

Alunos: Giovani Lucas Menegatti Manfredi - giovani.menegatti@gmail.com;
Leonardo Toledo Martins - leonardo_ttmm@hotmail.com;
Patricia Gomes Portela - patriciagportela@gmail.com;
Renan Alves Braga - renanalvesbraga@gmail.com;
William Pereira Bezerra - williampb12@hotmail.com.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella - r.cella@fei.edu.br



AVALIAÇÃO DO EFEITO DO BANHO DE ULTRASSOM NA RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

INTRODUÇÃO

Pelo fato do poli(tereftalato de etileno) (PET) ser um poliéster quimicamente estável e possuir um elevado número de aplicações, a sua produção e consumo vêm crescendo consideravelmente nos últimos tempos. O elevado consumo de materiais plásticos junto ao descarte inadequado, dão origem a alguns impactos ambientais que são alarmantes. Para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte indevido do PET, são propostas técnicas de reciclagem. A reciclagem química tem instigado estudos por parte da comunidade científica, visto que podem ser obtidos produtos de alto valor agregado e que podem ser utilizados em novos processos industriais ou até mesmo para a sintetização de novas resinas PET. O estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da despolimerização de resinas de poli(tereftalato de etileno) pós consumo, através de hidrólise em meio ácido e o efeito que o banho de ultrassom causa na reação, a fim de se obter o ácido tereftálico (PTA) para ser reutilizado em processos produtivos.

METODOLOGIA

O primeiro conjunto de experimentos consistiu em avaliar quais foram os efeitos da reação, em termos de rendimento de PTA, com a variação das concentrações de ácido e sob agitação e temperatura entre 90-100°C. A segunda parte experimental foi realizada sob o efeito do banho de ultrassom, com as mesmas variações de concentrações de ácido, e temperatura entre 30-40°C.

Tabela 4 - Planejamento análises de despolimerização.

Concentração (mol/L)	Experimentos							
	H ₂ SO ₄		HNO ₃		HSbF ₆ .6H ₂ O			
14	12	10	8	6	4	0,3	0,15	
Tempo (h)	1,0	3,5	7,5	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

A partir dos resultados obtidos destes experimentos, foi escolhida a melhor configuração reacional para cada ácido. Em seguida, outro conjunto de experimentos foi realizado com o intuito de observar o desempenho das reações com o acetato de *n*-butilamônio, um líquido iônico (LI), e o iodeto de tetrabutilamônio, um catalisador de transferência de fase (CTF).

Os experimentos com a presença do catalisador de transferência de fase e do líquido iônico foram realizados sob agitação e aquecimento (90-100°C), com intuito de comparar com o rendimento das análises sem as suas presenças.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a realização das análises de despolimerização em meio ácido com diferentes concentrações e sob aquecimento, foram realizados os mesmos procedimentos sob efeito do banho de ultrassom com a temperatura entre 30-40°C. Esses experimentos com auxílio de ultrassom não geraram melhoras no rendimento das reações, de modo que a maioria dos ensaios não recuperou nenhum PTA e os que ainda conseguiram recuperar, o rendimento foi muito menor, se comparado com os ensaios sob aquecimento. Em teoria, durante a propagação das ondas ultrassônicas em um meio material pode ser gerado o efeito cavitacional, que é o efeito responsável por criar, aumentar e implodir cavidade de vapor e gases em um líquido, resultando em uma liberação de calor e pressão em um pequeno intervalo de tempo e em pontos específicos do líquido. Porém, através do resultado obtido nesse experimento, foi possível notar que, se o efeito cavitacional ocorreu de fato, essa ineficiência pode ser devido a reação estar acontecendo em fases diferentes e, o PET por ser sólido não está sentindo o efeito do ultrassom.

CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE E LÍQUIDO IÔNICO

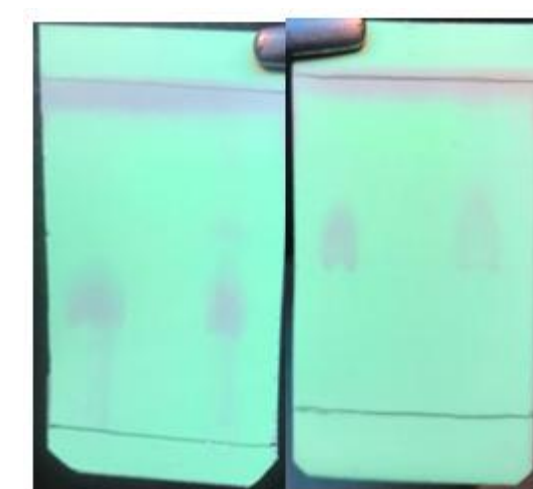
A partir das melhores condições, analisadas com os experimentos anteriores, para promover a reação, foi acrescentado o CTF, junto da solução, para ser avaliado o potencial de aumento do rendimento de PTA obtido.

Concentração (M)	Conversão PTA		
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	
8	33,90	17,70	4,70
% PTA (sem CTF)	69,09	42,24	15,93
% PTA (com CTF)			

Os experimentos com o catalisador apresentaram aumentos significativos na conversão do PTA, em relação aos mesmos experimentos sem a presença do CTF. O aumento do rendimento da reação foi possível pois o catalisador transporta o próton H⁺ para a superfície fazendo com que as moléculas de PET sejam atacadas e, conseqüentemente, despolimerizadas.

Da mesma maneira, foram feitas análises acrescentando o LI, junto da reação, para ser avaliado o potencial de aumento do rendimento de PTA, porém, pôde-se observar que o LI utilizado, acetato de *n*-butilamônio, não é capaz de promover melhores condições para a reação de despolimerização.

CARACTERIZAÇÃO POR TLC



Para a caracterização do PTA foi utilizado a técnica de cromatografia em camada delgada (TLC). Observando a imagem do TLC é possível notar a semelhança entre a eluição do ácido tereftálico padrão e da amostra, de modo a comprovar a presença de ácido tereftálico recuperado através da reação de despolimerização.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 18 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H₂SO₄ 14 M e aquecimento.



No primeiro conjunto de experimentos, realizados com H₂SO₄, HNO₃ e HSbF₆.6H₂O, sob aquecimento, pôde-se observar que, apenas as reações submetidas à concentrações altas surtiram efeito, sendo que a solução H₂SO₄ com concentração elevada 14 M (Figura 18) foi a qual se obteve mais recuperação de PTA. As análises com solução HNO₃ 6 e 4 M, e solução HSbF₆.6H₂O 0,15 e 0,3 M não foram satisfatórias, de modo que não foi possível recuperar nenhum PTA.

No estudo de Mishra et al. (2003), foi avaliado o desempenho da despolimerização, mantendo-se a massa de PET, o tamanho de partículas e a temperatura constantes, variando a concentração de ácido entre 2 e 8 M. A partir dos resultados, foi constatado que a concentração de ácido e a velocidade de reação são diretamente proporcionais, obtendo-se resultados mais expressivos com maiores concentrações. Sendo assim, pode-se concluir que um dos motivos pelos quais alguns ensaios não foram bem-sucedidos é devido à baixa concentração. Além disso, comparando-se ambos os estudos, outro fator determinante é o tamanho de partículas de PET, que em Mishra et al. (2003) foi 10 vezes menor. Isto pode explicar a obtenção de ácido tereftálico em seu ensaio com solução de HNO₃ 4 M, o que não ocorreu ao reproduzi-lo neste trabalho.

CONCLUSÃO

Conforme os ensaios realizados foi possível avaliar a despolimerização do PET através da hidrólise ácida, utilizando diferentes ácidos e concentrações. Verificou-se que a reação de despolimerização acontece de forma mais eficiente quando submetida a concentrações elevadas de ácido sulfúrico, com o qual se obteve rendimento de recuperação do ácido tereftálico acima de 95%. Algumas reações quando submetidas ao banho de ultrassom apresentam maior rendimento e seletividade, porém as análises de despolimerização realizadas com auxílio do banho de ultrassom não obtiveram o desempenho esperado, de modo que a maior parte dos ensaios resultaram em nenhuma recuperação de PTA. Os ensaios que apresentaram uma recuperação de PTA não foram satisfatórios, apresentando um rendimento menor do que os ensaios submetidos a aquecimento.

REFERÊNCIAS

MISHRA, S; GOJE, A. S.; ZOPE, V. S. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste powder by nitric acid hydrolysis. **Polymer reaction engineering**. v. 11, n., p. 79-99, 2003. DOI: 10.1081/PRE-120018586. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/244603510_Chemical_Recycling_Kinetics_and_Thermodynamics_of_Poly_Ethylene_Terephthalate_PET_Waste_Powder_by_Nitric_Acid_Hydrolysis. Acesso em: 30 maio 2022.

