro de PET e uma recuperação de 100% de PS com um teor de 63% de PS.

Segundo DOS SANTOS (2009), a **mesa oscilante** é constituída por um tabuleiro ligeiramente inclinado sobre o qual as partículas se deslocam imersas numa toalha de água em movimento. O deslocamento das partículas ao longo do tabuleiro é devido à existência de um movimento periódico longitudinal, lento para frente e rápido para trás, e da água de lavagem proveniente de um chuveiro colocado longitudinalmente, na aresta superior do tabuleiro. O tabuleiro pode conter ripas longitudinais, entre as quais se verifica a estratificação do leito de partículas em movimento, obrigando as partículas mais finas e as partículas mais densas (com maior coeficiente de atrito) a seguir o movimento do tabuleiro. As partículas menos densas e as maiores, não tendo o constrangimento das ripas, são arrastadas pela água proveniente do chuveiro. As ripas têm frequentemente altura decrescente. A separação do material é obtida pela combinação dos efeitos referidos. A Figura 37 apresenta o esquema de funcionamento de uma mesa oscilante.

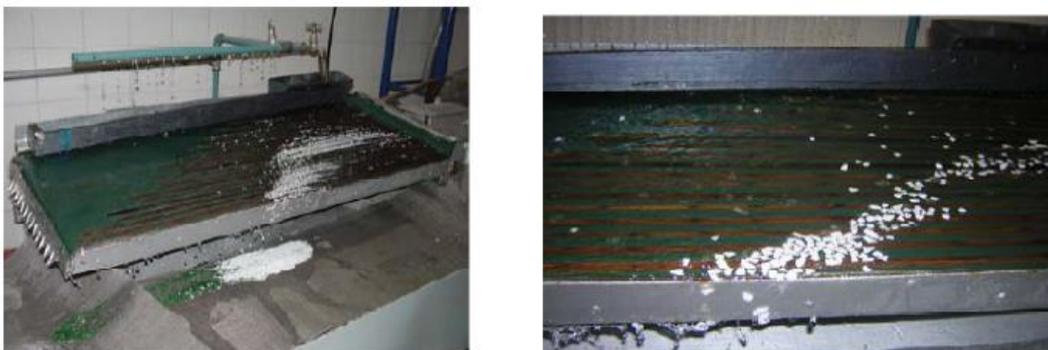
Figura 37: Esquema de uma mesa oscilante



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), as mesas têm vários parâmetros operacionais como a inclinação do tabuleiro, a frequência e a amplitude do movimento, o caudal da água de lavagem e a posição dos divisores dos produtos. As mesas oscilantes são muito eficientes sendo frequentemente usadas nas operações de apuramento (retratamento dos produtos). Têm, contudo, baixa capacidade e a necessidade de constante vigilância por parte dos operadores para ajuste dos parâmetros, sobretudo se a alimentação apresentar grande variabilidade. A Figura 38 mostra a mesa oscilante que existe no IST e que foi usada no trabalho experimental deste estudo.

Figura 38: Mesa oscilante existente no laboratório do IST e usada durante este trabalho.

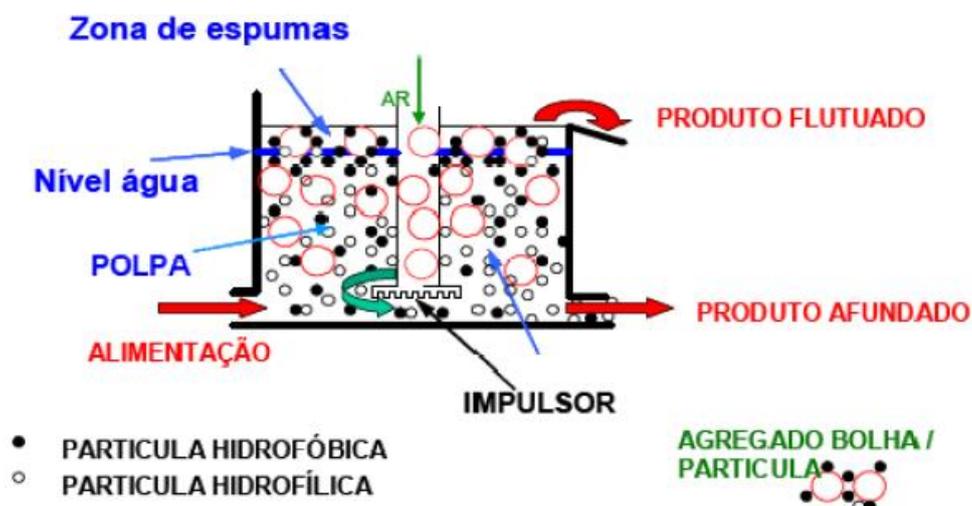


Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), a **flutuação por espumas** baseia-se na diferente reação das partículas, na presença de uma interface ar-água, que depende das propriedades superficiais físico-químicas do material. Neste processo o material a separar, sob a forma de partículas, é colocado num tanque que contém água. A mistura de partículas e água (polpa) é condicionada com

um ou mais reagentes para modificar a tensão superficial das partículas (agentes de molhabilidade, também chamados depressores), de modo a promover a sua adesão seletiva às bolhas de ar. Ao contrário do que se passa com os minerais, os plásticos são hidrofóbicos, pelo que os reagentes a adicionar deverão causar a modificação da superfície das partículas de um dos tipos de plástico de forma a torná-lo hidrofílico. A polpa, após condicionamento, é continuamente atravessada por um fluxo de bolhas de ar que transportam as partículas hidrofóbicas para a superfície constituindo o produto flutuado; as partículas hidrofílicas afundam constituindo o produto afundado. A Figura 39 representa o esquema de uma célula de flutuação. A estabilidade das bolhas de ar é garantida pela adição controlada de um espumante adequado. Este processo é altamente complexo, pois é afetado por um elevado número de variáveis, já que a depressão seletiva dos plásticos ocorre apenas num ambiente físico-químico específico. Assim, um reagente pode ser depressor de um plástico ou não, dependendo do ambiente físico-químico de flutuação, que pode ser afetado por variáveis como o tipo e concentração de reagentes (depressores e espumante), tempo de condicionamento e de flutuação, pH, concentração de sólidos, granulométrica das partículas e condições hidrodinâmicas dentro da célula de flutuação.

Figura 39: Esquema de uma célula de flutuação.



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), o processo de flutuação por espumas tem a vantagem de não necessitar de alta tecnologia, sendo que os reagentes

usados são produtos de baixo custo, e que geralmente não oferecem qualquer perigo ambiental. Vários têm sido os trabalhos dedicados ao estudo de aplicabilidade deste processo principalmente à separação de PET e PVC, já que estes plásticos têm densidade aproximadamente igual. A Figura 40 mostra uma montagem laboratorial para a separação de misturas de plásticos através da flutuação por espumas.

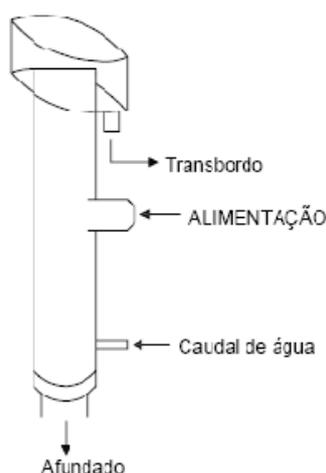
Figura 40: Montagem laboratorial para flutuação por espumas.



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), a **elutriação** é um processo de separação que consiste em fazer passar um fluxo ascendente de líquido, geralmente água, num vaso onde é introduzido o caudal de partículas a separar. Assim, as partículas sedimentarão, serão arrastadas pela água para o topo ou permanecerão no vaso conforme o balanço de forças o qual é função principalmente da velocidade do fluido e das características das partículas, calibre, massa específica e forma. Na Figura 41 está representado o esquema de um elutriador.

Figura 41: Esquema de um elutriador



Fonte: (DOS SANTOS, 2009).

Segundo DOS SANTOS (2009), neste processo a separação dá-se como resposta à diferente velocidade terminal das partículas, variável principalmente determinada pela densidade das espécies, calibre e forma das partículas. A velocidade terminal de uma partícula pode ser calculada através da equação 2, adaptada de:

$$v_t = \sqrt{\frac{2g(\rho_p - \rho)V}{A\rho_p C_D \rho}}$$

Onde:

- v_t = velocidade terminal (m/s);
- g = Aceleração da gravidade (m/s^2);
- ρ_p = Densidade da partícula (kg/m^3);
- ρ = Densidade do fluido (kg/m^3);
- V = Volume da partícula (m^3);
- A = Área projetada da partícula (m^2);
- C_D = Coeficiente de arraste.

Segundo DOS SANTOS (2009), note-se que, apesar da separação das partículas serem função da velocidade terminal, a mesma não pode ser calculada devido à falta de informação relativamente à forma das partículas.

Segundo DOS SANTOS (2009), a utilização desta técnica para estudar a separação de PS do PET e PVC, tendo construído um elutriador especificamente para este estudo, usando primeiramente amostras de

granulados artificiais com diferente tamanho de grão e tipo de plásticos (testes de separabilidade). Após serem determinadas as velocidades de assentamento das partículas em diferentes condições de operação, baseados nos resultados obtidos continuaram os testes com misturas reais de resíduos de plástico (testes de separação) e avaliaram a eficiência do processo. O trabalho experimental foi conduzido de forma a avaliar a possibilidade de separação de PS do PET e PVC por elutriação. No estudo conduzido à escala laboratorial foi possível produzir, a partir de uma mistura rica em PET, um concentrado de PS no transbordo, com 75% em PS, enquanto o afundado estava quase limpo de PS (grade inferior a 0.5% em PS).

Segundo DOS SANTOS (2009), as técnicas de Separação por Via Seca incluem a separação triboelétrica, que é um tipo de separação eletrostática que utiliza o carregamento elétrico das partículas por fricção, e é a técnica de separação eletrostática usada mais frequentemente para separar plásticos e a mesa oscilante por via seca, que funciona da mesma forma que uma mesa por via úmida exceto que o tabuleiro contém orifícios pelos quais passa um fluxo de ar no seio do qual a estratificação é efetuada. Assim, as partículas mais leves levitam e são arrastadas pelo ar no sentido descendente da mesa enquanto as mais densas se mantêm em contacto com o tabuleiro sendo descarregadas devido ao movimento do tabuleiro.

6.2.2 Dissolução Seletiva

Segundo DOS SANTOS (2009), apesar da separação de plástico proveniente dos resíduos sólidos urbanos já ser muito estudada, a separação por meios químicos não tem sido muito investigada. Utilizam-se preferencialmente meios mecânicos ou tribológicos para a separação, uma vez que são métodos menos agressivos para o ambiente, pois não implicam a utilização de solventes.

Segundo DOS SANTOS (2009), o presente trabalho encontra-se enquadrado num projeto que tem como objetivo principal a separação dos plásticos das misturas provenientes da recolha seletiva. Os métodos usados na separação foram métodos físicos, baseados em diferenças de densidade dos

plásticos, métodos gravíticos ou de flutuação por espumas. Estes métodos, de vasta aplicação na separação de minérios, têm sido estudados para aplicação a misturas de plásticos. Necessitam, no entanto de profundas adaptações, devido às grandes diferenças entre os dois tipos de materiais, nomeadamente no que respeitam à densidade, dimensões e forma das partículas, e às suas características tribológicas. Assim, torna-se essencial a análise da eficiência dos métodos de separação quando aplicados a misturas de plásticos. Este estudo exige a quantificação da composição das frações de plásticos obtidas por separação física. A contribuição do trabalho aqui apresentado consistiu no estabelecimento de um método que permitisse esta análise, ou seja, que permitisse concluir sobre a eficiência dos métodos de separação física aplicados às misturas de plásticos.

6.2.3 Solubilidade

Segundo DOS SANTOS (2009), os polímeros são constituídos por longas cadeias moleculares, enoveladas e entrelaçadas umas nas outras. Estes novelos permanecem coesos através de forças de atração, tais como forças de dispersão, interação dipolo-dipolo, indução e ligações por pontes de hidrogênio, conforme a natureza química do polímero.

Segundo DOS SANTOS (2009), a elevada massa molecular dos polímeros tem um papel importante na sua solubilidade. Assim, a solubilidade do polímero diminui, num dado solvente e a uma dada temperatura, à medida que a sua massa molecular aumenta. Este comportamento também se observa quando o grau de reticulação aumenta, pois a reticulação dificulta a interação entre as cadeias de polímero e as moléculas de solvente, e impedem que as cadeias poliméricas sejam afastadas umas das outras e transportadas para a solução.

Segundo DOS SANTOS (2009), o grau de cristalinidade dificulta a dissolução, sendo muitas vezes necessária a elevação da temperatura para consegui-la. As ramificações das cadeias de polímero podem contribuir para o aumento da solubilidade, dependendo do tipo de ramificação. Ramificações demasiado longas e enoveladas dificultam a penetração das moléculas de

solvente, ao passo que as ramificações curtas dificultam as interações intermoleculares, facilitando a penetração do solvente.

Segundo DOS SANTOS (2009), por este motivo as moléculas de polímero dissolvem-se muito mais lentamente do que as moléculas de baixa massa molecular. A dissolução passa primeira por uma etapa de penetração das moléculas de solvente, com o conseqüente inchamento do polímero, e em seguida o próprio passo de dissolução.

Segundo DOS SANTOS (2009), quando um polímero é adicionado a um solvente, as forças de atração entre o polímero e o solvente começam a atuar de acordo com a sua polaridade e características físicas e químicas. Se as interações polímero-solvente são mais fortes do que as forças de atração polímero-polímero, os segmentos das cadeias adsorvem moléculas de solvente, aumentando o volume da matriz polimérica, e perdendo a sua forma enovelada. Dizemos que os segmentos estão agora “solvatados” em vez de “agregados”, como estavam no estado sólido.

Segundo DOS SANTOS (2009), o processo de “solvatação-desnovelamento-inchamento” pode demorar muito tempo, e é apenas influenciada pelas interações polímero-solvente, a agitação não tem um papel importante neste caso. Contudo, é mais fácil dissolver o material em pó, de forma a expor maior área do polímero às interações polímero-solvente.

Segundo DOS SANTOS (2009), nos casos de polímeros contendo ligações de hidrogênio, ou altamente reticulados, nos quais as interações polímero-polímero são muito fortes, o processo pára neste primeiro estágio, formando-se um gel resultante do inchamento do polímero por adsorção de moléculas de solvente.

Segundo DOS SANTOS (2009), se, pelo contrário, as interações polímero-solvente forem suficientemente fortes, o processo “solvatação-desnovelamento-inchamento” continuará até que todos os segmentos estejam solvatados.

Segundo DOS SANTOS (2009), um bom solvente é aquele que dissolve bem um polímero numa faixa de temperaturas. Um não-solvente é o oposto, não dissolve o polímero. A adição gradual de um não-solvente a uma solução de um

polímero provoca a sua precipitação, desde que o “não-solvente” seja miscível com o solvente usado na dissolução do polímero.

6.2.4 Separações baseadas na Solubilidade

Segundo DOS SANTOS (2009), os processos baseados na solubilidade consistem em vários passos nos quais os polímeros são dissolvidos num solvente ou uma mistura de solventes, podendo depois ser recuperados de várias formas. De uma forma geral, estes métodos incluem a redução dos resíduos a partículas com tamanhos menores, o tratamento com um solvente apropriado, filtração da solução para a remoção de contaminantes insolúveis e aditivos se, finalmente, a recuperação do polímero por reprecipitação e secagem. Esta tecnologia lida tanto com resíduos de plástico de um só tipo como com misturas.

Segundo DOS SANTOS (2009), a separação e a reciclagem de polímeros através deste método podem ser tecnologicamente possíveis e de considerável interesse industrial devido a uma série de razões que se descrevem a seguir:

- Devido à dissolução, a densidade aparente dos plásticos aumenta significativamente;
- Os resíduos de plástico recuperados por dissolução podem ser convertidos numa forma aceitável a ser usada no equipamento de fabrico (pó ou grãos pequenos);
- Contaminantes e aditivos insolúveis podem ser removidos por filtração e reutilizados, obtendo-se um plástico puro;
- Os materiais que sofram degradação podem ser removidos durante o estágio de dissolução;
- Uma vez que os materiais se obtêm livres de contaminações, o seu valor de mercado enquanto material secundário é acrescido e podem ser usados para qualquer tipo de aplicação, desde que o produto final seja de qualidade competitiva comparado com o material virgem;
- Estes processos que lidam com solventes podem também ser usados para separar plásticos de outros tipos de resíduos, pode separar

misturas de polímeros de natureza química diferente ou misturas de polímeros, o que é devido ao princípio de “dissolução seletiva”;

- Conseguem-se fazer a modificação do polímero devido à possibilidade de incorporação de outros componentes durante a dissolução;

Segundo DOS SANTOS (2009), por outro lado, este processo de dissolução também possui desvantagens que estão relacionadas com a toxicidade dos solventes e com os problemas ambientais relacionados, e os consumos de energia quando a dissolução ocorre a temperaturas elevadas.

Segundo DOS SANTOS (2009), os processos de separação baseados na solubilidade incluem etapas de dissolução de uma série de polímeros incompatíveis, num solvente comum, a várias temperaturas, ou em diferentes solventes, de modo a separar um polímero de cada vez. Estes processos diferem no método utilizado para a recuperação do polímero após a dissolução. O polímero pode ser recuperado quer por evaporação rápida do solvente, utilizando dissolução seletiva, quer por adição de um “não-solvente” apropriado, que o faz precipitar.

Segundo DOS SANTOS (2009), a técnica de dissolução/reprecipitação utilizada para separar uma mistura de plástico envolve as seguintes etapas:

- Adição de um solvente (S) para dissolução seletiva de apenas um dos polímeros, em certas condições.
- Filtração para remoção dos polímeros não dissolvidos.
- Adição de um não-solvente (NS) para precipitação do polímero dissolvido.
- Filtração e secagem do polímero precipitado.
- Separação da mistura solvente/não-solvente (S/NS) por destilação, para reutilização.
- Aplicação do mesmo procedimento para cada polímero da mistura.

O método de dissolução/reprecipitação seletiva foi aplicado com sucesso à escala laboratorial, sem que se detectassem alterações nas propriedades críticas dos polímeros.

Segundo DOS SANTOS (2009), em 1994, Nauman patenteou um processo que utiliza solventes comuns para dissolver plásticos misturados, aplicando uma gradiente de temperaturas. Utilizou xileno para dissolver os cinco

plásticos pós-consumo mais comuns: HDPE, LDPE, PP, PS, PVC e PET. Os plásticos fragmentados foram colocados num recipiente de mistura juntamente com o solvente (xileno) à temperatura ambiente. A esta temperatura, o OS dissolve-se em contacto com o solvente. A solução de PS é drenada do recipiente de mistura através de um sistema de filtração, e os cinco plásticos não dissolvidos permanecem no recipiente. Na seguinte etapa é adicionado xileno aquecido a 75 °C, fazendo com que se dissolva todo o LDPE. A solução de LDPE é drenada e o ciclo é repetido com o aumento da temperatura do xileno para dissolver o HDPE a 105 °C, o PP a 118 °C e o PVC a 138 °C. O PET é recolhido como resíduo não dissolvido, podendo depois ser purificado utilizando tetrahidrofurano (THF) a 190°C ou n-metil-2-pirrolidinona (NMP).

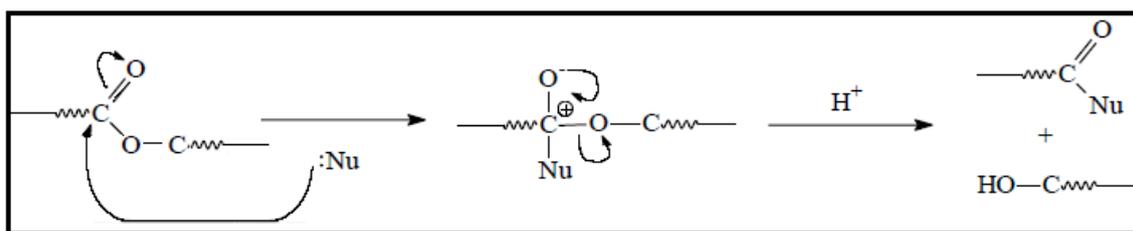
6.3 Reciclagem química

Segundo ROSMANINHO (2005), a reciclagem química consiste no processo de despolimerização total ou parcial do polímero a ser reciclado, recuperando-se assim os materiais de partida de tal polímero, os quais podem então ser utilizados na própria produção do polímero em questão, ou produzindo outros derivados de interesse, tais como resinas, e outros aditivos para materiais poliméricos. Também podem ser consideradas como reciclagem química a modificação ou degradação controlada do polímero, produzindo novos materiais, como, por exemplo, carvão ativado.

Segundo (SPINACÉ et al, 2005), a reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (*hidrólise, alcoólise, aminólise*), ou por métodos térmicos (*pirólise às baixas e altas temperaturas, gaseificação, hidrogenação*) ou ainda métodos térmico-catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos) (SPINACÉ et al, 2005).

Segundo ROSMANINHO (2005), dentre as técnicas de reciclagem química podem ser destacadas a degradação térmica, a degradação térmica oxidativa e, de maior destaque, a solvólise. Existem ainda alguns estudos da degradação enzimática destes polímeros. No caso dos poliésteres a principal forma de reciclagem química é o uso de reações de solvólise.

Figura 42: Solvólise de um poliéster



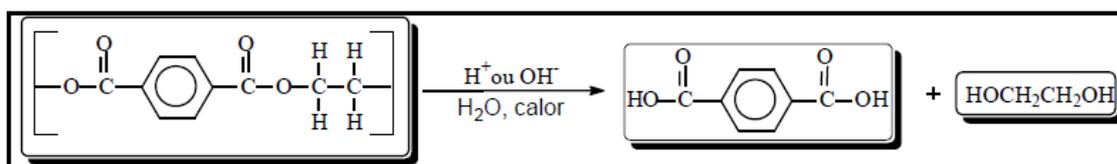
Fonte: (ROSMANINHO, 2005).

A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento. A hidrólise conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador. Por exemplo, através da reação de hidrólise do PET é possível obter os produtos de partida que são o etileno glicol e o ácido tereftálico. Estes podem ser utilizados para obtenção do polímero novamente.

Segundo (SPINACÉ et al, 2005), o processo de hidrólise é utilizado pela United Resource Recovery Corporation que construiu uma planta para recuperar rejeito de PET com 40% m/m de impurezas. Usando NaOH como catalisador obteve-se como produto o tereftalato dissódico e o etileno glicol. O etileno glicol é recuperado por destilação a 200 - 350 °C.

Segundo DA SILVA (2012), a hidrólise consiste na despolimerização total do PET pela água, produzindo ácido tereftálico (AT) e etileno glicol (EG). A Figura 43 apresenta a reação de hidrólise. A hidrólise pode ser realizada de três maneiras diferentes: neutra, ácida ou alcalina.

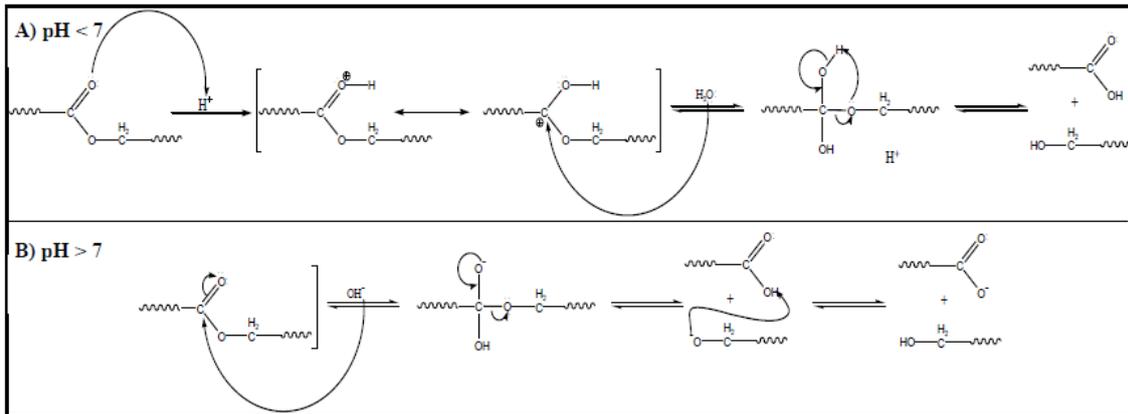
Figura 43: Hidrolise do PET



Fonte: (ROSMANINHO, 2005).

Segundo ROSMANINHO (2005), a hidrólise pode ocorrer em meio neutro, ácido ou alcalino, através de dois mecanismos distintos, como demonstrados na Figura 44:

Figura 44: Mecanismo de hidrólise de um éster

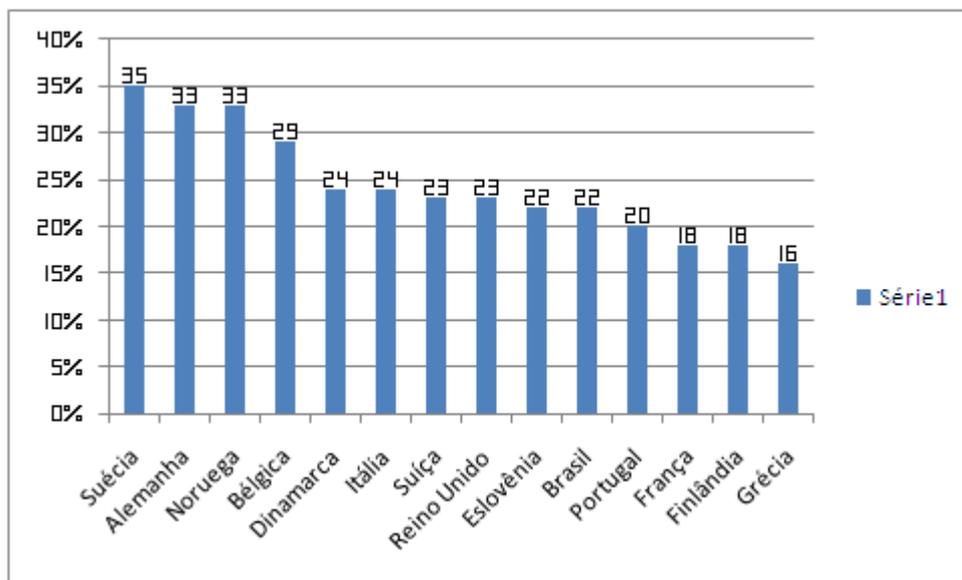


Fonte: (ROSMANINHO, 2005).

6.4 Reciclagem no Brasil

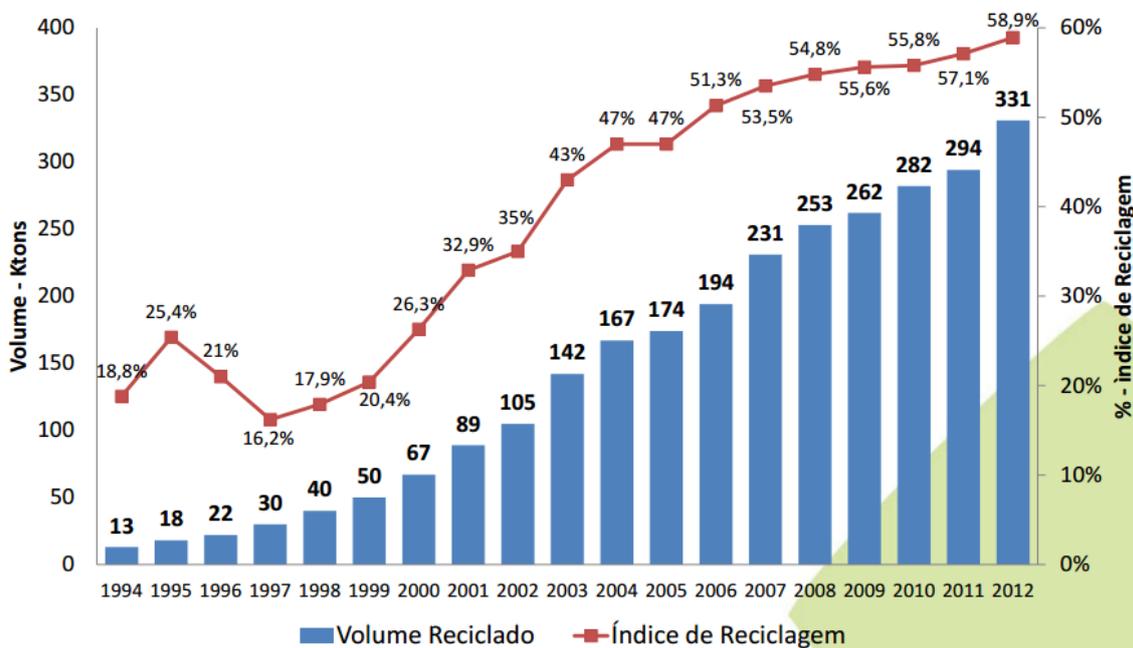
Segundo (ABIPLAST), o Índice de Reciclagem Mecânica de plástico pós-consumo no Brasil é de 22%, maior do que o observado na França e próximo no Reino Unido. Porém, este percentual poderia ser maior caso o descarte do material reciclável fosse feito de maneira correta, gerando assim mais insumo para ser utilizado pelas recicladoras. Portanto, é preciso realizar ações de capacitação e formalização de catadores e cooperativas de reciclagem, criar postos de entrega voluntária, ampliar a abrangência da coleta seletiva e formular legislações específicas que promovam a reciclagem de forma mais efetiva.

Figura 45: Índice de Reciclagem Mecânica de plástico pós-consumo (2010)



Fonte: (ABIPLAST).

Figura 46: Reciclagem de PET no Brasil



Fonte: (ABIPET)

Segundo (ABIPLAST), em 2013, a indústria de transformação do plástico produziu cerca de R\$64,71 bilhões, transformando 6,42 milhões de toneladas de plástico, o que resultou em um faturamento de R\$66,95 bilhões, 7,1% a mais de 2012. Sendo o PET ocupando 5,7% do mercado brasileiro.

Segundo (ABIPET), no Brasil, aproximadamente 90% (515 kton) da resina PET virgem é destinada para embalagens de refrigerantes, água e óleo. A demanda por PET tem crescido muito ao longo dos anos, sendo que de 2010 para 2011 o seu consumo aparente (produção interna + importação – exportação) apresentou um crescimento de 2,0%.

Segundo (ABIPET), a reciclagem de embalagens de PET no Brasil deu um salto em 2012 e cresceu 12,6% em volume, ao passar das 294 mil toneladas que tiveram destinação adequada em 2011, para 331 mil toneladas no ano passado. Com esse resultado o País atingiu um índice de reciclagem de 59%, mantendo seu excelente posicionamento como um dos maiores recicladores de PET do mundo – superando os Estados Unidos e até mesmo a média registrada na Europa.

Segundo (ABIPET), o setor têxtil continua sendo o principal consumidor do PET reciclado, com 38,2% de participação, seguido das resinas insaturadas e alquílicas, com 23,9%. Outras embalagens (alimentos e não-alimentos) consomem 18,3% do volume reciclado. Laminados e chapas (6,4%), fitas de arquear (5,5%) e tubos (1,5%) são os outros principais mercados. Os 6,1% restantes ainda abastecem uma lista ampla de pequenas aplicações.

Segundo DA SILVA (2012), com a expansão da demanda por PET, tanto sua produção quanto seu fluxo de resíduos aumentou. E como esta resina possui alta resistência a agentes biológicos e atmosféricos, sua degradação pelo meio ambiente é muito demorada.

Segundo CURTI (2007), no entanto, as embalagens de PET pc podem ser recicladas por diferentes processos para a fabricação de produtos com menor valor agregado, tais como fibras para a indústria têxtil (multifilamento), usadas para a produção de fios de costura, forrações, tapetes, carpetes, TNT (tecido não tecido). Outra aplicação do PET pc é na produção de monofilamentos usados na fabricação de cordas e de cerdas para escovas e vassouras, entre outras aplicações. Pode-se obter oligômeros a partir do PET pc (resinas poliinsaturadas), os quais são aplicados no setor de tintas, ou ainda

obter os monômeros de partida, que podem ser utilizados para a produção da resina de PET virgem.

6.5 Novos métodos de reciclagem

Segundo (BENEŠ et al, 2013), os resíduos de PET, devido à presença de grupos éster podem ser um objeto de reciclagem química. Durante os últimos anos, vários métodos de reciclagem química de PET foram testados, tais como a hidrólise, a glicólise, metanólise, aminólise, etc. Geralmente, o tempo de reação longo e alta demanda de energia são as características comuns dos métodos acima mencionados decadal sua propagação na prática.

Segundo (BENEŠ et al, 2013), reatores de micro-ondas pode ser uma nova maneira de como superar o problema da alta energia exigentes processos de reciclagem. Micro-ondas (ou dielétrico) de aquecimento envolvem a conversão de energia eletromagnética em calor. Contrariamente ao aquecimento com vapor e convecção de ar quente, aquecimento por radiação, ou ainda, em geral, o aquecimento por micro-ondas gera calor diretamente para dentro do material exposto.

Segundo (BENEŠ et al, 2013), a conversão de energia elétrica para aquecer resultados das perdas dielétricas do material não condutor elétrico, que geralmente também é um condutor térmico pobre. A origem do aquecimento por micro-ondas encontra-se na capacidade do campo elétrico para polarizar as cargas no material e a incapacidade desta polarização de seguir a inversão extremamente rápida do campo elétrico em mudança. A interação do campo com os dipolos moleculares e íons carregados provoca rápida rotação dessas moléculas ou íons. O atrito deste movimento leva a uma libertação de calor e aumento da temperatura do material.

Segundo (BENEŠ et al, 2013), a primeira menção sobre o uso de aquecimento por micro-ondas para a decomposição de PET apareceu nos jornais de Kržan. Executou glicólise PET com etileno glicol, propileno glicol e acetato de zinco (ZnAc) catalisador, no reator de micro-ondas a uma potência

constante de 500W. A dissolução completa do PET foi observada depois de 10 minutos da reação. Redução substancial do tempo de reação, quando uma glicólise catalisada com base de PET foi realizada no reator de micro-ondas. O produto final foi obtido após 35 minutos, ao passo que num reator convencional aquecido a glicólise estava completa após 16 horas. Uma hidro-glicólise de PET no campo de micro-ondas, durante o qual os produtos principais, ácido tereftálico e etileno glicol, obtiveram-se em menos de 1 h. Uma rápida glicólise PET com dietileno glicol num reator de micro-ondas de pressão que conduz à dissolução completa do PET após 2 e 5 min à potência constante de 150 W e 100 W, respectivamente, também foi relatada. A hidrólise total de PET para monômeros (ácido tereftálico e etileno glicol) em reator de micro-ondas de alta pressão a 180°C dentro de 30 min e uma hidrólise considerada completa do PET em 120 min a uma pressão de 20 bar (cerca de 204°C) . A aminólise por microondas de PET realizado em altas temperaturas (260°C) levou à dissolução PET após 5 min, mesmo sem qualquer adição de catalisador. Shukla e colaboradores usaram um poder relativamente alto forno de microondas (700 W) e baixa temperatura (170°C) para a aminólise por micro-ondas de PET.

Segundo (BENEŠ et al, 2013), recentemente, no campo da química do polímero, muito esforço tem sido gasto em substituição de matérias-primas à base de petróleo por energias renováveis baseados naturais, tais como óleos naturais. Por exemplo, os óleos naturais e seus derivados que possuem grupos funcionais hidroxila ativos, chamados polióis, óleo químicos ou oléicos, têm sido aplicados com sucesso como matérias-primas em poliuretano (PUR) síntese.

Segundo (MCLAUHLIN et al, 2014), o uso de sensores de fibra óptica no bocal de injeção para a análise das condições de processamento e qualidade do polímero no estado fundido, com o espectro de infravermelho próximo, assim veremos a homogeneidade dos polímeros e se ocorrem degradações ao longo do processo.

Segundo (FRANZOI et al, 2011), para o desenvolvimento de novos materiais, o solvente onde serão sintetizados é de grande importância e a substituição dos tradicionais solventes orgânicos vem sendo implementada. Por muito tempo, a maioria das reações químicas foi realizada em solventes moleculares, entretanto, uma nova classe de solventes constituída apenas por

íons, porém com fraca interação interiônica, baixa energia de retículo cristalino, baixas temperaturas de fusão e baixa pressão de vapor, foram introduzidas. Estes compostos foram chamados de sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente, ou simplesmente líquidos iônicos (LI), como são atualmente conhecidos.

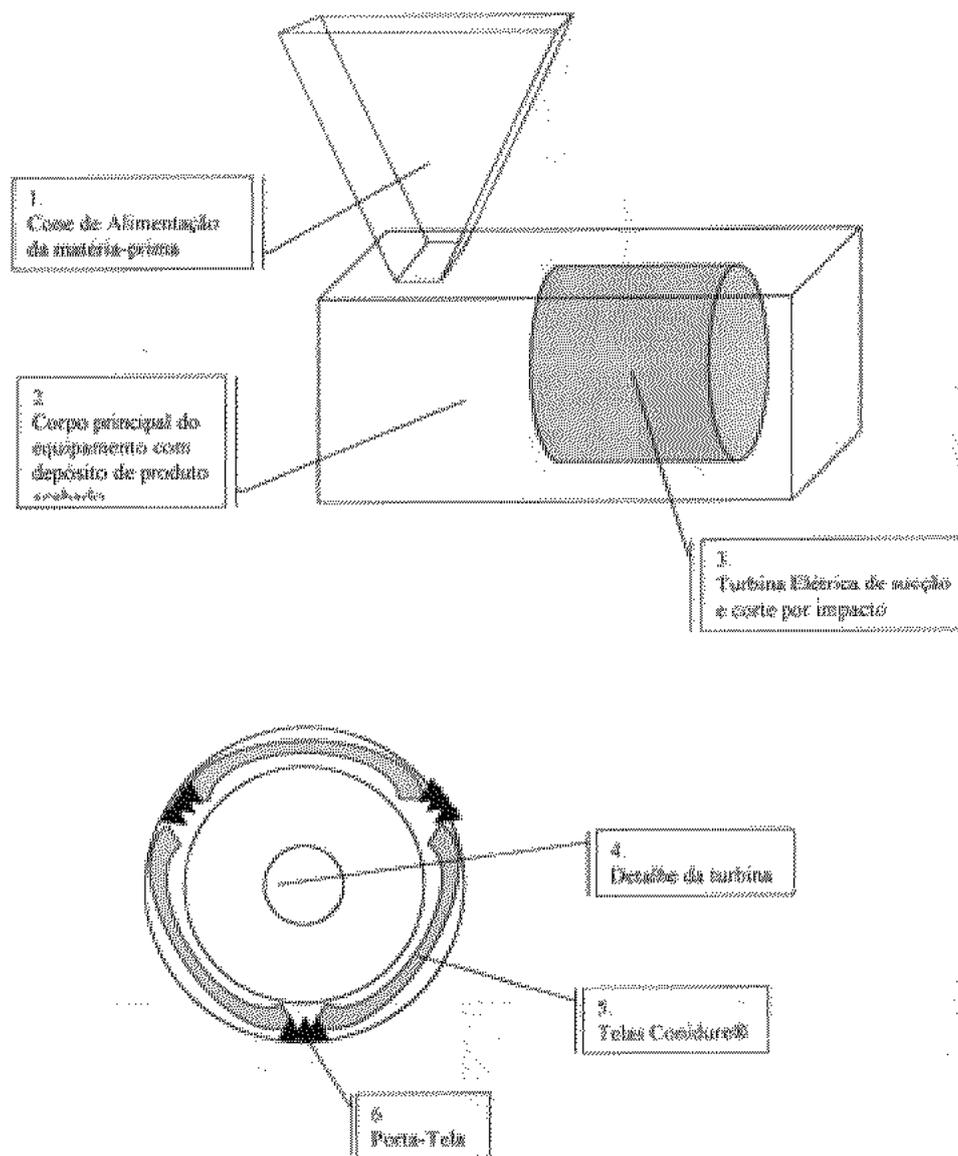
Está sendo estudada para acelerar a reação de solvólise.

6.5.1 Processo para a micronização de resina de Poli (etileno tereftalato) – PET para pequenas granulometrias com descrição de dispositivo para fabricação do produto em equipamentos de corte por impacto

Segundo (AIRES, 2007), para a micronização do Poli (etileno tereftalato), mais comumente conhecido como PET em equipamento conhecido como moinho micronizador “tipo Turbina” a partir de resinas virgens ou materiais de pós - consumo, estes oriundos de processos de reciclagem adaptado com um conjunto de associações de telas Coindure (r) com aberturas variando de 1,5 mm até 0,2 mm fixada em um porta-tela tipo “três mandíbulas” permitindo a micronização do Poli (etileno tereftalato) – PET para menores granulometrias (de malha de 60 em diante).

- 1 - Cone de alimentação da matéria-prima
- 2 - Corpo principal do equipamento com depósito de produto
- 3 - Turbina elétrica de sucção e corte por impacto
- 4 - Detalhe da turbina
- 5 - Telas Coindure
- 6 - Porta - tela

Figura 47: Equipamento de micronização



Fonte: (AIRES, 2007)

6.5.2 Formulação de espuma de poliuretano com PET micronizado

Segundo (AIRES, 2008), idealiza uma espuma de poliuretano que integra como componente da fórmula o Polímero poli (etileno tereftalato) ou simplesmente PET micronizado a uma granulometria de 35 a 200 mesh, conforme o percentual descritivo a seguir: - Grupos dos hidrocarbonetos (Poliol) de 40% a 100%; - Grupo dos Aromáticos (Isocianato) de 15% a 70%; - Grupo dos polímeros poli (etileno tereftalato) PET micronizado de 35 a 200 mesh de

01% a 50% - Grupo dos Orgânicos metálicos (octoato) de 0,01% a 2% - Grupo dos Sulfactantes (óxido de silício) de 0,1% a 2% - Grupo dos Catalisadores (Amina Terciária) de 0,1% a 2% - Grupo dos Clorados (Cloro metileno) de 1% a 10%.

6.5.3 Formulação de espuma de poliuretano com Polioli polimérico, obtido a partir da glicólise do poli (etileno tereftalato) PET

Segundo (AIRES, 2008), o processo de obtenção de polioli a partir da glicólise do PET já é conhecido nos meios acadêmicos e industriais, sendo que vários artigos acadêmicos foram produzidos a respeito, porém sem resultados conclusivos para aplicação industrial; pertencente ao campo da engenharia de produção com correlação a engenharia química, a presente patente diz respeito à adaptação do polioli polimérico, este conseguido a partir da glicólise do PET, mas adaptado quimicamente para reagir com isocianatos, resultados daí, em espumas de poliuretano.

7 CONCLUSÃO

Concluimos que a reciclagem do PET é importante por diversos motivos como a manutenção do meio ambiente, a diminuição da extração de petróleo para a produção de seus monômeros e promove a destinação adequada para os resíduos existentes, com o uso da reciclagem mecânica, química ou energética.

Vimos que a reciclagem apresenta algumas dificuldades em sua realização. Desde problemas na utilização deste material devido a contaminações por outros materiais, com outros polímeros, por restos de matéria orgânica e metais. Há também um limite para o processo de reciclagem mecânica devido à degradação do polímero. Com isso o número máximo de ciclos de reciclagem para o PET é de aproximadamente três vezes; após este número, ele perde as suas qualidades de uso.

Para uma separação mais eficiente é possível utilizar um conjunto de processos como a triagem automática, separação de materiais granulados e dissolução seletiva, para assegurar que o material tenha o máximo de pureza possível.

A reciclagem química é uma alternativa para a reciclagem do PET. Entretanto, devido à necessidade de uso de ambientes com temperatura e pressão controlada e devido à grande demora da ação do solvente, o custo resultante ainda não atrai um grande número de empresas dispostas a investir neste processo.

Pensando nas melhorias do processo de reciclagem está sendo desenvolvidos o uso de líquidos iônicos e micro-ondas para resolver o problema da solvólise, diminuindo, desta forma, o tempo de reação e diminuindo o custo do processo. Com isso, este tipo de reciclagem torna-se mais interessante para as empresas.

Há ainda a possibilidade do uso de uso de micro-organismo sem processos de reciclagem. Esta é uma solução ainda mais sustentável, pois não necessita do uso de solventes e o resultado dessa reação são os monômeros de partida, não sendo produzidos rejeitos nesse processo.

Estão sendo desenvolvidos sensores de fibra óptica infravermelho para examinar o para a análise da composição do polímero fundido, com o espectro de infravermelho próximo, assim veremos a homogeneidade dos polímeros e se ocorrem degradações ao longo do processo. Então poderemos fazer uma análise qualitativa e quantitativa destes componentes.

Por fim, a reciclagem do PET é necessária devido ao crescente consumo do material e ao grande acúmulo do material nos aterros. Um incentivo para a reciclagem já foi realizado através da implementação na lei de resíduos sólidos que está vigente no Brasil, onde todos deverão dar um destino adequado aos resíduos produzidos. De qualquer forma há um longo caminho a percorrer. Muitos estudos estão em andamento, com o objetivo de dar um melhor destino à grande quantidade de resíduos, em especial do PET, que são produzidos, através de novas técnicas, que permitem uma melhor separação dos resíduos e uma matéria-prima de melhor qualidade, obtida após os processos de reciclagem. A partir dos novos conhecimentos, é possível tratar melhor deste assunto, que tem têm grande relevância ambiental e econômica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abipet,

<<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>> acessado em 22 de novembro de 2014.

Abiplast,

<http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf> acessado em 16 de outubro de 2014.

Aires Mauro de Freitas. Formulação de espuma de poliuretano com Polioli polimérico, obtido a partir da glicólise do poli (etileno tereftalato) PET. Int. CI.: C08G18/00. BR n.PI 0604697-5, 17 jun. 2008.

Aires Mauro de Freitas. Formulação de espuma de poliuretano com PET micronizado. Int. CI.: C08L 75/04. BR n. PI 0604064-0 A, 29 abr. 2008.

Aires Mauro de Freitas. Processo para a micronização de resina de Poli (etileno tereftalato) – PET para pequenas granulometrias com descrição de dispositivo para fabricação do produto em equipamentos de corte por impacto. Int. CI.: B29B 17/00. BR n. PI 0504726-9 A, 26 jun. 2007.

BENEŠ, H., SLABÁ, J., WALTEROVÁ, Z., RAIS, D. “Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) with castor oil using microwave heating” Polymer Degradation and Stability, Volume 98, Issue 11, p. 2232-2243 (Novembro de 2013).

Biodegradação <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/tecnologia-transforma-garrafa-pet-em-materia-prima-para-industria-petroquimica.htm>> acessado em 29 de outubro de 2014.

CANEVAROLO Jr., S. V. Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogo e engenheiro, 2ª edição, Artliber Editora (2006).

CURTI, P. S. “Estudos da Reação de Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno). PET, Pós-Consumo em Meio Alcalino Anidro: Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2007. 175p.

DA SILVA, C. T. “Avaliação de Metodologia de Obtenção do Ácido Tereftálico Via Reciclagem do PET”. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2012.

DE MIRANDA, P. E. V. “Estruturas Poliméricas” disponível em <<http://www.labh2.coppe.ufrj.br/disciplinas/pcm/pcm11.2/documentos/Polimeros.pdf>> acessado em 16 de outubro de 2014.

DE SOUZA, M. L., TEMPERINI, P. C, TEMPERINI, M. L. A. “Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de pvc esticável” *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1452-1456, 2009.

DENARDIN, E. L. G. “Rearranjo estrutural de PET durante compressão plana”. Programa de Pós-Graduação, Instituto de Química – UFRGS, 2004.

DOS SANTOS, L. R. N. “Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Seletiva”. Guimarães, Escola de Engenharia- Universidade do Minho, 2009.

FRANZOI, A. C., BRONDANI D., ZAPP, E., MOCCELINI, S. K., FERNANDES, S. C. e Vieira, I. C. “Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos”. *Quim.Nova*, Vol. 34, No. 6, 1042-1050, 2011.

IBAMA, <http://www.ibama.gov.br/setores-ibama-df/reciclagem>, acessado em 28 de janeiro de 2015.

MANO, E. B.; DIAS, M. L; OLIVEIRA, C. M. F.; Química Experimental de Polímeros, 1ª edição, Editora Edgard Blücher. (2004)

MCLAUHLIN, A. R., GHITA, O., GAHKANI, A. “Quantification of PLA contamination in PET during injection moulding by in-line NIR spectroscopy *Polymer Testing*, Volume 38, September (2014) p 46-52.

MENDA, M. “Plásticos”. Conselho Regional de Química. 04/07/2011, disponível em.<http://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos> acessado em 16 de outubro de 2014.

MESQUITA, F. A. “Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão”. São Paulo, Departamento de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010. 96p.

Plastics Historical Society (2014)

<<http://www.plastiquarian.com/index.php?id=102>> acessado em 11 de dezembro de 2014.

ROMÃO, W. SPINACÉ, M. A. DA SILVA; DE PAOLI, M. A. “Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROSMANINHO, M. G. “Transformando dejetos de pet em materiais de importância tecnológica”. Belo Horizonte, Curso de Pós-Graduação em Química – UFMG, 2005.

SOFRI, F. L. “Influencia do negro de fumo na absorção da radiação na região do infravermelho para o reaquecimento do copolímero de Poli (tereftalato de etileno) – PET”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e engenharia de materiais – UFSCar, 2005.

SPINACÉ, M. A. DA SILVA; DE PAOLI, M. A. “A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS” Quim. Nova, Vol. 28, Nº1, 65-72, 2005

STEFANELLI, T. K. T. D. “Remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (PET) através de recristalização e sua posterior despolimerização em meio ácido”. Campinas, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2013.

Taticidade, disponível em.<<http://en.wikipedia.org/wiki/Tacticity>> acessado em 16 de outubro de 2014.

TAVARES, F. F. da C. “Influência da irradiação gama no comportamento mecânico e estrutural da chapa de poliéster”. Rio de Janeiro – Instituto Militar de Engenharia, 2007.151p.

Tempo de degradação

http://dgi.unifesp.br/ecounifesp/index.php?option=com_content&view=article&id=16&Itemid=11 acessado em 28 de janeiro de 2015

WIEBECK, H.; HARADA, J.; Plásticos de engenharia:tecnologia e aplicações,1ª edição - São Paulo, Artliber editora, 2005.