

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Eduardo Baesso Müller

**ESTUDO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)
PÓS-CONSUMO EM SOLVÓLISE ALCALINA E USO DE MÉTODO DE ANÁLISE
DE MULTICRITÉRIO PARA ESCOLHA DA OPERAÇÃO EM ESCALA
INDUSTRIAL**

Florianópolis

2020

Eduardo Baesso Müller

**ESTUDO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)
PÓS-CONSUMO EM SOLVÓLISE ALCALINA E USO DE MÉTODO DE ANÁLISE
DE MULTICRITÉRIO PARA ESCOLHA DA OPERAÇÃO EM ESCALA
INDUSTRIAL**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof. Armando Borges de Castilhos Junior, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra

Müller, Eduardo Baesso

ESTUDO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) PÓS-CONSUMO EM SOLVÓLISE ALCALINA E USO DE MÉTODO DE ANÁLISE DE MULTICRITÉRIO PARA ESCOLHA DA OPERAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL / Eduardo Baesso Müller ; orientador, Armando Borges de Castilhos Jr, 2020.

61 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental,
Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Reciclagem Química. 3. PET. 4. Processo de Hierarquia Analítica. I. Castilhos Jr, Armando Borges de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. III. Título.

Eduardo Baesso Müller

**ESTUDO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)
PÓS-CONSUMO EM SOLVÓLISE ALCALINA E USO DE MÉTODO DE ANÁLISE
MULTICRITÉRIO PARA ESCOLHA DA OPERAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro Sanitarista e Ambiental” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental

Florianópolis, 14 de agosto de 2020.

Prof. Maria Elisa Magri, Dr.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Armando Borges de Castilhos Jr, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Fernanda Maria de Felix Vanhoni, Eng^a.
Avaliadora
Veolia Environnement S.A. Brasil

José Julio Barrios Restrepo, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais Fabiane e Claudio, e aos meus amigos e colegas.

AGRADECIMENTOS

Início agradecendo aos meus pais, Fabiane e Claudio, que apesar de todas as dificuldades e adversidades que encontrei neste caminho, fizeram de tudo para que eu pudesse realizar este sonho. Sem o apoio deles nada disso seria possível. Estendo estes agradecimentos a minha avó materna, dona Maldi, por também sempre ter torcido muito por mim.

Agradeço também ao professor Dr. Armando Borges de Castilhos Junior, que aceitou orientar este trabalho e compartilhar de sua experiência e de seu tempo para que eu pudesse desenvolver este trabalho da melhor maneira possível.

Deixo também meu reconhecimento às engenheiras que foram supervisoras e colegas nos estágios que realizei durante a graduação, em especial a Fernanda Vanhoni, Luiza Correia, Renata Pacheco e Vanessa Amaral, que sempre se dispuseram a me ensinar e compartilhar seus conhecimentos, agregando muito para que eu pudesse chegar até este momento.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès por terem me permitido viver uma das melhores experiências da minha vida ao me aceitarem como aluno intercambista pelo programa Brafitec, deixo meus agradecimentos.

Aos demais amigos, colegas de classe, professores e funcionários do ENS, obrigado por terem feito, de alguma maneira, parte desta trajetória.

Se os teus sonhos não te assustam, é porque eles não são grandes o suficiente.
(Johnson-Sirleaf, ano desconhecido)

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados sobre o estudo da reciclagem química de Polietileno Tereftalato (PET) por hidrólise em meio alcalino, bem como uma metodologia para a tomada de decisão quanto ao processo a ser elevado para escala industrial. O objetivo é analisar diferentes layouts do procedimento de reciclagem em laboratório e sua influência na obtenção final de Ácido Tereftálico (TPA), bem como decidir por meio de um processo de hierarquia analítica (AHP) qual a melhor opção a ser implementada em escala industrial. Dois procedimentos testados para reciclagem do PET obtiveram alta eficiência: o primeiro utiliza NaOH a 7,5 M como solvente, e com presença de catalisador Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) 1 %wt e agitação magnética de 350 rpm, teve eficiência de obtenção de TPA de 100 %; o segundo utiliza NH₄OH como reagente, sem a presença de catalisador ou agitação, neste caso atingindo eficiência de 97 %. Ambos os métodos foram analisados por AHP, sendo analisados os critérios de custo dos materiais, gasto energético, riscos à saúde do trabalhador e riscos ao meio ambiente. Observou-se que ao final que 67,9 % dos fatores apontam que o método de reciclagem alcalina por NH₄OH é mais vantajoso.

Palavras-chave: Reciclagem Química. PET. Processo de Hierarquia Analítica.

ABSTRACT

This work presents the results on the study of the chemical recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) by hydrolysis in alkaline environment, as well as a methodology for decision-making on the process to be elevated to industrial scale. The main objective is to analyze different layouts of the recycling procedure in laboratory scale and its influence on the final obtaining of Terephthalic Acid (TPA), as well as decide through an analytic hierarchy process (AHP) which one of them is the best option to be scaled-up to an industrial procedure. Two procedures tested achieved high efficiency: the first one uses NaOH at 7.5 M as solvent, and with the presence of the catalyst Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at 1 %wt and magnetic agitation of 350 rpm, it achieved an efficiency of 100 % in the TPA obtention; the second one uses NH₄OH as reagent, without the presence of catalyst or agitation, in this case reaching an efficiency of 97%. Both methods were analyzed by AHP, evaluating the criteria of materials cost, energy expenditure, occupational health risks and risks to the environment. Finally, 67,9 % of the factors indicate that the NH₄OH procedure is more advantageous.

Keywords: Chemical Recycling. PET. Analytic Hierarchy Process.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Reação de Polimerização do PET a Partir da Reação de Esterificação. | 15 |
| Figura 2: Fórmula Química do Polietileno Tereftalato (PET). | 18 |
| Figura 3: Tipos de Cadeia de Polímeros: Linear, Ramificada e Reticulada..... | 18 |
| Figura 4: Evolução Anual do Consumo de PET no Brasil..... | 21 |
| Figura 5 - Reação de trans-esterificação para fabricação do PET..... | 21 |
| Figura 6 - Reação de poli-condensação para fabricação do PET..... | 22 |
| Figura 7: Rotas para Obtenção do PET. | 23 |
| Figura 8: Quantidade de PET reciclado no Brasil..... | 23 |
| Figura 9: Rotas para a Reciclagem do PET e sua Localização na Cadeia Produtiva. | 25 |
| Figura 10: Etapas da Reciclagem Mecânica de Plásticos..... | 26 |
| Figura 11: Reação de Hidrólise Neutra e Ácida do PET..... | 28 |
| Figura 12: Reação de Hidrólise Alcalina do PET | 29 |
| Figura 13: Reação de Metanólise do PET. | 29 |
| Figura 14: Reação de Glicólise do PET | 30 |
| Figura 15: Reação de Aminiólise do PET..... | 30 |
| Figura 16: Reação de Amoniólise do PET. | 31 |
| Figura 17: Fluxograma de Execução deste Projeto de Conclusão de Curso. | 35 |
| Figura 18 - Autoclave utilizada nos ensaios com ausência de agitação..... | 38 |
| Figura 19 - Frasco de teflon que foi utilizado nos ensaios com presença de agitação. | 38 |
| Figura 20 - Fluxograma de hierarquia dos critérios de decisão. | 42 |
| Figura 21 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em ausência de catalisador e de agitação. | 48 |
| Figura 22 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em ausência de catalisador e presença de agitação. | 49 |
| Figura 23 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em presença de catalisador e de agitação. | 50 |
| Figura 24 – PET não degradado com NaOH a 2,5 M e em presença de catalisador e de agitação..... | 50 |
| Figura 25 - TPA obtido no processo com NH ₄ OH em substituição ao NaOH. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 - Curva base de transmitância (%) pelo comprimento de onda (cm^{-1}) do PET. | 52 |
| Figura 27 - Curva base de transmitância (%) pelo comprimento de onda (cm^{-1}) do TPA. | 53 |
| Figura 28 - Curva FTIR obtida para o TPA do ensaio com NH_4OH | 53 |
| Figura 29 - Fluxograma do processo industrial para o processo de reciclagem de PET. | 55 |

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Subprodutos Obtidos de Acordo com Cada Tipo de Solvólise do PET....27

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do PET..... | 20 |
| Tabela 2 - Lista de ensaios realizados com suas respectivas situações analisadas. ... | 37 |
| Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos utilizados em cada ensaio de despolimerização do PET..... | 37 |
| Tabela 4 - Preço dos materiais utilizados nas metodologias de reciclagem comparadas. | 41 |
| Tabela 5 - Definição do contexto do problema para a escolha do método pela análise de multicritério. | 42 |
| Tabela 6 - Escala fundamental de Saaty..... | 43 |
| Tabela 7 - Matriz binária de comparação dos custos dos materiais. | 44 |
| Tabela 8 - Matriz binária de comparação do custo energético..... | 44 |
| Tabela 9 - Matriz binária de comparação dos riscos à saúde do trabalhador..... | 44 |
| Tabela 10 - Matriz binária de comparação dos riscos ao meio ambiente..... | 45 |
| Tabela 11 - Matriz normalizada para o critério de custo dos materiais. | 45 |
| Tabela 12 - Matriz normalizada para o critério de custo energético..... | 45 |
| Tabela 13 - Matriz normalizada para o critério de risco à saúde do trabalhador. | 45 |
| Tabela 14 - Matriz normalizada para o critério de risco ao meio ambiente..... | 45 |
| Tabela 15 – Média calculada do critério de custo dos materiais..... | 46 |
| Tabela 16 - Média calculada do critério de custo energético..... | 46 |
| Tabela 17 - Média calculada do critério de risco à saúde do trabalhador. | 46 |
| Tabela 18 - Média calculada do critério de risco ao meio ambiente..... | 46 |
| Tabela 19 - Matriz de prioridades. | 47 |
| Tabela 20 - Matriz quadrada de comparação entre critérios. | 47 |
| Tabela 21 - Matriz normalizada de comparação entre critérios e a respectiva média de cada critério. | 47 |
| Tabela 22 - Eficiências e taxas de degradação obtidas em cada ensaio..... | 48 |
| Tabela 23 – Multiplicação da matriz de prioridades pelas médias da comparação entre critérios..... | 56 |
| Tabela 24 - Resultado da multiplicação apresentada na Tabela 23..... | 56 |
| Tabela 25 – Cálculo da totalização das entradas..... | 57 |
| Tabela 26 - Cálculo do autovetor necessário para o cálculo do autovalor máximo... | 57 |
| Tabela 27 - Coeficientes de índice aleatório de acordo com as dimensões do autovetor. | 58 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET

AHP - Processo de Hierarquia Analítica

BHET - Tereftalato de Bis-Hidroxietila

EG - Etilenoglicol

FDA - Food And Drug Administration

FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PET - Polietileno Tereftalato

SDS - Dodecil Sulfato de Sódio

Sisnama - Sistema Nacional do Meio Ambiente

SNVS - Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

Suasa - Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária

TPA - Ácido Tereftálico

SUMÁRIO

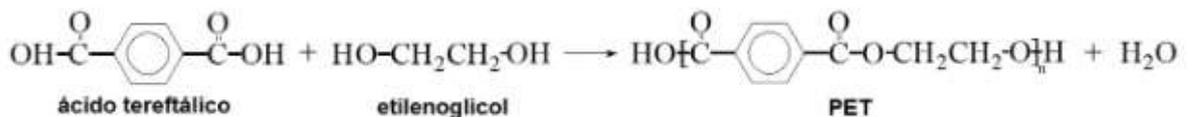
| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 17 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1 | POLÍMEROS..... | 18 |
| 3.1.1 | O PET | 19 |
| 3.1.2 | Legislação Aplicada ao Uso de PET Reciclado | 24 |
| 3.2 | MÉTODOS DE RECICLAGEM..... | 25 |
| 3.2.1 | Reciclagem Física (Mecânica)..... | 25 |
| 3.2.2 | Reciclagem Química | 27 |
| 3.2.2.1 | <i>Hidrólise em Meio Ácido</i> | 27 |
| 3.2.2.2 | <i>Hidrólise em Meio Neutro</i> | 28 |
| 3.2.2.3 | <i>Hidrólise em Meio Alcalino.....</i> | 28 |
| 3.2.2.4 | <i>Metanólise.....</i> | 29 |
| 3.2.2.5 | <i>Glicólise.....</i> | 29 |
| 3.2.2.6 | <i>Aminólise</i> | 30 |
| 3.2.2.7 | <i>Amoniólise</i> | 30 |
| 3.2.2.8 | <i>Pirólise.....</i> | 31 |
| 3.3 | APLICAÇÃO INDUSTRIAL DO PET RECICLADO..... | 31 |
| 3.4 | PROCESSO DE HIERARQUIA ANALÍTICA (AHP) | 32 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 34 |
| 4.1 | RECICLAGEM DO PET | 36 |
| 4.1.1 | Materiais..... | 36 |
| 4.1.2 | Procedimento em Escala Laboratorial | 36 |
| 4.2 | ANALISE MULTICRITÉRIO | 40 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 4.2.1 | Definição do Problema | 40 |
| 4.2.2 | Construção da Estrutura de Decisão Hierárquica em Três Níveis | 42 |
| 4.2.3 | Construção das Matrizes de Preferência para Cada Processo de Reciclagem | 42 |
| 4.2.4 | Normalização das Matrizes..... | 45 |
| 4.2.5 | Obtenção da Média para Cada Processo de Reciclagem | 46 |
| 4.2.6 | Construção da Matriz de Prioridade dos Processos de Reciclagem | 46 |
| 4.2.7 | Construção da Matriz de Comparação de Critérios | 47 |
| 5 | RESULTADOS | 48 |
| 5.1 | RECICLAGEM DO PET | 48 |
| 5.1.1 | Layout de Reciclagem..... | 48 |
| 5.1.2 | Caracterização FTIR do TPA Obtido..... | 51 |
| 5.2 | CONCEPÇÃO DO LAYOUT DE OPERAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL . | 54 |
| 5.3 | ANÁLISE MULTICRITÉRIO – DETERMINAÇÃO DO PROCESSO MAIS INDUSTRIALMENTE VIÁVEL..... | 56 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 58 |
| | REFERÊNCIAS..... | 59 |

1 INTRODUÇÃO

Em 1930, Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro poliéster linear, a partir de monômeros a base de glicol e ácido dicarboxílico hexadecametileno, dando origem a primeira fibra sintética confeccionada. Contudo, a qualidade do produto final foi comprometida por conta de suas propriedades físicas como a baixa temperatura de fusão e sua baixa estabilidade hidrolítica (Mark, 2014). Já em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o polietileno tereftalato (PET), com propriedades físico-químicas muito superiores às encontradas no primeiro. Este apresenta alta temperatura de fusão ($\approx 265\text{ }^{\circ}\text{C}$) e alta estabilidade hidrolítica devido a presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal. A Figura 1 apresenta a reação de polimerização do PET via esterificação, formada pela junção de ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG), e sua estrutura química final (Mark, 2014).

Figura 1: Reação de Polimerização do PET a Partir da Reação de Esterificação.



Fonte: Rosamarinho, 2009.

As boas propriedades físico-químicas deste polímero fizeram com que seu uso em escala industrial tenha ganhado cada vez mais espaço, tornando atualmente o PET um dos plásticos mais produzidos no mundo, sendo que em 2015 apenas no Brasil mais de 800 mil toneladas deste plástico foram consumidas. (ABIPET, 2015). Este polímero é aplicado em diversos segmentos industriais, nas proporções de: fibras têxteis (67 %), embalagens processadas por injeção-sopro (24 %), filmes biorientados (5 %) e polímeros de engenharia (4 %) (Macdonald, 2002). O PET, porém, não é biodegradado com facilidade, e seu uso crescente em escala global tem provocado grandes problemas. Com o crescimento das políticas ambientais propostas nos últimos anos faz-se necessário buscar maneiras mais eficientes de gerenciar esta problemática. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define a reciclagem como:

Processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições, e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sisnama e, se couber, do SNVS e do Suasa. (Brasil, 2010).

Por conta de sua baixa densidade e elevado volume, quando direcionado à aterros sanitários o PET tende a diminuir consideravelmente a vida útil dos mesmos, representando até 30 % do volume de resíduos sólidos urbanos (RSU) dispostos diariamente (Williams, 2005). A reciclagem por via química deste material visa a obtenção de monômeros e oligômeros presentes na cadeia química, e que podem ser reaplicados novamente no processo industrial para a formação de novos materiais. O mercado no Brasil é bem segmentado e bastante atrativo, pois segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET:

A produção brasileira de PET em 2015 foi de 540 mil toneladas, sendo 51 % recicladas. Esta é uma média superior aos EUA e semelhante aos países europeus, onde a reciclagem é mais profissionalizada. Os principais consumidores de PET reciclado no Brasil são as indústrias de resinas insaturadas e alquídicas com 28,6 %, a indústria têxtil com 25,7 %, e embalagens com 25,7 %. Na indústria têxtil o PET é utilizado na fabricação de roupas, travesseiros, mantas, edredons, bichos de pelúcia, carpetes, tapetes e materiais esportivos. Das resinas são produzidas vassouras, cordas de varal, caixas d'água, piscinas, torneiras, tubos e conexões, pias, bancadas e fitas adesivas. A indústria automobilística também utiliza estas resinas na fabricação de revestimentos, para-choques, elementos aerodinâmicos, bancos em transportes coletivos, carenagens, além da sinalização viária de rodovias e ferrovias, como placas luminosos e indicadores de direção. Os telefones celulares e outros produtos eletrônicos também possuem PET reciclado em suas estruturas. (ABIPET, 2016).

Diversos estudos sobre a reciclagem química do PET já foram realizados e constam na literatura. Este trabalho busca reciclar o PET em meio alcalino, a fim de obter o monômero TPA. A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida durante o intercâmbio do autor pelo programa CAPES/BRAFITEC no ano de 2018, na empresa francesa Extracthive, em vínculo com a Ecole Supérieure des Mines d'Alès. A empresa recebeu uma proposta de um cliente para desenvolver um método de reciclagem que funcionasse dentro das limitações de temperatura e pressão que a licença de operação do cliente permitisse. O presente trabalho foi complementado com a definição de método mais favorável a ser elevado à escala industrial, por meio de uma análise de multicritério que leva em conta os custos de operação e os riscos de operação, segurança e meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho é avaliar um método eficiente para a reciclagem química do PET, em meio alcalino, e que seja industrialmente viável de acordo com análise de multicritério.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

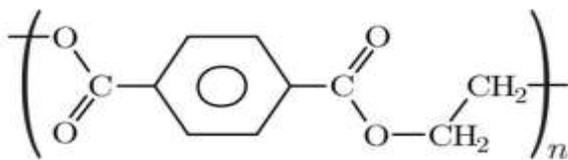
- Avaliar os parâmetros físico-químicos ótimos para o processo de reciclagem, em escala laboratorial;
- Estabelecer um layout para o processo a ser elevado a escala industrial;
- Escolher a melhor metodologia ensaiada para ser elevada à escala industrial, por meio de um método de análise de multicritério;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição, nomeadas de *meros*, ligadas por ligações covalentes. A matéria prima de um polímero é denominada de *monômero*, que significa uma molécula por unidade de repetição. A Figura 2 apresenta o exemplo do PET, onde a molécula que está entre parênteses é seu monômero, enquanto o n indica o número de repetições deste para formar o polímero (Brandrup, 2003).

Figura 2: Fórmula Química do Polietileno Tereftalato (PET).



Fonte: Brandrup, 2003.

Os polímeros existem formados em diferentes estruturas, que garantem diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas aos materiais, de acordo com o *Polymer Handbook* e ilustradas na Figura 3:

Figura 3: Tipos de Cadeia de Polímeros: Linear, Ramificada e Reticulada.



Fonte: Mark, 2014.

- Cadeias Lineares: cadeia polimérica é constituída apenas por uma cadeia principal;
- Cadeias Ramificadas: cadeia polimérica apresenta prolongamentos que ramificam da cadeia principal;
- Cadeias com Ligações Cruzadas: também conhecidas como cadeias reticuladas, é observada quando cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidas por ligações covalentes.

Os polímeros ainda podem ser classificados de acordo com as propriedades de seus monômeros (estrutura química, número médio de *meros* por cadeia, tipo de ligação covalente), sendo divididos em três grandes grupos (Mark, 2014):

- Plásticos: é um material polimérico que apresenta estado sólido em temperatura de utilização e podem ser divididos em: **i) termoplásticos** – com cadeia polimérica linear ou pouco ramificadas e que sob aumento de temperatura podem amolecer ou se liquefazer, possibilitando nova moldagem no material; e **ii) termorrígidos**: possuem estrutura reticulada, portanto o aumento de temperatura não é suficiente para fundir o polímero e permitir sua reciclagem.
- Elastômeros: substâncias cuja cadeia polimérica apresenta baixa densidade de ligações cruzadas e por isso conseguem deformar, diante de uma tensão, em até duas vezes o comprimento inicial e são capazes de retornar ao tamanho original quando a tensão é retirada.
- Fibras: são termoplásticos orientados pelo eixo principal da fibra, conferindo um acréscimo à resistência mecânica dos materiais.

3.1.1 O PET

O PET é mundialmente conhecido e largamente utilizado e presente na vida da população. As garrafas PET, por exemplo, são uma opção barata, leve e altamente resistente mecânica e termicamente, conferindo um conjunto de fatores que possibilitaram sua utilização em larga escala no mundo todo. Este é um polímero termoplástico, e por conta da orientação de sua cadeia principal pode ser considerado também uma fibra, da família dos poliésteres. Foi sintetizado pela primeira vez em 1946 pelos ingleses Whinfield e Dickson.

A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas e mecânicas do PET, importantes para entender os motivos pelos quais o PET é um material versátil e eficiente em diversas aplicações (Andrade, 2016).

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do PET.

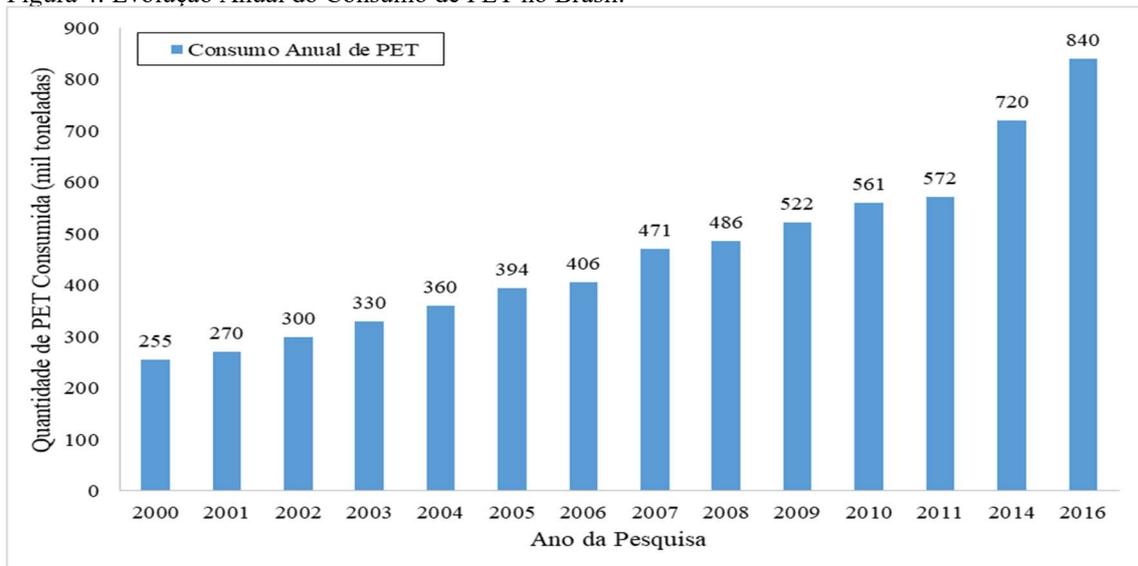
| Propriedade | Valor | Unidade |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|
| Peso Molecular do Monômero | 192 | g/mol |
| Peso Molecular do Polímero | 30.000 – 80.000 | g/mol |
| Densidade | 1,41 | g/cm ³ |
| Temperatura de Transição Vítre | 69 – 115 | °C |
| Temperatura de Fusão | 265 | ° C |
| Calor de Fusão | 166 | J/g |
| Resistência à Ruptura | 50 | Mpa |
| Resistência à Tração | 1700 | Mpa |
| Força de Impacto | 90 | J/m |

Fonte: Autor, 2019. Adaptado de Awaja et al, 2005.

Por conta da crise na indústria têxtil durante a segunda guerra mundial, o PET passou a ser utilizado nesta indústria, substituindo outras fibras que eram comumente usadas. Ainda, outras indústrias perceberam os muitos benefícios deste material e passaram a adotá-lo em seus processos produtivos, como a indústria de pneus em 1962 (ABIPET, 2015). A praticidade e qualidade do PET, embora tragam inúmeros benefícios para a sociedade, também foram responsáveis por grandes problemas de ordem ambiental.

A falta de um gerenciamento correto e a facilidade de acesso a este material por parte da população desencadearam um aumento significativo na geração de RSU. A Figura 4 apresenta a evolução estimada da quantidade de PET consumida no Brasil entre 2000 e 2016. Nota-se que em 16 anos o consumo aumentou em mais de 300 %. O consumo *per capita* de PET no ano de 2016 foi, portanto, de 4,20 kg.

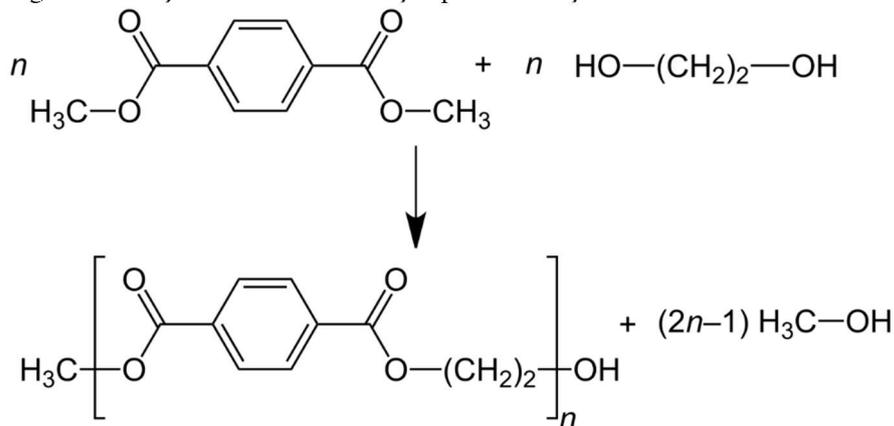
Figura 4: Evolução Anual do Consumo de PET no Brasil.



Fonte: ABIPET, 2016.

O processo de fabricação do PET virgem pode acontecer por meio de duas reações iniciais distintas. A primeira reação é a esterificação (Figura 1), onde o TPA reage com o EG em temperaturas entre 240 °C e 260 °C e pressões entre 300 kPa e 500 kPa. A segunda é a reação de trans-esterificação (Figura 5) onde o dimetiltereftalato (DMT) reage com o EG entre 140 °C e 200 °C a 100 kPa de pressão. O subproduto de ambas as reações é o bis-hidroxietila (BHET). A reação de polimerização é antecedida por uma fase de pré-polimerização. Nesta fase, o BHET é polimerizado a um grau de polimerização de 30, entre 250 °C e 280 °C e pressão entre 2 kPa e 3 kPa.

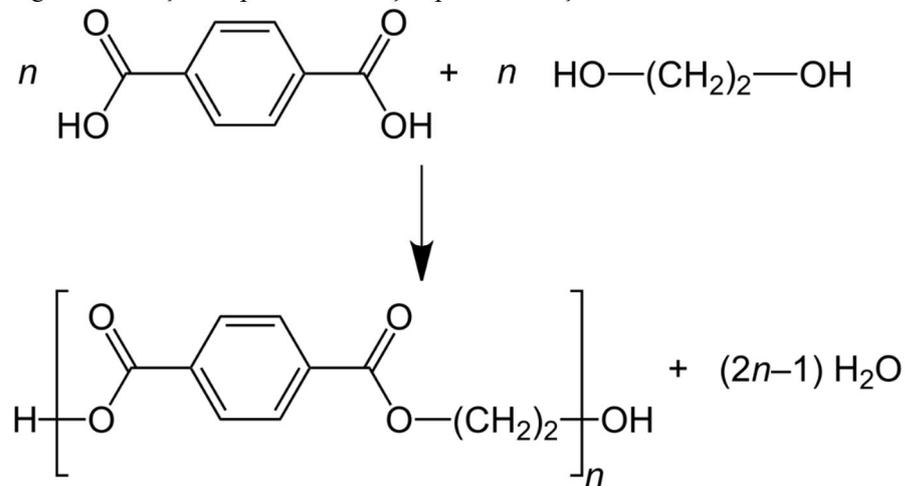
Figura 5 - Reação de trans-esterificação para fabricação do PET.



Fonte: Chadwick, 1988.

Em seguida ocorre o processo de poli-condensação onde o grau de polimerização será elevado a 100, a temperaturas entre 280 °C e 290 °C e pressões entre 50 Pa e 100 Pa. Nesta etapa do processo, o PET pode ser aplicado em situações que não exijam alto peso molecular, como para fazer fibras de tecidos. Quando um peso molecular maior é exigido, é necessário realizar a polimerização em estado sólido, onde um PET com grau de polimerização de 150 é obtido. As temperaturas nessa etapa variam entre 200 °C e 240 °C e pressão de 100 kPa, e o tempo de reação varia entre 5 h e 25 h (Awaja et al, 2005).

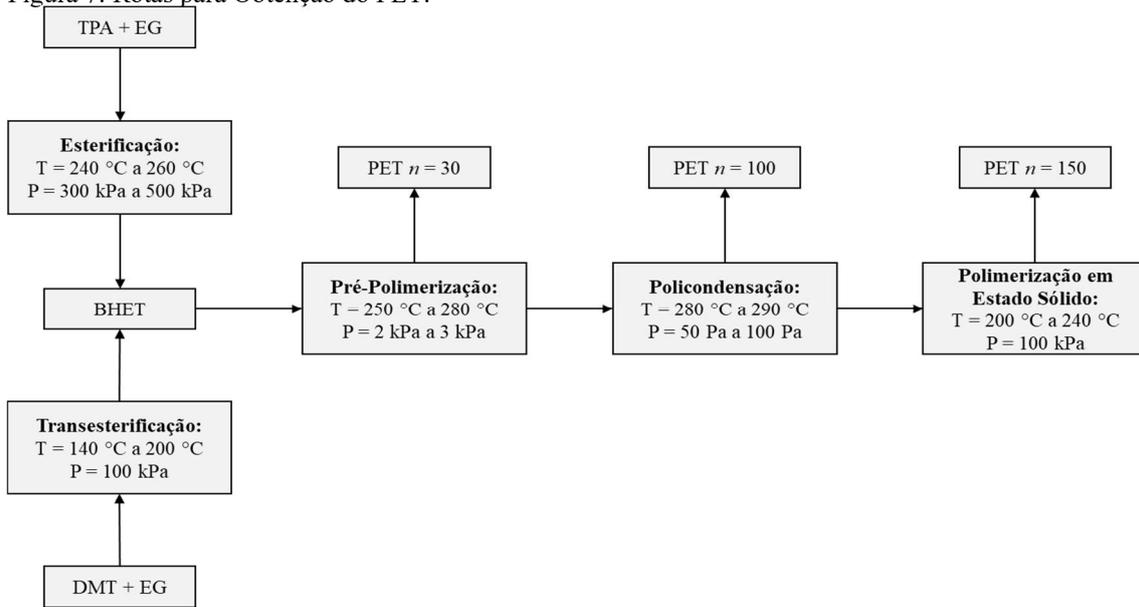
Figura 6 - Reação de poli-condensação para fabricação do PET.



Fonte Chadwick, 1988.

A Figura 7 ilustra um fluxograma das duas rotas para obtenção do PET descritas acima.

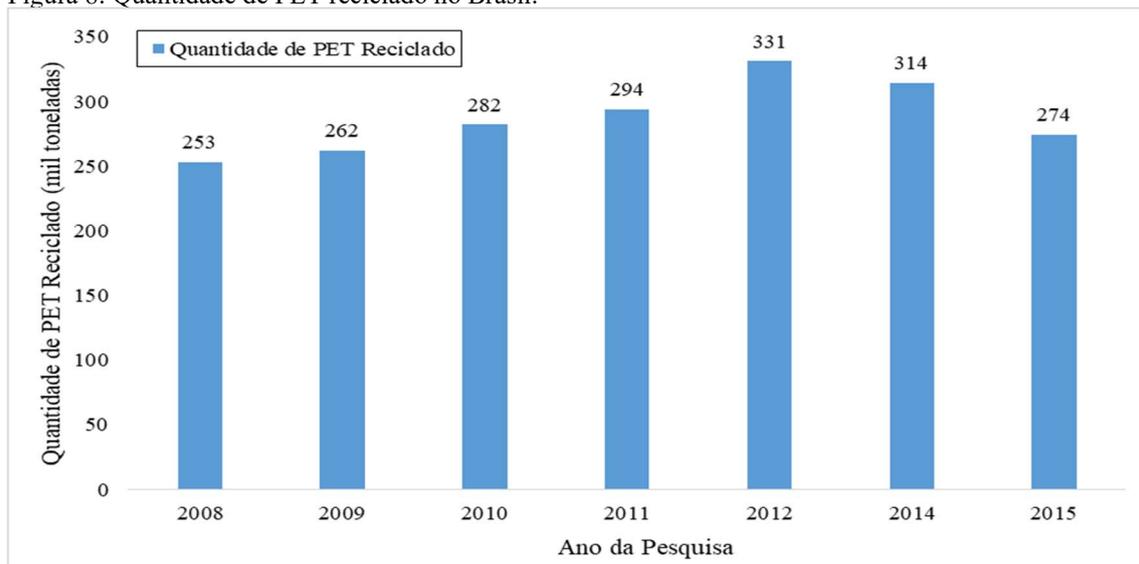
Figura 7: Rotas para Obtenção do PET.



Fonte: Autor, 2019.

A reciclagem deste material então, não traz benefícios apenas ao meio ambiente, mas também à economia. A vida útil dos aterros sanitários aumenta, criam-se empregos e renda e diminui-se o custo de produção e a necessidade de extração de novas matérias primas para sua fabricação. De todo o modo, observa-se uma estagnação na quantidade de PET reciclado no país desde 2008 conforme Figura 8, enquanto seu consumo continua crescente (Figura 7).

Figura 8: Quantidade de PET reciclado no Brasil.



Fonte: ABIPET, 2016.

3.1.2 Legislação Aplicada ao Uso de PET Reciclado

Interesses econômicos e sociais têm incentivado os fabricantes de embalagens de PET no uso de materiais reciclados, principalmente na indústria alimentícia. Reduções nos custos de processos aliados a um aumento dos custos de produção de resinas virgens por conta do aumento do custo do petróleo, bem como a pressão da sociedade e de órgãos legislativos tem beneficiado o surgimento e aplicação destes processos (Romão, 2009). No Brasil, a partir da publicação da portaria nº 987 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde em dezembro de 1998, tornou-se possível o uso de resina pós consumo em embalagens multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas.

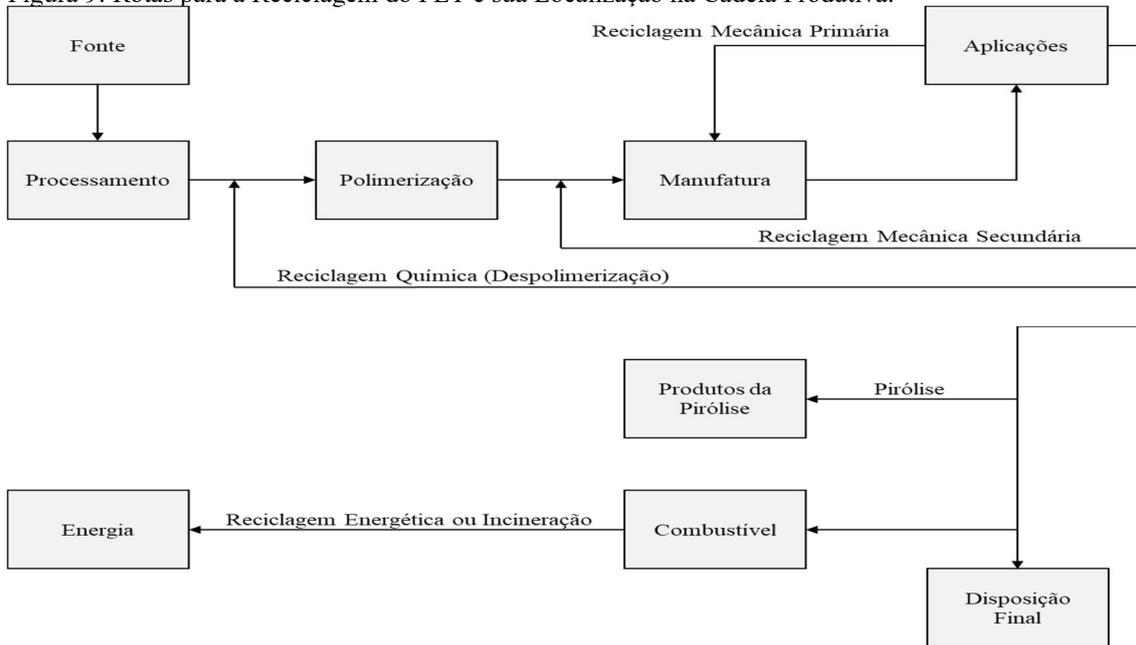
Entretanto, discute-se ainda a segurança no uso do PET reciclado em embalagens de alimentos, bebidas e fármacos por conta da possibilidade de contaminação dos produtos. Deste modo, pode-se fabricar embalagens “sanduíche” com uma camada intermediária de PET reciclado coberta por duas camadas de PET virgem. Em 26 de março de 2008 foi publicada uma nova resolução, a RDC N° 20/2008 a respeito da utilização de PET pós-consumo reciclado, destinado a entrar em contato com alimentos. O objetivo foi estabelecer requisitos gerais e critérios de avaliação visando consolidar a utilização de embalagens PET com graus de composição contendo PET reciclado. Além do Brasil, os países membros do MERCOSUL, os EUA, a Europa e a Austrália permitem a utilização de PET reciclado.

Entretanto, alguns problemas são apontados pelas fabricantes, como a falta de homogeneidade na cor do material reciclado, portanto as embalagens tem sido fabricadas com até 10 % de sua massa composta por PET reciclado com o intuito de não influenciar este parâmetro (Romão, 2009). A FDA (*Food and Drug Administration/US*) estabeleceu níveis de tolerância para contaminantes presentes em diversos de tipos de plásticos reciclados, visando assegurar que esses contaminantes não induzam efeitos tóxicos aos consumidores. A concentração máxima permitida de contaminantes no PET reciclado é então de 220 µg/kg, com limite de migração específica de contaminantes de 10 µg/kg.

3.2 MÉTODOS DE RECICLAGEM

Diversos métodos de reciclagem já foram estudados e estão disponíveis para aplicação atualmente. Entretanto, muitos deles possuem deficiências ou impeditivos para aplicação em larga escala. Estes métodos podem ser executados por via física, via química ou com fins de aproveitamento energético. A Figura 9 apresenta um fluxograma das rotas mais comuns de reciclagem do PET, bem como a localização de cada uma delas na cadeia produtiva do material.

Figura 9: Rotas para a Reciclagem do PET e sua Localização na Cadeia Produtiva.



Fonte: Autor, 2020. Adaptado de Ignatyev, 2014.

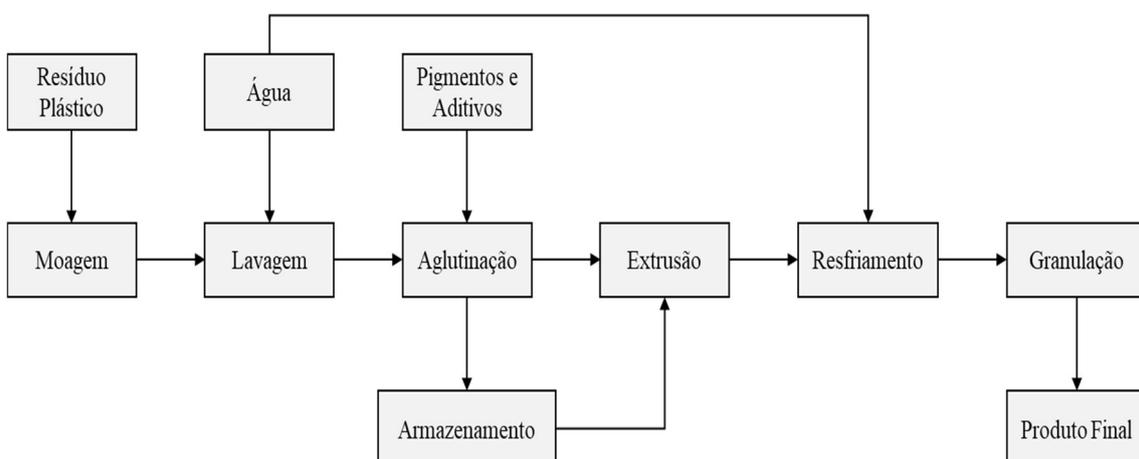
3.2.1 Reciclagem Física (Mecânica)

A reciclagem por vias físicas (mecânicas) do PET pode ser subdividida em duas categorias: reciclagem mecânica primária e reciclagem mecânica secundária. A reciclagem primária é o reuso direto de PET não contaminado descartado ainda durante o processo produtivo, em sua maioria é realizado diretamente na indústria de manufatura. Também pode ser denominado de reciclagem *closed-loop* (Ignatyev, 2014). Antes da reintegração do PET ao processo produtivo, é necessário normalmente esmerilhá-lo, ou seja, triturá-lo, esmagá-lo ou moê-lo. Estes processos tornam o material mais homogêneo e facilmente fundível com aditivos ou outros polímeros para posterior processamento.

O material reciclado pode receber novas formas após fusão, normalmente realizadas por moldagem por injeção, extrusão, moldagem rotacional e prensagem à quente. Este processo possui inúmeros benefícios, como a inexistência de impurezas no produto reciclado, suas características físico-químicas e mecânicas permanecem inalteradas e a matéria prima é reintroduzida rapidamente no processo de reciclagem. Entretanto, este método só se aplica aos materiais ainda na indústria, sem contaminação externa, portanto apenas uma pequena fração de todo o PET gerado pode passar por esse procedimento. A reciclagem secundária consiste na diminuição do peso molecular do polímero devido às cisões de cadeia, que ocorrem na presença de água ou vestígios de ácido, procedimento que pode igualmente reduzir suas propriedades mecânicas.

As propriedades podem ser neutralizadas por meio de processos de secagem intensiva, aplicação de desgasificação a vácuo e uso de aditivos estabilizadores. O segundo método se difere do primeiro pois prevê a purificação e separação dos polímeros. A reciclagem mecânica secundária envolve diversos procedimentos para purificação do material, demandando um alto custo financeiro e energético. Normalmente a primeira etapa deste tipo de reciclagem é o corte do material em pedaços menores, como pellets, flocos ou mesmo pó (Ignatyev, 2014). A Figura 10 apresenta um fluxograma do processo mecânico de reciclagem.

Figura 10: Etapas da Reciclagem Mecânica de Plásticos



Fonte: Autor, 2020. Adaptado de Aznar, 2006.

3.2.2 Reciclagem Química

Diferentemente da reciclagem mecânica, a reciclagem química envolve transformação na cadeia do polímero. Este é degradado em monômeros ou oligômeros, ou aleatoriamente quebrados em cadeias poliméricas menores, com a associação da geração de produtos gasosos. A reciclagem química pode ser executada por dois métodos: pirólise ou solvólise. A solvólise ainda pode ser dividida em diferentes tipos de acordo com o solvente utilizado e sua natureza, bem como o tipo de reação que acontece: hidrólise ácida, alcalina ou neutra; glicólise; aminiólise; amoniólise; e metanólise. Os monômeros obtidos nestes processos são destilados e secos, e usados para a manufatura de novos polímeros (Ignatyev, 2014). Ainda, de acordo com o tipo de reciclagem, diferentes subprodutos podem ser obtidos, conforme Quadro 1.

Quadro 1: Subprodutos Obtidos de Acordo com Cada Tipo de Solvólise do PET

| Método de Reciclagem Química | Monômeros Obtidos |
|--|---------------------------|
| Glicólise | BHET + Oligômero |
| Metanólise | DMT + EG |
| Hidrólise (Ácida, Alcalina ou Neutra) | TPA + EG |
| Aminiólise/Amoniólise | Na ₂ -TPA + EG |

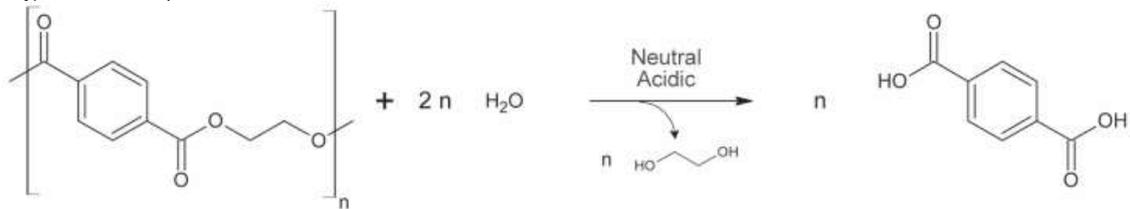
Elaboração: Autor, 2019.

3.2.2.1 Hidrólise em Meio Ácido

Normalmente é realizada com ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), entretanto outros ácidos minerais como o nítrico ou fosfórico têm sido testados. Para evitar elevadas pressões e temperaturas, diversos autores testaram a despolimerização com ácido sulfúrico em concentração na ordem de 14,5 M. Entretanto, este processo torna-se muito custoso devido à necessidade de reciclar grandes quantidades de H₂SO₄, e a necessidade de purificação do EG resultante, que está misturado ao ácido sulfúrico. Para esta elevada concentração de H₂SO₄, em torno de 5 h de duração a temperaturas de 85 °C a 90 °C foi obtido aproximadamente 90 % de rendimento na obtenção de TPA puro (Vijaykumar et al, 2010). Conforme diminuída a concentração do ácido sulfúrico, maior a necessidade de tempo e de temperatura para obter rendimentos parecidos. Utilizando um H₂SO₄ com 10 M de concentração, o mesmo rendimento que os ensaios anteriores foi obtido em 5 h, porém com temperatura de 150 °C (Yoshioka et al, 1994). Os maiores limitantes deste tipo de reciclagem são a recuperação final do EG, que está

misturada à um ácido em alta concentração, ou a elevada necessidade energética caso use ácidos em concentrações mais baixas. A Figura 11 apresenta a estrutura dessa reação.

Figura 11: Reação de Hidrólise Neutra e Ácida do PET.



Fonte: Geyer et al, 2016.

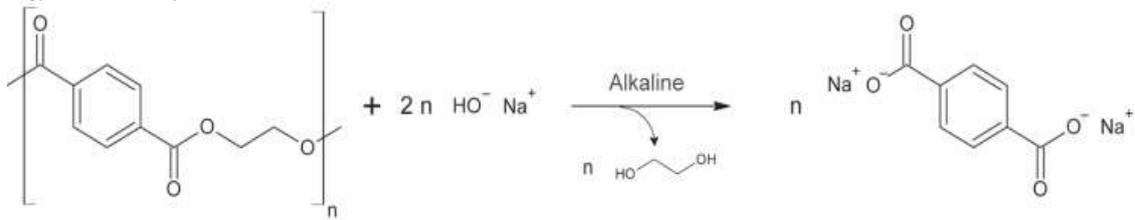
3.2.2.2 Hidrólise em Meio Neutro

Normalmente é realizada com água em estado supercrítico. O processo normalmente ocorre a temperaturas entre 200 °C e 400 °C, entre 1 MPa e 4 MPa de pressão. Mesmo acontecendo com um solvente neutro, a reação atinge picos de pH entre 3,5 e 4,0, sendo este fenômeno causado pela formação de TPA monoglicol éster durante a reação. (Michalski, 1993). Os principais limitantes deste processo são a dificuldade em se obter água em estados crítico e supercrítico, bem como as elevadas temperaturas e pressões necessárias para o bom rendimento do método. A Figura 11 ilustra a reação de hidrólise neutra (Mark, 2014).

3.2.2.3 Hidrólise em Meio Alcalino

A hidrólise alcalina é normalmente realizada com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), em concentrações entre 4 wt.% e 20 wt.%. Os processos encontrados apresentam tempos de reação variando entre 3 h e 5 h, com temperaturas entre 210 °C e 250 °C, a pressões entre 1,4 MPa e 2 MPa. Em meio básico, o subproduto final da reação tende a ser um TPA com 99 % de pureza. Quando em meio básico, o ácido tereftálico é solúvel, portanto, neste processo é preciso prever a acidificação do meio para a obtenção do sal de TPA. A Figura 12 ilustra a reação de hidrólise alcalina (Mark, 2014).

Figura 12: Reação de Hidrólise Alcalina do PET

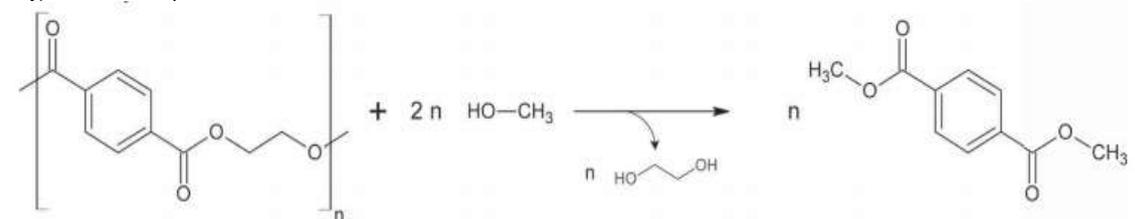


Fonte: Geyer et al, 2016.

3.2.2.4 Metanólise

Este processo consiste na degradação do PET em metanol, a elevadas temperaturas e pressões. Os principais subprodutos desta reação são o DMT e o EG. O rendimento na obtenção de DMT, entretanto, atinge no máximo 90 % através deste método. As temperaturas neste processo estão no intervalo entre 300 °C e 310 °C, com pressões necessárias de até 11 MPa, fatores limitantes quando comparados a outros processos. A Figura 13 apresenta a reação de metanólise do PET (Chandra et al, 2004).

Figura 13: Reação de Metanólise do PET.



Fonte: Geyer et al, 2016.

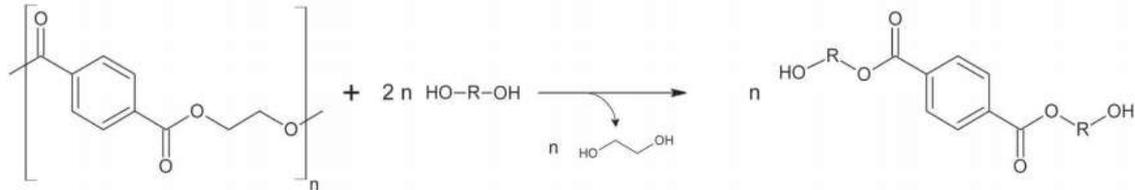
3.2.2.5 Glicólise

Outro importante método de reciclagem por solvólise, e largamente utilizado em escala comercial. A reação de glicólise degrada as moléculas do PET pela ação do glicol, na presença de uma catálise de trans-esterificação, principalmente acetatos de metal, os quais quebram as ligações de éster e substituem por terminais hidroxila.

Frequentemente são utilizados o etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol e dipropileno glicol. A Figura 14 apresenta a estrutura da reação. O processo de glicólise ocorre em um intervalo grande de temperaturas, entre 180 °C e 250 °C, em tempos de reação igualmente espaçados, entre 30 min e 8 h, para a obtenção de 99 % de eficiência. Normalmente,

0,5 wt.% de catalisador é acrescentado, sendo o mais usado o acetato de zinco (Vijaykumar et al, 2010).

Figura 14: Reação de Glicólise do PET

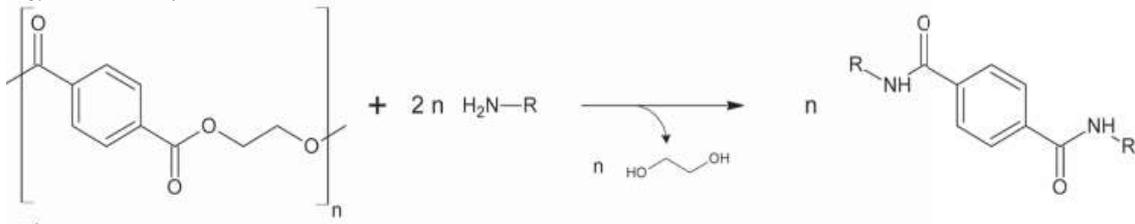


Fonte: Geyer et al, 2016.

3.2.2.6 Aminiólise

A aminiólise recicla quimicamente o PET com soluções de aminas primárias, como a metilamida, etilamida, etanolamida, entre outros, em fase líquida, resultando em diamidas de TPA e EG, conforme reação ilustrada na Figura 15. Não é usado em escala industrial por conta do custo das matérias primas, entretanto pode ser carregada a baixas temperaturas, quando comparada a outros métodos, sendo eficiente em um intervalo entre 45 °C e 190 °C. Os tempos de reação reportados na literatura variam entre 1 h e 24 h, variando conforme a amina utilizada (Gupta et al, 2019).

Figura 15: Reação de Aminiólise do PET.



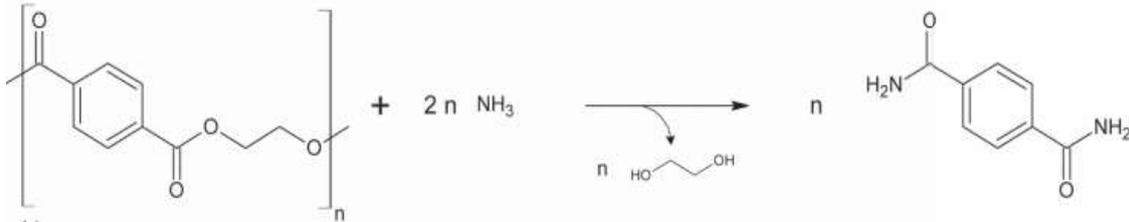
Fonte: Geyer et al, 2016.

3.2.2.7 Amoniólise

A amoniólise é o método de reciclagem química menos explorado na literatura. O processo de despolimerização do PET é efetuado pela ação da amônia (NH₃). Os processos testados ocorreram sob agitação magnética e baixas temperaturas (alta volatilidade do solvente). Há experimentos nos quais o PET foi introduzido em solução de amônia e ficou apenas imerso durante diversos dias, comprovando que a amônia em temperatura ambiente é eficiente na

degradação deste material, embora com resultados pouco expressivos nestas condições. Em 25 dias, apenas 38 % do PET foi degradado usando essa metodologia (Gupta et al, 2019). A reação de despolimerização causada pela amônia é ilustrada na Figura 16.

Figura 16: Reação de Amoniólise do PET.



Fonte: Geyer et al, 2016.

3.2.2.8 Pirólise

A pirólise, também conhecida como quebra térmica de polímeros em atmosfera inerte, é um tipo de tratamento dado aos resíduos plásticos que consiste na indução de uma temperatura controlada sem catalisadores. Permite a obtenção de diferentes tipos de subprodutos, como as moléculas constituintes do material, gases combustíveis e energia. O gás produzido nesse processo, resultante da queima dos hidrocarbonetos presentes no PET, tem um elevado poder calorífico, entre 22 MJ/m³ e 30 MJ/m³. Os subprodutos desta reação possuem grande interesse comercial, pois podem ser reaplicados no processo produtivo da indústria petroquímica ou mesmo como fonte de energia elétrica ou térmica. Entretanto, o processo ocorre a elevadas temperaturas, chegando à necessidade de até 1200 °C para a melhor eficiência de degradação do PET (Al-Salem et al, 2006).

3.3 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DO PET RECICLADO

Diversas são as aplicações industriais de PET reciclado. Além da recolocação ainda no processo produtivo primário, no caso da reciclagem mecânica, os subprodutos da reciclagem química possuem um bom valor agregado e podem ser reaplicados em novos processos de polimerização. A indústria do poliuretano, por exemplo, utiliza oligômeros resultantes da reação de glicólise do PET, reagindo-os com diácidos alifáticos para formar polióis de poliéster, matéria-prima para este tipo de indústria. Também, são aplicados na indústria de poliésteres

insaturados, como em fibras reforçadas com resinas, substituindo os materiais convencionais de engenharia estrutural, como madeira e aço (Jankauskaitė et al, 2008).

Outras aplicações interessantes estão na formação de acrilato e metacrilato, na qual os subprodutos da glicólise do PET são submetidos a radiações UV e formam estes compostos de alto valor agregado (Jankauskaitė et al, 2008). A indústria têxtil, por sua vez, é uma das mais interessadas nos subprodutos da reciclagem de PET na fabricação de seus tecidos poliéster. Fabricantes de tapetes, recheios de travesseiros, roupas de cama, casacos e roupas em geral podem fazer uso de resina PET 100 % reciclada sem prejudicar sua produção. Uma das principais limitações no uso de PET reciclado é a probabilidade de contaminação do material durante o processo de reciclagem, portanto as legislações vigentes são muito rígidas e a utilização de subprodutos de despolimerização deste material não são amplamente utilizados na indústria de embalagens de alimentos (Eureka Project EU).

3.4 PROCESSO DE HIERARQUIA ANALÍTICA (AHP)

O método AHP - Processo de Hierarquia Analítica (Analytic Hierarchy Process) é um procedimento utilizado para a organização e análise de tomadas de decisão complexas, utilizando critérios quantitativos e qualitativos. A metodologia foi desenvolvida nos anos 1970 por Thomas L. Saaty e contém três principais partes: o objetivo principal, ou o problema que se tenta resolver; alternativas a serem escolhidas para resolver o problema; e critérios que influenciam na tomada de decisão para a escolha da melhor alternativa. O método AHP fornece uma estrutura racional para a tomada de decisão, quantificando os critérios e as soluções disponíveis e relacionando todos os elementos em uma visão global e sistêmica do processo.

A ideia central da teoria da análise hierárquica introduzida por Saaty é uma redução do estudo de sistemas complexos a uma sequência de comparação binária. A teoria reflete o método natural de funcionamento da mente humana, ou seja, diante de um grande número de elementos a mente os agrega em grupos seguindo prioridades comuns. O cérebro repete este processo e agrupa novamente os elementos em outro nível mais elevado em função das propriedades comuns existentes nos grupos de nível imediatamente abaixo. O ápice deste processo cerebral resulta no objetivo do processo decisório, formando assim uma hierarquia por níveis estratificados.

Para analisar os elementos dessa hierarquia, a questão definida por Saaty baseia-se em com qual peso os fatores individuais dos níveis mais baixos desta hierarquia influenciam seu fator máximo. Se esta influência não for uniforme em relação aos fatores, encontram-se as prioridades que são os pesos relativos desenvolvidos para destacar as diferenças entre os critérios. O benefício deste método é que, como os valores dos julgamentos das comparações paritárias são baseados em experiência, intuição e em dados físicos, o AHP pode lidar com aspectos qualitativos e quantitativos de um problema de decisão.

O método AHP divide o problema geral em avaliações de menor importância, enquanto mantém, simultaneamente, a participação desses problemas menores na decisão global. Ao afrontar um problema complexo, é mais fácil dividi-lo em outros menores, assim, quando solucionados individualmente e depois somados, estes representam a decisão do problema inicial. Sob essa lógica hierárquica, convém introduzir a definição, as características e a importância da hierarquia na metodologia

Um julgamento ou comparação é a representação numérica de uma relação entre dois elementos que possuem o mesmo “pai”. O grupo de todos esses julgamentos pode ser representado numa matriz quadrada, na qual os elementos são comparados com eles mesmos. Cada julgamento representa a dominância de um elemento da coluna à esquerda sobre um elemento na linha do topo (Saaty, 1994). O julgamento reflete as respostas de duas perguntas: qual dos dois elementos é mais importante com respeito a um critério de nível superior, e com que intensidade.

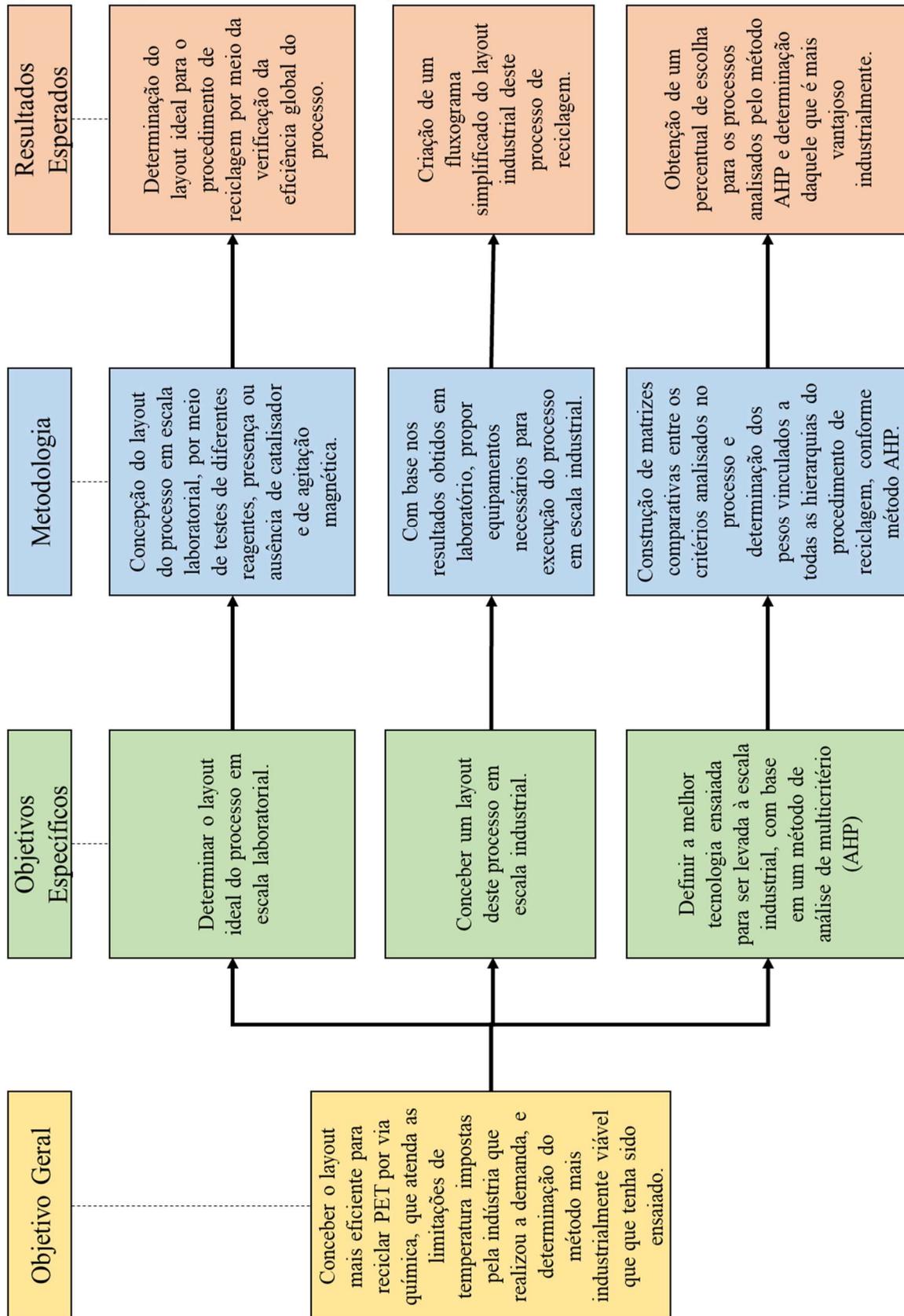
De modo geral, o processo de tomada de decisão pelo método AHP é constituído pelas seguintes etapas:

- Estruturar um problema com um modelo que mostre os elementos-chave do problema e suas relações;
- Expor julgamentos que refletem conhecimento, sentimentos e emoções;
- Representar os julgamentos com números significativos;
- Usar esses números para calcular as prioridades dos elementos da hierarquia;
- Sintetizar esses resultados para determinar um resultado geral;
- Analisar a sensibilidade a mudanças de julgamento.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho divide-se em dois principais passos metodológicos. O primeiro é a determinação do layout de operação em laboratório, por meio de ensaios químicos que testam a influência da substância, de catalisador e de agitação na eficiência do processo para, em seguida, extrapolar este layout para determinar os equipamentos necessários à operação em escala industrial. Por fim, a utilização de um método de análise multicritério é adotado para determinar a opção mais vantajosa a ser operada em escala industrial, levando em conta os critérios de custos dos materiais, custo energético, risco à saúde do trabalhador e risco ao meio ambiente. A figura 15 apresenta o procedimento metodológico adotado neste trabalho.

Figura 17: Fluxograma de Execução deste Projeto de Conclusão de Curso.



Fonte: Autor, 2020

4.1 RECICLAGEM DO PET

4.1.1 Materiais

As garrafas PET utilizadas neste trabalho foram obtidas da empresa francesa Evian, transparentes e embalavam água mineral, pois desta forma se assemelham ao máximo ao tipo de PET armazenado nas instalações industriais do cliente que solicitou o estudo. Com o objetivo de padronizar o tipo de material a ser reciclado, apenas garrafas desta marca foram utilizadas neste experimento. Os ensaios aconteceram no laboratório da empresa Extratchive, localizado em Chusclan, França. Para a determinação da natureza e pureza dos subprodutos da reação de despolimerização, foi utilizado o equipamento FTIR (Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier) do CEA Marcoule (*Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives – Site nucléaire de Marcoule/França*). O princípio de funcionamento do FTIR baseia-se na capacidade da substância analisada de absorver, transmitir ou refletir a radiação infravermelho. Existem diversas bibliotecas com as curvas características das diversas substâncias existentes.

4.1.2 Procedimento em Escala Laboratorial

Como as substâncias básicas apresentam os melhores rendimentos com os menores custos energéticos, ensaios laboratoriais foram realizados utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de amônio (NH₄OH) como solventes, escolhidos por serem as substâncias alcalinas de menor custo disponíveis *in loco*. As amostras de garrafas PET transparentes foram cortadas em retângulos de aproximadamente 1 cm x 1 cm, pois a eficiência da despolimerização é proporcional a área de contato entre o solvente e a amostra. Após o corte, os pedaços de PET foram introduzidos no reator no qual a reação aconteceu. Cada ensaio foi realizado com 5 g de PET.

Os testes com o NaOH foram realizados com base nos melhores resultados encontrados na literatura, a temperatura de 100 °C durante 6 h de reação. Com base nesses valores, que estão dentro das limitações demandadas pelo cliente, quatro situações foram testadas. Um primeiro ensaio ocorreu com NaOH a concentração de 7,5 M, em uma autoclave, sem a presença de agitação ou de catalisador. Em seguida, por conta da proporcionalidade da

reação com a área de contato, ensaiou-se o processo com a presença de agitação, com o frasco reator colocado sobre uma placa magnética com aquecimento.

Ainda, um terceiro teste foi realizado acrescentando uma substância tensoativa, o dodecil sulfato de sódio (SDS), que funciona como catalisador uma vez que tem a propriedade de aumentar a área de contato entre o reagente e as amostras de PET. Um quarto ensaio foi realizado para testar a eficiência do NaOH em concentração menor, o que poderia reduzir os custos do procedimento, então ela foi diluída até a concentração de 2,5 M, mantendo-se a agitação magnética. Um único teste com NH₄OH foi realizado, e como este já atingiu resultados satisfatórios não foram realizados mais experimentos. A quantidade de reagente testada foi de 25 ml em todos os ensaios. A Tabela 2 apresenta a lista de ensaios realizados.

Tabela 2 - Lista de ensaios realizados com suas respectivas situações analisadas.

| Ensaio | Substância | Concentração | Catalisador | Agitação |
|--------|--------------------|--------------|-------------|----------|
| 01 | NaOH | 7,5 M | Ausente | Ausente |
| 02 | NaOH | 7,5 M | Ausente | Presente |
| 03 | NaOH | 7,5 M | Presente | Presente |
| 04 | NaOH | 2,5 M | Presente | Presente |
| 05 | NH ₄ OH | 28 % | Ausente | Ausente |

Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros físico-químicos aos quais os ensaios de despolimerização foram submetidos

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos utilizados em cada ensaio de despolimerização do PET.

| Ensaio | Quantidade de Reagente (ml) | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Velocidade de Agitação (rpm) | Quantidade de Catalisador (g) |
|--------|-----------------------------|------------------|-----------|------------------------------|-------------------------------|
| 01 | 25 | 100 | 6 | Ausente | Ausente |
| 02 | 25 | 100 | 6 | 350 | Ausente |
| 03 | 25 | 100 | 6 | 350 | 0,05 |
| 04 | 25 | 100 | 6 | 350 | 0,05 |
| 05 | 25 | 150 | 6 | Ausente | Ausente |

Fonte: Autor, 2018.

Os ensaios com ausência de agitação foram conduzidos em uma pequena autoclave, de aço inoxidável revestida em teflon (Figura 18), procedimento inspirado na tecnologia PhyRE® desenvolvida pela empresa Extractive, em parceria com as empresas Veolia Alemanha e KIC EIT Raw Materials, para reciclagem de compósitos a base de fibras de carbono. Esta autoclave foi submetida às temperaturas de reação ao ser introduzida em uma estufa.

Figura 18 - Autoclave utilizada nos ensaios com ausência de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

Os demais ensaios foram conduzidos em um frasco de teflon, com tampa, que foi introduzido em um banho de óleo, a fim de homogeneizar a temperatura ao redor do reator, e colocado sobre uma placa magnética de agitação com aquecimento. A Figura 19 apresenta o frasco utilizado.

Figura 19 - Frasco de teflon que foi utilizado nos ensaios com presença de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

A primeira etapa do procedimento laboratorial é a introdução do reagente e das amostras de PET no reator, que será então submetido às temperaturas ensaiadas. Na ausência

de agitação, o PET e o reagente (NaOH ou NH₄OH) são introduzidos na autoclave, esta é colocada na estufa e permanece em temperatura determinada pelo tempo de reação determinado. Na presença de agitação, é adicionado um bastão magnético e é determinada a sua velocidade de rotação. De mesmo modo, quando adicionado o catalisador este foi dosado em proporção determinada e introduzido ao frasco reator.

Depois de terminada a reação de temperatura, o frasco reator deve esfriar e, então, a mistura disposta dentro dele deve ser filtrada, com auxílio de filtro à vácuo e membrana de 0,45 µm, para remoção de PET não degradado e de eventuais sólidos contaminantes presentes no processo.

Como o TPA se solidifica em meio ácido, após a filtração esta mistura deve ser acidificada até um pH de aproximadamente 2,5. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é utilizado nesta etapa do processo. Por conta de a mistura de ácido com base ser exotérmica, esta precipitação é realizada em um frasco com mistura magnética em banho de gelo para evitar a concentração de calor em apenas um ponto do frasco e causar algum tipo de incidente. Após a precipitação do TPA, uma nova filtração, igualmente com auxílio de filtro à vácuo e membrana de 0,45 µm, deve ocorrer para separar a fase sólida (TPA precipitado) da fase líquida (reagentes + etilenoglicol).

O sal de TPA obtido é seco em estufa a temperatura ligeiramente acima da temperatura ambiente e, posteriormente, é caracterizado pelo método FTIR para determinar sua natureza e pureza. Considerando o PET como sendo produzido pela junção equimolar de TPA e EG, liberando água e metanol durante seu processo de extrusão, a proporção teórica de TPA na composição do PET pode ser obtida empiricamente. Por meio de cálculo estequiométrico considerou-se então que 85 % da massa do PET é composta por TPA. O rendimento do processo é calculado pela seguinte relação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{W_{TPA}}{W_{TPA,0}} * 100 \quad (1)$$

Onde:

- W_{TPA} é a massa total de TPA medida após o processo de despolimerização;

- $W_{TPA,0}$ é a massa teórica estimada de TPA presente na amostra analisada;

A taxa de degradação do PET também pode ser mensurada, e é útil caso haja PET não degradado ao final do ensaio. Para isto, a seguinte relação foi adotada:

$$\text{Taxa de Degradação do PET (\%)} = \frac{(W_{PET,0} - W_{PET,1})}{W_{PET,0}} * 100 \quad (2)$$

Onde:

- $W_{PET,0}$ é a massa inicial de amostra de PET submetida ao ensaio;
- $W_{PET,1}$ é a massa final de PET que não foi degradada no processo;

Com base nos resultados obtidos a partir dos experimentos acima descritos, será idealizado o layout deste procedimento em escala industrial, bem como seus parâmetros físico-químicos de operação e seu rendimento global.

4.2 ANALISE MULTICRITÉRIO

4.2.1 Definição do Problema

Após os ensaios laboratoriais, dois métodos resultaram em eficiências satisfatórias que possibilitam resultados suficientes para o escalonamento do processo à escala industrial. O primeiro é aquele em que utiliza NaOH com presença de agitação e de catalisador, com eficiência de 100 %. O segundo é aquele que utiliza o NH_4OH em autoclave, com ausência tanto de agitação quanto de catalisador. Os critérios analisados para a determinação do melhor método em escala industrial levam em conta o custo dos materiais de operação, consumo energético, os riscos operacionais, ao meio ambiente e ao trabalhador. O custo dos materiais considera o preço de mercado dos reagentes e catalisadores utilizados em cada método e foram relativizados pela quantidade de substância necessária para cada quilo de TPA obtido.

Os preços dos reagentes são estimados com base em lojas on-line de produtos químicos, e estes valores são utilizados para o cálculo de custo dos materiais de operação. Ao extrapolar as quantidades de TPA obtidas nos ensaios, com a quantidade de reagentes utilizadas

em cada uma das análises, obtém-se a quantidade relativa necessária para obter 1 kg de TPA, e por consequência, estimam-se os valores dos reagentes para obter esta quantidade do produto.

Tabela 4 - Preço dos materiais utilizados nas metodologias de reciclagem comparadas.

| Substância | Quantidade | Preço | Quantidade (1kg de TPA) | Preço (1kg de TPA) |
|-------------------------|------------|-----------|-------------------------|--------------------|
| NH₄OH | 1 L | R\$ 18,77 | 6,14 L | R\$ 115,25 |
| NaOH | 1 L | R\$ 28,04 | 5,95 L | R\$ 166,84 |
| SDS | 250 g | R\$ 70,00 | 119,04 g | R\$ 33,33 |

Fonte: Autor, 2020.

Infere-se, com estas estimativas, que o processo com NH₄OH é menos custoso, pois o preço total de reagentes para obter 1 kg de TPA é de R\$ 115,25. O método que utiliza NaOH com SDS custa R\$ 200,17. Em referência ao custo energético, o método com NaOH é classificado qualitativamente como médio e o método com NH₄OH como alto (o primeiro trabalha abaixo do limite de temperatura e o segundo trabalha em seu limite). Como as substâncias químicas utilizadas apresentam riscos ao ser humano, um acidente pode causar prejuízo tanto à saúde do trabalhador quanto ao meio ambiente. De acordo com a FISPQ do NH₄OH, e de acordo com o GHS - Global Harmonized System (Sistema Globalmente Harmonizado para Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos), esta é uma substância nociva por ingestão, provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves, além de ser muito tóxica para organismos aquáticos.

A FISPQ do NaOH, por sua vez, caracteriza perigo apenas quanto a queimaduras graves, e não prevê qualquer acumulação em organismos aquáticos. Nota-se também que o ponto de fusão do NH₄OH, de 38 °C, é inferior à temperatura na qual a reação acontece, portanto em caso de acidente esta substância estaria em estado gasoso no ambiente. O que não ocorre com o NaOH, que permanece em estado líquido até 323 °C. Neste contexto, classifica-se qualitativamente o NH₄OH como tendo alto risco ao meio ambiente e alto risco à saúde do trabalhador, enquanto o NaOH pode ser classificado como risco médio à saúde do trabalhador e baixo ao meio ambiente. Com as informações compiladas, pode-se montar a definição do problema a ser resolvido e posteriormente analisado pelo método de análise de multicritério, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 - Definição do contexto do problema para a escolha do método pela análise de multicritério.

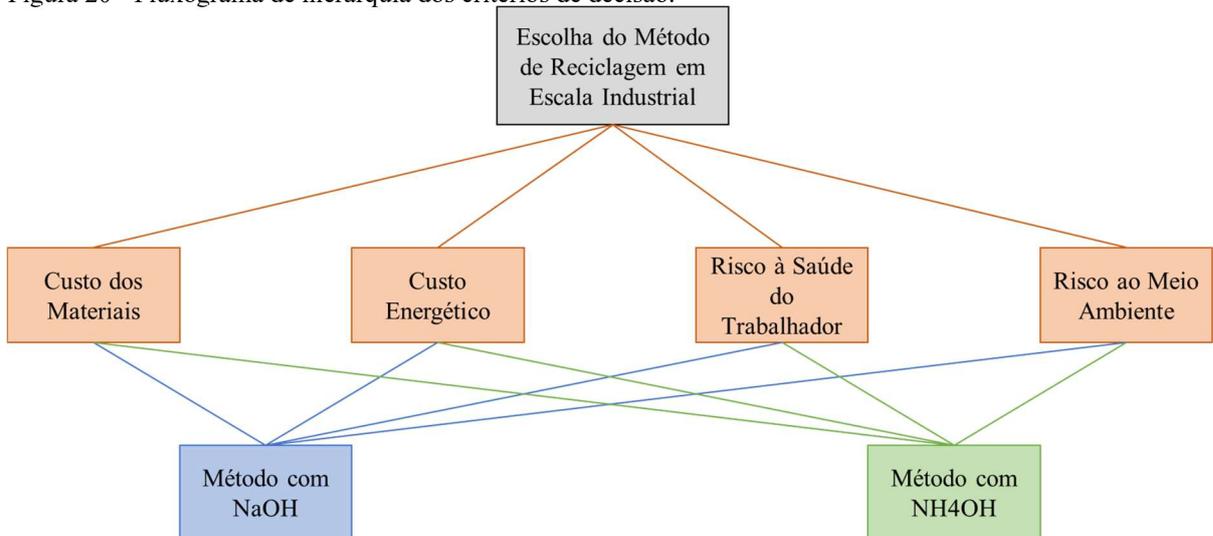
| Critérios | Método com NaOH | Método com NH ₄ OH |
|---|-----------------|-------------------------------|
| C1 – Custo dos Materiais (por kg de TPA) | R\$ 200,17 | R\$ 115,25 |
| C2 – Custo Energético | Médio | Alto |
| C3 – Risco à Saúde do Trabalhador | Médio | Alto |
| C4 – Risco ao Meio Ambiente | Baixo | Alto |

Fonte: Autor, 2020.

4.2.2 Construção da Estrutura de Decisão Hierárquica em Três Níveis

Com a definição do problema devidamente apresentada, deve-se criar uma estrutura hierárquica de decisão, composta por três níveis, e de um ponto de vista geral da gestão. Basicamente esta etapa serve para ilustrar a interdependência de cada um dos critérios na escolha final e favorecer a interpretação do problema a ser solucionado. A Figura 20 apresenta a hierarquização deste problema.

Figura 20 - Fluxograma de hierarquia dos critérios de decisão.



Fonte: Autor, 2020.

4.2.3 Construção das Matrizes de Preferência para Cada Processo de Reciclagem

Após hierarquizar os critérios é necessário fazer uma comparação par a par de cada elemento do nível hierárquico dado, desta forma resultando em uma matriz de decisão quadrada. O decisor representa nesta matriz, a partir de uma escala predefinida de comparações binárias entre os elementos comparados, sob o enfoque de um elemento do nível imediatamente

superior. As comparações binárias devem, portanto, obedecer à Escala Fundamental de Saaty (Tabela 6), que varia de 1 a 9.

Tabela 6 - Escala fundamental de Saaty.

| Intensidade de Importância | Definição | Explicação |
|--|---|---|
| 1 | Mesma importância | As duas atividades contribuem igualmente para o objetivo |
| 3 | Importância pequena de uma sobre a outra | A experiência e o julgamento favorecem levemente uma atividade em relação à outra |
| 5 | Importância grande ou essencial | A experiência e o julgamento favorecem fortemente uma atividade em relação à outra |
| 7 | Importância muito grande ou demonstrada | Uma atividade é muito fortemente favorecida em relação à outra; sua dominação de importância é demonstrada na prática |
| 9 | Importância absoluta | A evidência favorece uma atividade em relação à outra com alto grau de certeza |
| 2, 4, 6, 8 | Valores intermediários entre os valores adjacentes | Quando se procura uma condição de compromisso entre duas definições |
| Recíproco dos valores acima de zero | Se a atividade “i” recebe uma das designações diferentes acima de zero, quando comparada com a atividade “j”, então “j” tem o valor recíproco quando comparada com “i”. | Uma designação razoável |
| Racionais | Razões resultantes da escala | Se a consistência tiver de ser forçada para obter valores numéricos “n”, somente para completar a matriz |

Fonte: Saaty, 1991.

Este julgamento reflete as respostas de duas perguntas: qual dos dois elementos é mais importante com respeito a um critério de nível superior, e com qual intensidade usando a escala entre 1 e 9 apresentada na Tabela 6. O elemento mais importante da comparação é sempre usado como um valor inteiro da escala, enquanto o menos importante é utilizado como o inverso desta unidade. Se o elemento disposto na linha da matriz é menos importante que o elemento disposto na coluna, entra-se com o valor recíproco na posição correspondente da matriz.

Desta forma, os quatro critérios definidos inicialmente foram comparados de forma binária utilizando a escala fundamental de Saaty. O primeiro critério (C1) relativo ao custo dos materiais apresenta uma grande importância na tomada de decisão de uma empresa, tendo em vista que a viabilidade econômica e financeira é um dos fatores chave para o desenvolvimento de um projeto inovador. Este critério é, portanto, de uma importância muito grande, sendo

classificado com índice 7 pela escala de Saaty. A Tabela 7 apresenta a matriz binária deste critério.

Tabela 7 - Matriz binária de comparação dos custos dos materiais.

| C1 – Custo dos Materiais | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 1 | 1/7 |
| Método com NH₄OH | 7 | 1 |

Fonte: Autor, 2020.

O critério de custo energético (C2) é considerado com pouca importância na decisão final, uma vez que a diferença de temperatura dos métodos é de apenas 50 °C. Desta forma o processo levemente favorecido é aquele com NaOH a uma temperatura de 100 °C e sua matriz binária e apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Matriz binária de comparação do custo energético.

| C2 – Custo Energético | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 1 | 3 |
| Método com NH₄OH | 1/3 | 1 |

Fonte: Autor, 2020.

Quanto ao risco e saúde do trabalhador (C3), também foi considerado como um critério menos importante pois a operação deve levar em conta a utilização de equipamentos de proteção individual e coletiva para o manuseio das substâncias químicas. Neste contexto, por conta do estado físico da substância na temperatura de reação, o NaOH em estado líquido oferece menos riscos do que o NH₄OH em estado vapor. A matriz binária é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Matriz binária de comparação dos riscos à saúde do trabalhador.

| C3 – Risco à Saúde do Trabalhador | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|--|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 1 | 3 |
| Método com NH₄OH | 1/3 | 1 |

Fonte: Autor, 2020.

Por fim, o risco ao meio ambiente (C4) foi considerado de grande importância no critério de decisão, pois a diferença entre as duas substâncias quanto a ecotoxicidade é muito grande. Desta forma, atribui-se peso 5 para o critério, que tem sua matriz binária apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Matriz binária de comparação dos riscos ao meio ambiente.

| C4 – Risco ao Meio Ambiente | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 1 | 5 |
| Método com NH₄OH | 1/5 | 1 |

Fonte: Autor, 2020.

4.2.4 Normalização das Matrizes

A etapa seguinte do processo de escolha por análise de multicritério é a normalização das matrizes binárias obtidas na etapa anterior, de forma que a soma dos elementos de cada coluna seja igual a 1 (um). As matrizes normalizadas para C1, C2, C3 e C4 são apresentadas, respectivamente, na Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 11 - Matriz normalizada para o critério de custo dos materiais.

| C1 – Custo dos Materiais | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 1/8 | 1/8 |
| Método com NH₄OH | 7/8 | 7/8 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 12 - Matriz normalizada para o critério de custo energético.

| C2 – Custo Energético | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 3/4 | 3/4 |
| Método com NH₄OH | 1/4 | 1/4 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 13 - Matriz normalizada para o critério de risco à saúde do trabalhador.

| C3 – Risco à Saúde do Trabalhador | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|--|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 3/4 | 3/4 |
| Método com NH₄OH | 1/4 | 1/4 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 14 - Matriz normalizada para o critério de risco ao meio ambiente.

| C4 – Risco ao Meio Ambiente | Método com NaOH | Método com NH₄OH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Método com NaOH | 5/6 | 5/6 |
| Método com NH₄OH | 1/6 | 1/6 |

Fonte: Autor, 2020.

4.2.5 Obtenção da Média para Cada Processo de Reciclagem

O quinto passo do método é a obtenção das médias correspondentes a cada critério, ou seja, cada linha da matriz terá sua média calculada, o que resulta em um vetor que indica o grau de importância de cada critério em cada um dos processos analisados, e serve para a construção da matriz de prioridade. As médias calculadas para C1, C2, C3 e C4 são apresentadas, respectivamente, na Tabela 15, Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 15 – Média calculada do critério de custo dos materiais.

| C1 – Custo dos Materiais | Método com NaOH | Método com NH₄OH | Média |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|
| Método com NaOH | 1/8 | 1/8 | 1/8 = 0,125 |
| Método com NH₄OH | 7/8 | 7/8 | 7/8 = 0,875 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 16 - Média calculada do critério de custo energético.

| C2 – Custo Energético | Método com NaOH | Método com NH₄OH | Média |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|
| Método com NaOH | 3/4 | 3/4 | 3/4 = 0,750 |
| Método com NH₄OH | 1/4 | 1/4 | 1/4 = 0,250 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 17 - Média calculada do critério de risco à saúde do trabalhador.

| C3 – Risco à Saúde do Trabalhador | Método com NaOH | Método com NH₄OH | Média |
|--|------------------------|------------------------------------|--------------|
| Método com NaOH | 3/4 | 3/4 | 3/4 = 0,750 |
| Método com NH₄OH | 1/4 | 1/4 | 1/4 = 0,250 |

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 18 - Média calculada do critério de risco ao meio ambiente.

| C4 – Risco ao Meio Ambiente | Método com NaOH | Método com NH₄OH | Média |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|
| Método com NaOH | 5/6 | 5/6 | 5/6 = 0,833 |
| Método com NH₄OH | 1/6 | 1/6 | 1/6 = 0,167 |

Fonte: Autor, 2020.

4.2.6 Construção da Matriz de Prioridade dos Processos de Reciclagem

Com os vetores encontrados na etapa anterior é possível construir a matriz de prioridade (Tabela 19), na qual as linhas são constituídas pelas alternativas e as colunas são preenchidas com os critérios.

Tabela 19 - Matriz de prioridades.

| Método | Critérios | C1 | C2 | C3 | C4 |
|------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Método com NaOH | | 0,125 | 0,750 | 0,750 | 0,833 |
| Método com NH₄OH | | 0,875 | 0,250 | 0,250 | 0,167 |

Fonte: Autor, 2020.

4.2.7 Construção da Matriz de Comparação de Critérios

Nesta etapa deve-se construir uma matriz na qual se comparam os critérios entre si, utilizando os mesmos pesos descritos na Escala Fundamental de Saaty (Tabela 6), com o objetivo de priorizar os critérios dentro do mesmo grau de hierarquia. Para a construção desta tabela é priorizado o custo dos materiais como o critério mais influente de decisão, seguido do custo energético com importância um pouco inferior, e por último em mesmo grau de importância foram considerados os riscos ao trabalhador e ao meio ambiente. A matriz quadrada formada pela distribuição de pesos aos critérios é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 - Matriz quadrada de comparação entre critérios.

| Critérios | C1 | C2 | C3 | C4 |
|-----------|-----|-----|----|----|
| C1 | 1 | 5 | 7 | 7 |
| C2 | 1/5 | 1 | 3 | 3 |
| C3 | 1/7 | 1/3 | 1 | 1 |
| C4 | 1/7 | 1/3 | 1 | 1 |

Fonte: Autor, 2020.

Deve-se repetir posteriormente as etapas 6.1.4 e 6.1.5 para a classificação par a par. O resultado é um vetor que contém a média das preferências de cada critério. A matriz normalizada com as médias de cada critério já calculadas é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21 - Matriz normalizada de comparação entre critérios e a respectiva média de cada critério.

| Critérios | C1 | C2 | C3 | C4 | Média |
|-----------|-------|-------|------|------|-------|
| C1 | 35/52 | 15/20 | 7/12 | 7/12 | 0,648 |
| C2 | 7/52 | 3/20 | 3/12 | 3/12 | 0,196 |
| C3 | 5/52 | 1/20 | 1/12 | 1/12 | 0,078 |
| C4 | 5/52 | 1/20 | 1/12 | 1/12 | 0,078 |

Fonte: Autor, 2020.

5 RESULTADOS

5.1 RECICLAGEM DO PET

5.1.1 Layout de Reciclagem

A Tabela 22 compila os resultados obtidos em cada um dos ensaios realizados.

Tabela 22 - Eficiências e taxas de degradação obtidas em cada ensaio.

| Ensaio | Método Ensaiado | Eficiência (%) | Taxa de Degradação do PET (%) |
|--------|---|----------------|-------------------------------|
| 01 | NaOH a 7,5 M sem agitação e sem catalisador | 20 | 27 |
| 02 | NaOH a 7,5 M com agitação e sem catalisador | 16 | 39 |
| 03 | NaOH a 7,5 M com agitação e com catalisador | 100 | 100 |
| 04 | NaOH a 2,5 M com agitação e com catalisador | 0 | 10 |
| 05 | NH ₄ OH sem agitação e sem catalisador | 97 | 98 |

Fonte: Autor, 2020.

Os ensaios de despolimerização do PET avaliaram a influência de certos parâmetros na eficiência da despolimerização. Utilizando o NaOH e em ausência de agitação e de catalisador, o rendimento do processo de obtenção de TPA foi de 20 %, e a taxa de degradação do PET foi de 27 %. Estes resultados não são bons quando comparados aos encontrados na literatura. Pode-se concluir que a estas condições de tempo e temperatura o NaOH não é capaz de despolimerizar com eficiência o PET. A Figura 21 apresenta o TPA obtido neste ensaio.

Figura 21 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em ausência de catalisador e de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

Como diversos autores na literatura convencionaram, a reação de degradação do PET em meio alcalino é dada pela proporcionalidade da área de contato entre o PET e o solvente. Desta forma, o segundo ensaio com NaOH foi realizado na presença de agitação, o que aumenta a superfície de contato entre os dois materiais. Neste ensaio, o rendimento na obtenção de TPA continuou baixo, com 16 % de eficiência. Todavia, o PET apresentou uma taxa de degradação maior, de 39 %. Verificou-se então que apenas a agitação não foi suficiente para aumentar o contato entre o PET e o NaOH a fim de aumentar a eficiência do processo. A Figura 22 apresenta o TPA obtido neste experimento.

Figura 22 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em ausência de catalisador e presença de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

Em seguida foi testada a adição de um catalisador ao procedimento. Neste caso, o rendimento atingiu 100 % de obtenção de TPA, e igualmente 100 % na taxa de degradação do PET. Isto significa que todo o PET foi convertido em seus monômeros. O tensoativo dodecil sulfato de sódio, utilizado como catalisador, de fato aumentou a superfície de contato entre o solvente e o PET, e o resultado pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - TPA obtido com NaOH a 7,5 M e em presença de catalisador e de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

Ao ensaiar o processo com uma concentração mais baixa de NaOH, mas ainda fazendo uso de catalisador e agitação, a taxa de degradação do PET foi de apenas 10 %, e nenhum TPA precipitou após a acidificação do meio, resultando em um rendimento de 0 %. A diminuição da concentração do solvente impede a eficiência desejada, os pedaços de PET não degradados no ensaio podem ser observados na Figura 24.

Figura 24 – PET não degradado com NaOH a 2,5 M e em presença de catalisador e de agitação.



Fonte: Autor, 2018.

Por fim, um experimento foi realizado substituindo o NaOH por uma substância básica de custo inferior, o NH_4OH , a fim de minimizar o preço do processo. Neste processo, a taxa de degradação do PET foi de 98 % e o rendimento na obtenção de TPA foi observado na ordem de 97 %. Isso torna a escolha interessante, pois não fez uso de nenhum catalisador. Pode-se

concluir que, por conta do baixo ponto de ebulição do solvente, todo o processo de degradação aconteceu em fase vapor, o que permite melhor contato do reagente com as amostras de PET.

Figura 25 - TPA obtido no processo com NH_4OH em substituição ao NaOH .



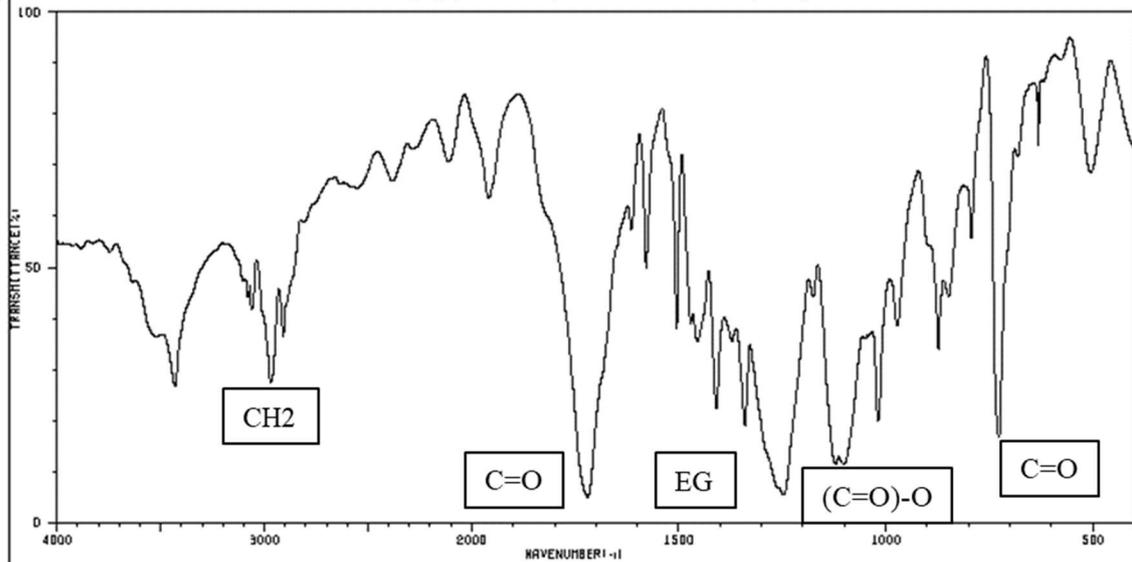
Fonte: Autor, 2018.

5.1.2 Caracterização FTIR do TPA Obtido

Após a secagem do TPA obtido em cada em saio, a substância foi caracterizada pelo método FTIR a fim de verificar se o produto obtido é de fato o que se espera. A curva base para comparação foi obtida do portal *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. Esta análise, visual, busca pelos picos de transmitância da luz infravermelha (não importando sua grandeza). Se observada a curva de transmitância pelo comprimento de onda do PET (Figura 26), pode-se observar a presença das bandas de deformação da curva típicas da substância, notavelmente nas regiões:

- De aproximadamente 2900 cm^{-1} , caracterizando o grupo CH_2 ;
- De 1750 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , caracterizando o grupo C=O ;
- De 1460 cm^{-1} e 977 cm^{-1} , demonstrando presença do grupo EG;
- Entre 1250 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} , indicando a presença do grupo $(\text{C=O})-\text{O}$.

Figura 26 - Curva base de transmitância (%) pelo comprimento de onda (cm^{-1}) do PET.

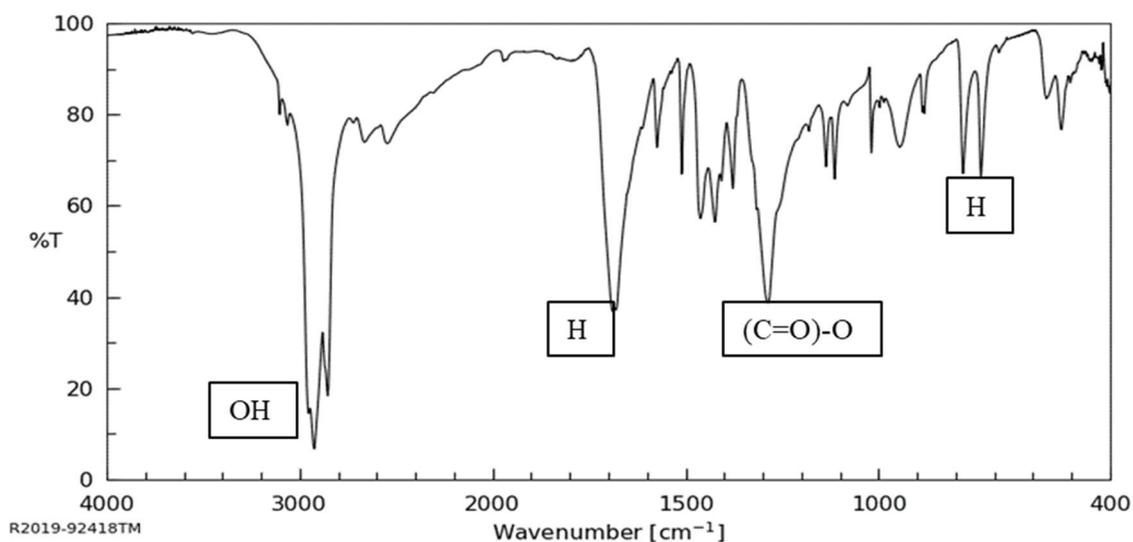


Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2020. Disponível em: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/>.

Quando comparadas as curvas características do PET com a do TPA (Figura 27), nota-se que os principais picos que caracterizam o monômero são:

- O aparecimento de bandas de absorção intensas na região entre 2500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações O-H;
- O deslocamento das frequências de absorção mais baixas devido às ligações de hidrogênio intermoleculares da molécula de TPA, nas regiões de 1670 cm^{-1} e 725 cm^{-1} ;
- O desaparecimento das deformidades da curva que caracterizam a região do etilenoglicol (EG);

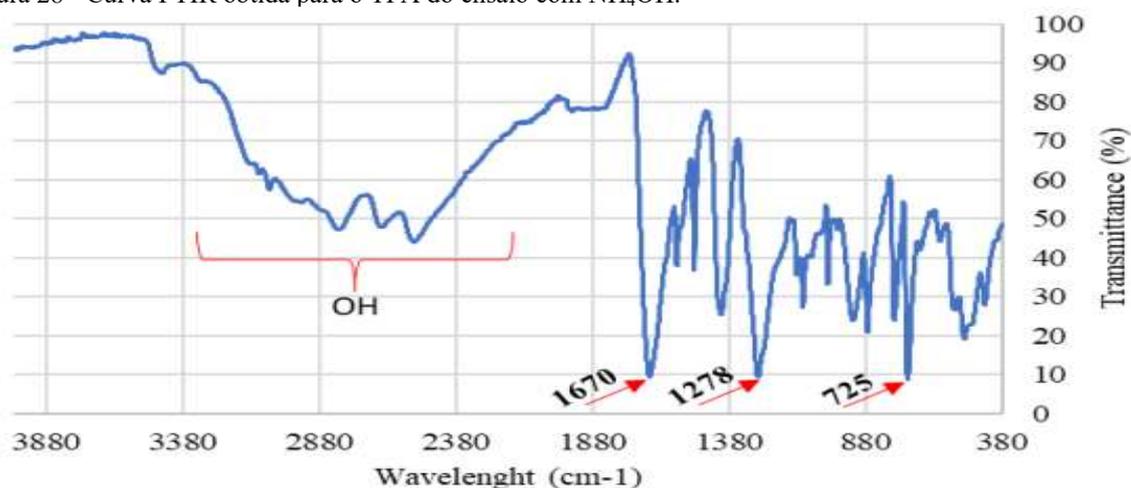
Figura 27 - Curva base de transmitância (%) pelo comprimento de onda (cm^{-1}) do TPA.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2020. Disponível em: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/>.

Com base nestas curvas então verificam-se as curvas obtidas do TPA de cada ensaio realizado, com exceção daquele que obteve um rendimento nulo na obtenção desta substância. A Figura 28 apresenta a curva TPA obtida do ensaio 05, com NH_4OH . Todas as substâncias obtidas apresentaram a mesma curva pela análise FTIR, comprovando assim que a mesma substância foi obtida em todos os ensaios.

Figura 28 - Curva FTIR obtida para o TPA do ensaio com NH_4OH .



Fonte: Autor, 2018.

Observa-se que em todos os casos as curvas apresentam as deformidades características da substância esperada, portanto pode-se afirmar que todos os procedimentos de reciclagem ensaiados resultaram na obtenção do TPA. São verificadas, em todas as curvas, as

regiões das ligações O-H compreendidas entre os comprimentos de onda 2500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} e os picos em 1670 cm^{-1} e 725 cm^{-1} características da presença de ligações de hidrogênio, 1278 cm^{-1} indicando a presença das ligações (C=O)-O.

5.2 CONCEPÇÃO DO LAYOUT DE OPERAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

A idealização deste processo em escala industrial prevê a necessidade de quatro equipamentos principais: uma unidade de lavagem e secagem, um triturador, um primeiro reator (reator I) e um segundo reator (reator II). Estes equipamentos podem ser interligados entre si por meio de automação industrial ou podem funcionar separadamente com força de trabalho humana.

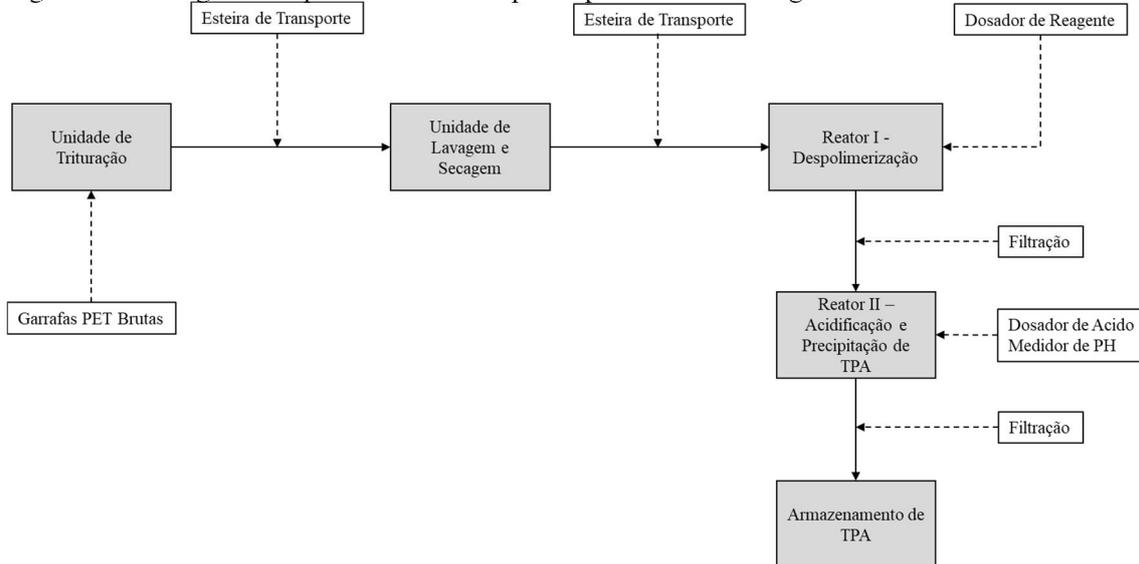
Antes de ser reciclado, é importante que o PET pós-consumo esteja o mais limpo possível para evitar a contaminação dos subprodutos obtidos. Também é importante que ele esteja seco para evitar a diluição do reagente durante o processo. Sendo despolimerização uma reação de área (quanto maior a área exposta do material ao reagente, mais eficiente é o processo), a trituração é etapa primordial para o sucesso da operação. O transporte deste tanque para o reator I pode ser feito por uma esteira transportadora.

Em seguida, o reator I deve ser confeccionado em metal resistente a corrosão pelo reagente utilizado, e deve ser revestida em teflon (material que não reage com o hidróxido de amônio ou com o hidróxido de sódio e resistente a altas temperaturas). Este reator deve conter também um disco de ruptura para o caso de algum acidente com a pressão interna do equipamento. Devem ser acopladas nesta autoclave unidades dosadoras para a inserção do reagente no reator e dos catalisadores. Este reator deve ser de mistura completa, e deve possuir um mecanismo de agitação, pois como verificado em laboratório ela aumenta a superfície de contato entre o PET e o reagente, aumentando a eficiência de despolimerização.

Por fim, no reator II ocorrerá a acidificação do meio para a precipitação do TPA. Este equipamento é importante pois se trata de uma reação exotérmica, e a mistura evita a concentração de pontos de combustão que podem ser perigosos. Este tanque também precisa de um dosador de reagente acoplado, de um medidor de pH, além de um disco de ruptura, de um filtro e de uma bomba a vácuo para a filtração do TPA dentro da unidade. A remoção do material

obtido pode ser feita tanto por automação quanto manualmente. A Figura 29 apresenta um fluxograma simplificado deste processo industrial.

Figura 29 - Fluxograma do processo industrial para o processo de reciclagem de PET.



Fonte: Autor, 2020.

Um escopo de estudo interessante e complementar a esta seria a possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados no processo por meio de destilação de fases, uma vez que o líquido descartado no tanque de mistura rápida é uma mistura de H_2SO_4 , EG e NH_4OH ou $NaOH$. Esta possibilidade transformaria o método em um processo circular, diminuindo os custos de operação e riscos ao meio ambiente.

Para ser elevado à escala industrial, o presente método necessita de um dimensionamento adequado dos equipamentos e dos parâmetros de reação relativos à quantidade de material que será reciclada no processo. Portanto, como o objetivo deste trabalho não determina uma quantidade de material que será reciclada pelo procedimento, e tem o objetivo de fazer uma comparação de critérios relativos à sua operação, o custo de implantação não foi estimado. Os custos de operação do processo ensaiado levam em conta a quantidade de reagente utilizado, a temperatura e o tempo de reação, para estimar o consumo energético da autoclave, além dos recursos humanos necessários ao manuseio dos equipamentos.

5.3 ANÁLISE MULTICRITÉRIO – DETERMINAÇÃO DO PROCESSO MAIS INDUSTRIALMENTE VIÁVEL

Após determinados todos os critérios, suas hierarquias dentro do processo de tomada de decisão e seus pesos relativos, obtém-se o vetor que contém a quantificação final de cada alternativa analisada multiplicando a matriz descrita na Tabela 19 com a coluna das médias calculadas na Tabela 21, resultando na multiplicação de uma matriz 2 x 4 por uma matriz 4 x 1, conforme cálculo exemplificado na Tabela 23.

Tabela 23 – Multiplicação da matriz de prioridades pelas médias da comparação entre critérios.

| | C1 | C2 | C3 | C4 | | Média |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------------|
| Método com NaOH | 0,125 | 0,750 | 0,750 | 0,833 | X | 0,648 |
| | | | | | | 0,196 |
| Método com NH₄OH | 0,875 | 0,250 | 0,250 | 0,167 | | 0,078 |
| | | | | | | 0,078 |

Fonte: Autor, 2020.

O resultado desta multiplicação é apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultado da multiplicação apresentada na Tabela 23.

| Resultado | |
|------------------------------------|-------|
| Método com NaOH | 0,352 |
| Método com NH₄OH | 0,648 |

Fonte: Autor, 2020.

Encontra-se, portanto, que 64,8 % dos critérios apontam para a escolha do método que utiliza NH₄OH em detrimento do processo que utiliza NaOH, que resultou em um fator de escolha de 35,2 %. Contudo, para validar este resultado é necessário fazer a verificação da sua coerência. O método desenvolvido por Saaty prevê uma verificação de coerência para todas as matrizes desenvolvidas na resolução do problema, e é indicada para problemas nos quais matrizes de prioridade sejam superiores à dimensão de 3 x 3. No caso deste estudo, a matriz de prioridades possui dimensão de 4 x 4, portanto esta verificação é recomendada. São quatro passos para a verificação da coerência. O primeiro é totalizar as entradas, multiplicando a matriz inicial de comparação entre os critérios (Tabela 20), em decimais, pelo vetor média da mesma. O cálculo é apresentado na Tabela 25.

Tabela 25 – Cálculo da totalização das entradas.

| Critérios | C1 | C2 | C3 | C4 | | Médias | | Total |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|---------------|---|--------------|
| C1 | 1 | 5 | 7 | 7 | X | 0,648 | = | 2,720 |
| C2 | 0,2 | 1 | 3 | 3 | | 0,196 | | 0,794 |
| C3 | 0,143 | 0,333 | 1 | 1 | | 0,078 | | 0,314 |
| C4 | 0,143 | 0,333 | 1 | 1 | | 0,078 | | 0,314 |

Fonte: Autor, 2020.

Em seguida, determina-se o autovalor máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) que é calculado pela média de valores do autovetor de prioridade. Este é resultado da divisão direta do vetor do total de entradas (coluna total da Tabela 25) pelo vetor de médias da matriz de comparação entre os critérios. O cálculo é exemplificado na Tabela 26.

Tabela 26 - Cálculo do autovetor necessário para o cálculo do autovalor máximo.

| Total | | Médias | | Autovetor |
|--------------|---|---------------|---|------------------|
| 2,720 | / | 0,648 | = | 4,198 |
| 0,794 | | 0,196 | | 4,051 |
| 0,314 | | 0,078 | | 4,026 |
| 0,314 | | 0,078 | | 4,026 |

Fonte: Autor, 2020.

A partir deste resultado calcula-se o $\lambda_{\text{máx}}$:

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{4,198 + 4,051 + 4,026 + 4,026}{4} \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{máx}} = 4,075$$

Então, calcula-se o índice de coerência (IC):

$$IC = \frac{\lambda_{\text{máx}} - n}{n - 1} \quad (4)$$

Onde n é a dimensão do autovetor e $\lambda_{\text{máx}}$ é o autovalor máximo.

$$IC = \frac{4,075 - 4}{3} \quad (5)$$

$$IC = 0,25$$

Finalmente, compara-se o IC com o IA (Índice Aleatório) encontrando a Razão de Coerência. A razão entre IC e IA deve ser menor ou igual a 10 % para que o resultado encontrado seja validado. O IA é dado pelo próprio método e varia de acordo com a dimensão do autovetor. A Tabela 27 apresenta a tabela do IA desenvolvida por Saaty.

Tabela 27 - Coeficientes de índice aleatório de acordo com as dimensões do autovetor.

| Dimensão da Matriz | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| IA | 0,00 | 0,00 | 0,58 | 0,90 | 1,12 | 1,24 | 1,32 | 1,41 | 1,45 | 1,49 |

Fonte: Saaty, 1991.

Neste trabalho, a dimensão do autovetor é 4, portanto o índice aleatório utilizado é 0,90. A razão de coerência é, portanto:

$$RC = \frac{IC}{IA} = \frac{0,25}{0,90} = 0,028 \quad (6)$$

Confirma-se, portanto, que com o RC menor que 10 %, a solução encontrada é válida. Logo, o método mais viável a ser operado em escala industrial é aquele que utiliza NH₄OH como reagente, com resultado da análise de multicritério em 64,8 %.

6 CONCLUSÕES

Este estudo permitiu a análise do impacto de diferentes layouts de operação de um processo de reciclagem química de polietileno tereftalato (PET) por hidrólise alcalina, bem como permitiu a determinação dos parâmetros de temperatura, tempo de reação, tipo de reagente, uso de catalisador e de agitação para o melhor rendimento deste processo. Também, pelo método AHP foi possível comparar os dois procedimentos de reciclagem ensaiados com maior eficiência a fim de determinar a melhor opção para ser implementada em escala industrial.

Os ensaios em laboratório com o PET apresentaram a influência da substância alcalina utilizada bem como a influência do uso de um catalisador. Duas metodologias ensaiadas apresentaram bons rendimentos. A primeira fez uso de NaOH a 7,5 M para reciclar 5 g de PET, com 1 %wt de catalisador SDS e disposta sobre agitação magnética de 350 rpm durante 6 h, resultando em uma eficiência de 100 % de obtenção de TPA, bem como 100 % de taxa de degradação do PET. A segunda foi conduzida em uma autoclave de metal, utilizando NH₄OH para reciclar a mesma quantidade de PET, sem qualquer tipo de catalisador ou agitação, neste caso resultando em uma eficiência de 97 % com taxa de degradação do PET de 98 %.

O layout de operação destes processos em escala industrial é muito similar, com o uso de unidades de trituração, lavagem e secagem, reator de despolimerização e reator de precipitação de TPA. As diferenças ficam por conta da necessidade de agitação e dosagem de catalisador no método que utiliza NaOH. O análise por AHP mostrou que entre as duas opções analisadas, considerando o custo dos materiais, o gasto energético, o risco à saúde do trabalhador e o risco ao meio ambiente, a melhor opção para ser desenvolvida em escala industrial é a metodologia que faz uso do NH₄OH como reagente, tendo que 64,8 % dos fatores são favoráveis a este procedimento.

Levando em conta que apenas um ensaio com essa substância foi realizado, é possível que o processo seja ainda mais otimizado caso novos ensaios sejam feitos diminuindo a temperatura, o tempo de reação do processo, a quantidade de reagente e até mesmo o tamanho das amostras de PET. Ainda, é interessante notar que um projeto em escala piloto é recomendado para verificar a eficiência desse processo ao reciclar maiores quantidades de PET, além de uma verificação da possibilidade de reuso do NH₄OH, considerando seu baixo ponto de ebulição, por meio de destilação fracionada.

REFERÊNCIAS

- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria do PET. **Décimo Censo de Reciclagem do PET no Brasil**. 2015.
- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria do PET. **Nono Censo de Reciclagem do PET no Brasil**. 2013.

- AL-SALEM, SM; LETTIERI, P; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, p. 2625-2643, 3jul. 2009.
- ANDRADE, Rafael Melo Paes de; OLIVEIRA, Jackson Araújo de (Coord.). **Reciclagem química de PET: Processo de fusão e reticulação com glicerol**. Natal, 2016. 40 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- AWAJA, Firas; PAVEL, Dumitru. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1543-1477, 16 05 2005.
- AZNAR, M. *P et al.* Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. **Fuel Process Technol**, v. 87, p. 409-420, 2006.
- BRANDRUP, J; IMMERGUT, E. H; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4^a. ed. John Wiley & Sons, INC, 2003. 2336 p.
- BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 20, de 26 de março de 2008. **Diário Oficial da União**. Brasília, 26 de março de 2008.
- BRASIL. Casa Civil. Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**. Brasília, 02 de agosto de 2010.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 987, de 09 de dezembro de 1998. **Diário Oficial da União**. Brasília, 09 de dezembro de 1998.
- CHADWICK, S.S. (1988), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Reference Services Review, Vol. 16 No. 4, pp. 31-34. <https://doi.org/10.1108/eb049034>
- CHANDRA, R; ADAB, A. **Rubber & Plastic Waste: Recycling, Reuse And Future Demand**. Paperback, 2004. 172 p.
- Eureka Project EU. **NEW USES FOR RECYCLED PET**. EurekaNetwork. 2 p. Disponível em: <https://www.eurekanetwork.org/>. Acesso em: 12 Dez. 2019.
- GEYER, B; LORENZ, G; KANDELBAUER, A. Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 10, n. 7, p. 559-586, 2016.
- GUPTA, Prashant; BHANDARI, Subhendu. Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles: Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis. **Plastics Design Library**, p. 109-134, 2019.
- IGNATYEV, Igor A; THIELEMANS, Wim; VANDER BEKE, Bob. Recycling of Polymers: A Review . **ChemSusChem**, v. 7, p. 1579-1593, 2014.

- JANKAUSKAITĖ, Virginija; MACIJAUSKAS, Gintaras; LYGAITIS, Ramūnas. Polyethylene and Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. **MATERIALS SCIENCE**, v. 14, n. 2, p. 1320-1392, 2008.
- MACDONALD, W. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, v. 51, p. 923-930, 2002.
- MARK, Herman F.. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 4. ed. New Jersey: Wiley, v. 15, 2014. 12344 p.
- ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia; DE PAOLI, Marco. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, p. 121-132, jun2009.
- ROSAMARINHO, Marcelo G. *et al.* HIDRÓLISE PARCIAL DA SUPERFÍCIE DO POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET): TRANSFORMANDO UM REJEITO EM UM MATERIAL DE TROCA CATIONICA PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 32, p. 6, 2009.
- SAATY, T. L. How to Make a Decision: The Analytic Hierarchy Process. **Interfaces**. V. 24, p. 19-43, 1991.
- VIJAYKUMAR, Sinha; PATEL, Mayank R. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. **Journal of Polymer and Environment**, v. 18, p. 8-25, 2010.
- WILLIAMS, Paul T. **Waste Treatment and Disposal**. 2. ed. Wiley, v. 1, 2005. 392p.
- YOSHIOKA, Toshiaki; SATO, Tsugio ; OKUWAKI, Akitsugu. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 9, 31 may. 1994.