

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE PETRÓLEO**

**BRUNA MEDEIROS TRINDADE
LAURA PAIVA PAULA**

**DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE RECICLAGEM
QUÍMICA DE PET VIA HIDRÓLISE ALCALINA**

**BRUNA MEDEIROS TRINDADE
LAURA PAIVA PAULA**

**DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE RECICLAGEM
QUÍMICA DE PET VIA HIDRÓLISE ALCALINA**

Projeto Final apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química, oferecido pelo departamento de Engenharia Química e de Petróleo da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Química.

ORIENTADORES

Prof. Dr. Hugo Alvarenga Oliveira

Prof^a. Dra. Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

T832d Trindade, Bruna Medeiros
Dimensionamento de uma planta de reciclagem química de PET
via hidrólise alcalina / Bruna Medeiros Trindade, Laura Paiva
Paula ; Hugo Alvarenga Oliveira, orientador ; Alessandra da
Rocha Duailibe Monteiro, coorientadora. Niterói, 2022.
97 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia
Química)-Universidade Federal Fluminense, Escola de
Engenharia, Niterói, 2022.

1. Reciclagem química. 2. PET. 3. Hidrólise alcalina. 4.
Simulação de processos. 5. Produção intelectual. I. Paula,
Laura Paiva. II. Oliveira, Hugo Alvarenga, orientador. III.
Monteiro, Alessandra da Rocha Duailibe, coorientadora. IV.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia. V.
Título.

CDD -

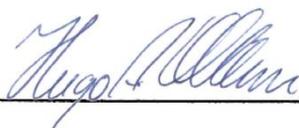
**BRUNA MEDEIROS TRINDADE
LAURA PAIVA PAULA**

**DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE RECICLAGEM
QUÍMICA DE PET VIA HIDRÓLISE ALCALINA**

Projeto Final apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química, oferecido pelo departamento de Engenharia Química e de Petróleo, da Escola de Engenharia, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 31 de janeiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA



Hugo Alvarenga Oliveira, D.Sc. – TEQ-UFF

Presidente da Banca - Orientador



Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro, D.Sc. – TEQ-UFF - Orientadora



Ana Carla da Silveira Lomba Sant'Ana Coutinho, D.Sc. – TEQ-UFF



Thais Tozatto Veríssimo Lobo, Eng. - Radix Eng. e Desenv. de Software

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço profundamente e com todo meu amor à minha mãe Bianca, que dedicou toda sua vida a me apoiar. Sempre esteve ao meu lado e me lembrou de que sou capaz. Sem você eu não estaria aqui. Essa etapa vencida também é uma vitória sua. Agradeço a toda a minha família pelo apoio e carinho, em especial à minha avó Maria Eugênia, às minhas tias Flávia, Ivanise e Beatriz e ao meu pai Márcio.

À Laura pelo convite para realizar este trabalho e por ser minha dupla de estágio também. Agradeço por toda a paciência, pelos conhecimentos passados, desesperos compartilhados, pela confiança em mim e, principalmente, pela amizade que criamos.

Aos meus amigos da UFF que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, com quem compartilhei muitos momentos. Matheus, por ter sido minha companhia nos primeiros dias aqui e por estar comigo até hoje, sua amizade é muito importante para mim. Paula e Ana Luiza pela amizade que construímos ao longo desses anos e que espero levar para vida. Gabriel Hage, sou muito grata por ter te encontrado, por todo o apoio recebido e pela conexão que temos um com outro.

Às minhas amigas de Volta Redonda, que sempre estiveram ao meu lado. Giannini e Lara, obrigada pela amizade de anos e por todo o apoio, e até por me ouvirem falar sobre PET. Carol, obrigada por estar sempre vibrando pelas minhas conquistas. Natália, obrigada pelos momentos felizes, pelos incentivos e o apoio nos momentos difíceis. Clara, obrigada pela amizade de sempre. Amanda, Arthur, Gabriela de Paula, Gabriella Teixeira, Mariana e Milton, começamos a trajetória acadêmica na UERJ e, mesmo com destinos diferentes, continuamos sempre juntos.

A toda minha equipe da Radix pela experiência profissional adquirida e por serem parte de uma etapa muito importante da minha vida. Em especial Thais, Valdir, Sebastián e Fabrício por terem me recebido tão bem e por terem me ensinado tanto.

Por fim, agradeço à Universidade Federal Fluminense e a todos os professores pelos conhecimentos passados e por permitirem a minha graduação. Fernando Peixoto e Ana Carla, obrigada por serem referência de profissionais e por me inspirarem. Hugo e Alessandra, obrigada por aceitarem nos orientar neste trabalho e, também, pelos aprendizados e risadas compartilhadas.

Bruna Medeiros Trindade

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, Tita e Ney por sempre batalharem para que eu tivesse as melhores oportunidades. Vocês são meus exemplos de vida. À minha irmã, Lia, por sempre me incentivar a dar o meu melhor. À tia Glaucia, tio Mauricio, Pedro e minha avó Dora por estarem comigo em todos os momentos.

Agradeço a meu namorado Daniel por ser a melhor pessoa que poderia ter ao meu lado desde o início da faculdade. Obrigada por toda ajuda, por me apoiar em todas as minhas decisões e me alegrar nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos amigos que fiz durante o curso, pela troca de conhecimento. Principalmente ao Gabriel Hage e a Carol Daumas por estarem comigo a todo momento. Vocês foram essenciais para meu dia a dia na universidade.

Agradeço ao Laboratório RECAT, onde tive a oportunidade de desenvolver projetos de pesquisa junto a professores e alunos que me ensinaram muito. Agradeço também ao Ramo Estudantil IEEE UFF que foi essencial para meu desenvolvimento interpessoal e me proporcionou experiências memoráveis.

Agradeço a Radix e especialmente à equipe de processo que me possibilita botar em prática o que aprendi durante a faculdade todos os dias. À equipe de Downstream, principalmente ao Fabrício. À Juliana, Valdir e Igor pela parceria diária, e à Luciana por ser minha referência de Engenheira de Processo. À Thais, que escolhemos para a nossa banca, por ter me ensinado muito e por estar sempre disposta a me ajudar.

Agradeço imensamente a Bruna, pela parceria na realização deste trabalho e na Radix. Além da sua imensurável dedicação, destaco a amizade que desenvolvemos durante a execução deste trabalho que nunca imaginei que pudesse ser possível de forma remota.

Agradeço ao nosso orientador Hugo por toda a ajuda e amizade nesses últimos anos. Agradeço também a nossa orientadora, Alessandra, pela sua disponibilidade e ensinamentos. Vocês foram essenciais para este trabalho. Obrigada por todos os conselhos e pelas reuniões descontraídas.

Por fim, agradeço à Universidade Federal Fluminense e aos professores do departamento de Engenharia Química por terem sido essenciais para a meu desenvolvimento. E em especial à Ana Carla, por ter aceitado fazer parte da banca deste trabalho, que é um momento fundamental para a minha formação.

Laura Paiva Paula

RESUMO

O descarte excessivo e inadequado de resíduos plásticos é uma preocupação crescente, sendo o PET um dos principais materiais encontrados entre os mais descartados. Buscando diminuir os impactos ambientais e combater a poluição, diferentes métodos de reciclagem foram desenvolvidos para o PET pós-consumo, os quais são divididos em três tipos: mecânica, química e energética. Entre estes, na reciclagem química é realizada a despolimerização do polietileno tereftalato, permitindo que o monômero obtido seja reutilizado em novos processos de produção de PET, fechando a cadeia da Economia Circular para este material. Embora diversas reações possam ser realizadas para causar a quebra deste polímero, a hidrólise alcalina mostra-se como um método promissor por permitir a reciclagem de resíduos com maiores índices de contaminação que os demais métodos, tendo como produtos o ácido tereftálico e o etilenoglicol. Teve-se como objetivo projetar uma planta de reciclagem química de PET por hidrólise alcalina, realizando-se a simulação do processo pelo *software* UniSim e o dimensionamento dos principais equipamentos, que são tanque atmosférico, bomba, trocadores de calor, reator de despolimerização, reator de formação de TPA, filtros, coluna de destilação e vaso de *flash*. Os resultados indicaram que para uma alimentação de 9,5 kt de PET por ano, a produção de ácido tereftálico seria de 7,8 kt/ano e de etilenoglicol de 2,54 kt/ano, o que representa rendimentos de 95% e 83% respectivamente.

Palavras-chave: reciclagem química; PET; hidrólise alcalina; simulação de processos

ABSTRACT

Excessive and inadequate disposal of plastic waste is a growing concern, with PET being one of the main materials found among the most discarded. Seeking to reduce pollution and other environmental impacts, different recycling methods were developed for post-consumer PET, which are divided into three types: mechanical, chemical and energy recycling. Among these, in chemical recycling, polyethylene terephthalate is depolymerized, allowing the monomer obtained to be reused in new PET production processes, closing the Circular Economy loop for this material. Although several reactions can be carried out to depolymerize the PET, alkaline hydrolysis is a promising method for allowing the recycling of residues with higher levels of contamination than other methods, producing terephthalic acid and ethylene glycol. The objective was to design a PET chemical recycling plant by alkaline hydrolysis method, simulating the process using UniSim software and dimensioning of the main equipment, which are atmospheric tank, pump, heat exchangers, depolymerization reactor, TPA formation reactor, filters, distillation column and flash vessel. The results indicated that for recycling 9.5 kt of PET per year, the production of terephthalic acid would be 7.8 kt/year and of ethylene glycol 2.54 kt/year, which represents yields of 95% and 83% respectively.

Keywords: chemical recycling; PET; alkaline hydrolysis; process simulation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS	17
2.2. ECONOMIA CIRCULAR.....	19
2.3. POLIETILENO TEREFTALATO	21
2.3.1. Características.....	21
2.3.2. Reação de Síntese do PET	23
2.3.3. Descarte e Reciclagem de PET	25
2.4. TIPOS DE RECICLAGEM	26
2.4.1. Reciclagem Mecânica	27
2.4.2. Reciclagem Energética	28
2.4.3. Reciclagem Química	29
2.4.3.1. <i>Glicólise</i>	30
2.4.3.2. <i>Metanólise</i>	31
2.4.3.3. <i>Hidrólise Neutra</i>	32
2.4.3.4. <i>Hidrólise Ácida</i>	33
2.4.3.5. <i>Hidrólise Alcalina</i>	34
2.4.4. Comparação entre os métodos.....	37
3. METODOLOGIA	38
3.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	38
3.2. BALANÇO DE MASSA E PRINCIPAIS VARIÁVEIS	39
3.3. SIMULAÇÃO.....	41
3.4. DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS	43
3.4.1. Tanque	44
3.4.2. Bomba	45
3.4.3. Trocadores de calor	48
3.4.4. Reator de Despolimerização.....	54
3.4.5. Reator de Formação de TPA	55
3.4.6. Filtros	56
3.4.7. Coluna de Destilação	57
3.4.8. Vaso de <i>Flash</i>	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. BALANÇO DE MASSA	63

4.2.	DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS	64
4.2.1.	Tanque	64
4.2.2.	Bomba	66
4.2.3.	Trocador de calor.....	68
4.2.4.	Reator de Despolimerização.....	71
4.2.5.	Reator de Formação de TPA	74
4.2.6.	Filtros	76
4.2.7.	Coluna de Destilação	77
4.2.8.	Vaso de <i>Flash</i>	80
4.3.	AVALIAÇÃO GERAL DA PLANTA.....	81
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	APÊNDICE	91

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Porcentagem da disposição final adequada versus inadequada de RSU no Brasil (t/ano)
- Figura 2.2: Simbologia das embalagens poliméricas
- Figura 2.3: Economia Circular na produção do PET
- Figura 2.4: Estrutura química do PET
- Figura 2.5: Reações de preparação do PET. a) Esterificação direta. b) Transesterificação. c) Policondensação
- Figura 2.6: Copolímeros de PET
- Figura 2.7: Diagrama com os tipos de reciclagem do PET
- Figura 2.8: Esquemático da reciclagem mecânica do PET
- Figura 2.9: Reação de glicólise do PET
- Figura 2.10: Reação de metanólise do PET
- Figura 2.11: Modelo de despolimerização do PET via hidrólise neutra
- Figura 2.12: Reação de despolimerização do PET via hidrólise ácida
- Figura 2.13: Reação de despolimerização do PET via hidrólise alcalina
- Figura 2.14: Fluxograma de processo de hidrólise alcalina
- Figura 3.1: Fluxograma de Processos da Reciclagem de PET via hidrólise alcalina
- Figura 3.2: Esquema para escolha do modelo termodinâmico
- Figura 3.3: Exemplo de Bomba de Deslocamento Positivo
- Figura 3.4: Ciclo de filtração do tambor rotativo
- Figura 3.5: Representação da rosca transportadora
- Figura 3.6: Representação do vaso de *flash*
- Figura 4.1: Simulação da planta de reciclagem de PET
- Figura 4.2: Representação do Tanque
- Figura 4.3: Representação da bomba
- Figura 4.4: Representação geral dos trocadores de calor
- Figura 4.5: Esquemático das Bateladas simultâneas dos reatores
- Figura 4.6: Representação dos Reatores
- Figura 4.7: Representação do Retor de Formação do TPA
- Figura 4.8: Representação da coluna de destilação
- Figura 4.9: Representação da rosca transportadora e vaso de *flash*
- Figura 4.10: Comparação entre gasto energético de separação e compra dos produtos

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades do PET

Tabela 2.2: Métodos de reciclagem química do PET e suas características

Tabela 3.1: Propriedades das substâncias para criação de componentes hipotéticos

Tabela 3.2: Calor de formação das substâncias utilizadas

Tabela 4.1: Dimensões e condições de operação do tanque

Tabela 4.2: Dados de processo do tanque

Tabela 4.3: Head de sucção e descarga

Tabela 4.4: Dados de processo da bomba de deslocamento positivo

Tabela 4.5: Dados de processo do trocador de calor com eficiência energética

Tabela 4.6: Dados de processo do trocador de calor para aquecimento do fluido

Tabela 4.7: Dados de processo do trocador de calor para resfriamento do fluido

Tabela 4.8: Quantidade de reatores para bateladas simultâneas

Tabela 4.9: Dimensões do reator de despolimerização

Tabela 4.10: Dados de processo do reator de despolimerização

Tabela 4.11: Dimensões do reator de formação de TPA

Tabela 4.12: Dados de processo do reator de formação de TPA

Tabela 4.13: Variáveis para cálculo de perda de carga do filtro

Tabela 4.14: Dados de processo do filtro de PET

Tabela 4.15: Dados de processo do filtro de TPA

Tabela 4.16: Dados das correntes de entrada e saída da coluna de destilação

Tabela 4.17: Dados de processo da coluna de destilação

Tabela 4.18: Dados para dimensionamento do vaso de *flash*

Tabela 4.19: Dados de processo do vaso de *flash*

Tabela 4.20: Gasto Energético dos Equipamentos

Tabela 4.21: Energia para resfriamento

Tabela A.1: Balanço de Massa

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas e siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHET – Tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (*bis(2-hydroxyethyl) terephthalate*)

CAPEX – Despesas de capital (*capital expenditure*)

DMT – Tereftalato de dimetila (*Dimethyl terephthalate*)

EG – Etilenoglicol

LMTD - Diferença logarítmica de temperatura média

Na₂-TPA – Tereftalato dissódico

NRTL – *Non-Random-Two-Liquid*

OPEX – Despesas operacionais (*Operational Expenditure*)

PCR – Reciclado pós consumo

PE – Polietileno

PET – Polietileno tereftalato

PFD – Fluxograma de Processo (*Process Flow Diagram*)

PP – Polipropileno

PVC – Poli(cloreto de vinila) (*Polyvinyl chloride*)

RSU – Resíduos sólidos urbanos

TPA – Ácido tereftálico (*Terephthalic acid*)

Símbolos

A - Área do filtro

A_c - Área transversal do vaso *flash*

A_s - Área do casco

A_t - Área dos tubos

A_t' - Área de um tubo

B - Distância entre as chicanas

c - Massa de sólidos em suspensão / massa de líquido

C' - Espaço livre entre os tubos

c_p - Capacidade térmica a pressão constante

D - Diâmetro

Dc - Diâmetro da coluna de destilação
De - Diâmetro equivalente do casco
D_i = Diâmetro interno da tubulação
Ds - Diâmetro interno do casco
f = Coeficiente de atrito
F = Vazão volumétrica do fluido
g = Aceleração da gravidade
Gs - Velocidade mássica no casco
Gt - Velocidade mássica nos tubos
H – Altura
H_d = Altura manométrica de descarga
H_{Ld} = Perda de carga na descarga
H_{Ls} = Perda de carga na sucção
H_s = Altura manométrica de sucção
h₀ - Coeficiente de película do casco
h_f - Espaço entre o nível máximo de líquido e o bocal de entrada no vaso *flash*
h_{io} - Coeficiente de película dos tubos
h_i - Coeficiente de película dos tubos corrigido
h_L - Altura do líquido
h_v - Altura do bocal de entrada até o topo do vaso *flash*
ID - Diâmetro interno dos tubos
j_H - Fator de transferência de calor
k - Condutividade térmica
K_{drum} - Constante empírica
L - Comprimento dos tubos
l_t - Espaçamento entre os pratos
ṁ - Vazão mássica
N - Número de chicanas
n - Número de passagens dos tubos
N_t - Número de tubos
OD - Diâmetro externo dos tubos
Pd = Pressão na descarga
Ps = Pressão na sucção

ΔP - Perda de carga
 ΔP_r - Perda de carga do retorno nos tubos
 ΔP_s - Perda de carga no casco
 ΔP_t - Perda de carga nos tubos
 ΔP_T - Perda de carga total nos tubos
 P_T - Passo dos tubos
 Q - Calor
 R_D - Fator de incrustação
 Re - Número de Reynolds
 Re_s - Número de Reynolds no casco
 Re_t - Número de Reynolds nos tubos
 S - Densidade relativa
 ΔT - Diferença de temperatura
 ΔT_F - Diferença de temperatura de saída do fluido quente e de entrada do fluido frio
 ΔT_Q - Diferença de temperatura de entrada do fluido quente e de saída do fluido frio
 T_{fe} - Temperatura de entrada do fluido frio
 T_{fs} - Temperatura de saída do fluido frio
 T_{qe} - Temperatura de entrada do fluido quente
 T_{qs} - Temperatura de saída do fluido quente
 t_F - Tempo de filtração
 t - Tempo de residência
 U - Coeficiente global de troca térmica
 U_C - Coeficiente global limpo
 U_D - Coeficiente global de projeto
 u_{perm} - Velocidade admissível do vapor
 u_v - Velocidade máxima do vapor
 v - Velocidade
 v_d = Velocidade do fluido na descarga
 v_s = Velocidade do fluido na sucção
 V - Volume
 V_F - Volume de filtrado
 V_{surge} - Volume de compensação de líquido
 V_{apw} - Máxima taxa de vapor

W - Vazão de alimentação

W - Vazão mássica no casco

w - Vazão mássica nos tubos

W_L - Vazão mássica de líquido

W_v - Vazão mássica de vapor

Z_d = Altura na descarga

Z_s = Altura na sucção

α - Resistividade específica da torta

ε = Rugosidade da tubulação

μ - Viscosidade do filtrado

ρ - Densidade do filtrado

ρ_d = Densidade do fluido na descarga

ρ_L - Densidade de líquido

ρ_s = Densidade do fluido na sucção

ρ_v - Densidade de vapor

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de consumo e a busca pelo novo, torna os produtos cada vez mais descartáveis, aumentando a geração de resíduos no mundo. Só no Brasil, 82,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) são geradas por ano (ABRELPE, 2021), sendo apenas 1,07 milhões de toneladas recicladas (SNIS, 2020).

O Panorama publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2021) constatou que o volume total de materiais recicláveis recuperados em 2019 foi de 354 mil toneladas, sendo que 76 mil toneladas foram de plástico. Os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos do país são o polietileno (PE), o polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) (DA APARECIDA, 2005).

A indústria de reciclagem de PET pós-consumo surgiu como uma necessidade de melhorar a gestão de resíduos, já que o material possui uma lenta taxa de decomposição natural. Um conceito muito discutido atualmente é a Economia Circular, que preza pela não transformação de recursos em resíduos, mas sim na garantia de que esses recursos sejam mantidos em um processo o máximo possível sem perder a sua qualidade (TIOSSI; SIMON, 2021). Assim, o estudo e a aplicação da reciclagem do polietileno tereftalato contribui com essa iniciativa, resultando em ações mais sustentáveis.

Tratando-se, então, do PET, sua síntese pode ser realizada a partir da policondensação do etilenoglicol (EG) com ácido tereftálico (TPA), sendo um termoplástico versátil devido às suas propriedades mecânicas e térmicas, como leveza e alta resistência ao calor e a diferentes produtos químicos (ÜGDÜLER *et al.*, 2020).

Já a sua recuperação pode ocorrer através da reciclagem mecânica, química ou energética (incineração), cada qual com as suas variações e particularidades. Este trabalho tem como foco a reciclagem química, devido a sua capacidade de recuperação da matéria-prima original, obtendo-se um produto de maior qualidade e aplicação.

Existem diferentes processos de reciclagem química como glicólise, metanólise e hidrólise, que por sua vez pode ser neutra, ácida ou alcalina. Esta última representa uma solução ainda pouco aplicada industrialmente, mas com vantagens promissoras, permitindo

não só a reciclagem do PET, mas também a obtenção da sua matéria-prima (KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002). A hidrólise alcalina, também conhecida como saponificação, é realizada com solução aquosa de NaOH resultando em ácido tereftálico de alta pureza e etilenoglicol.

A contaminação do PET é um problema recorrente que a reciclagem enfrenta, visto que muitos objetos possuem um material misto, como embalagens com mistura de metais e plásticos, além de pigmentos e até resíduos alimentares (FORLIN; FARIA, 2002). Logo, um processo econômico e eficiente, que consiga retirar esses contaminantes e retornar com o monômero para a cadeia produtiva, torna-se necessário.

Uma das vantagens da despolimerização do PET via hidrólise alcalina é que são tolerados altos níveis de contaminação do PET pós-consumo, além de ser um processo relativamente simples e mais barato que a metanólise, portanto é benéfico realizar este processo em escala industrial (KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002).

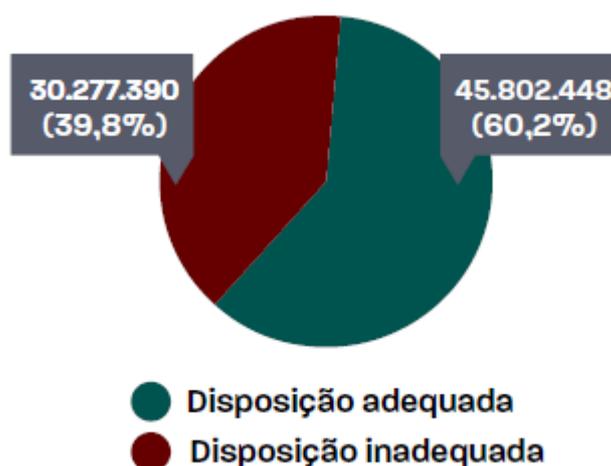
Desse modo, o presente trabalho tem como principal objetivo a realização do projeto de uma planta de reciclagem de PET. Para isso, elaborou-se um estudo dos processos de reciclagem, com foco na hidrólise alcalina. Com base nos artigos selecionados, foi proposta uma planta em escala industrial. A simulação da planta foi desenvolvida para a obtenção das principais variáveis do processo, que foram utilizadas para o dimensionamento dos principais equipamentos desta planta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS

Embora grande parte dos resíduos coletados no Brasil seja descartada em aterros sanitários, uma parcela significativa deles ainda é disposta de forma inadequada em lixões e aterros controlados, como visto na Figura 2.1. Além disso, estima-se que até 2050 o país aumentará em 50% a sua geração de RSU (ABRELPE, 2020).

Figura 2.1: Porcentagem da disposição final adequada versus inadequada de RSU no Brasil (t/ano)



Fonte: ABRELPE (2021)

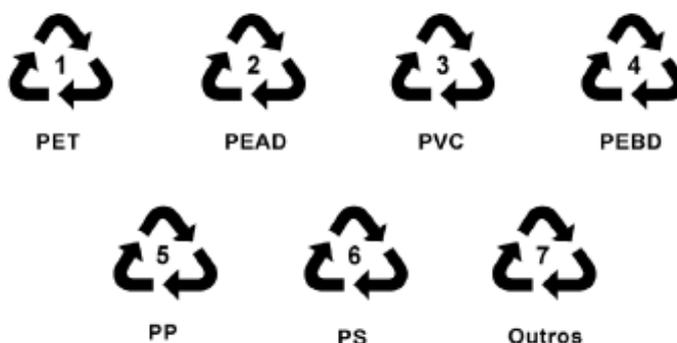
O descarte de resíduos plásticos gera diversas preocupações, como acúmulo em aterros sanitários, que na maioria dos países tem espaço limitado, e a baixa biodegradabilidade dos plásticos, que se mostra como um problema quando eles são descartados inadequadamente no meio ambiente. A reciclagem ajuda a reduzir o nível de poluição ambiental e a utilização de matéria prima fóssil (SHOJAEI; ABTAHI; NAJAFI, 2020).

Os plásticos são divididos em termofixos e termoplásticos. Os materiais termofixos são aqueles que ao serem amolecidos sob aquecimento e posteriormente resfriados, tornam-se rígidos de forma irreversível (FORLIN; FARIA, 2002). Já os

termoplásticos, polímeros que podem ser aquecidos para amolecerem e resfriados para endurecem durante repetidas vezes e de forma reversível, são cada vez mais consumidos mundialmente. Possuem uma vasta gama de aplicação devido às suas propriedades como baixa densidade e alta resistência ao impacto, além de serem moldáveis a quente e bons isolantes térmicos e elétricos (DA APARECIDA, 2005). Em aproximadamente 70 anos foram produzidas 9,2 bilhões de toneladas de plástico no mundo (ZAMORA *et al.*, 2020), sendo que 9% desse valor foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram descartados em aterros ou no meio ambiente (DAMAYANTI; WU, 2021).

No Brasil, as resinas termoplásticas são classificadas e identificadas segundo a Norma NBR 13.230 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como mostrado na Figura 2.2. O PET (polietileno tereftalato) pode ser encontrado em embalagens de alimentos e garrafas de bebidas, o PEAD (polietileno de alta densidade) em garrafas de produtos de limpeza e utensílios domésticos, e o PVC (policloreto de vinila) em tubulações e revestimentos de piso. Já o PEBD (polietileno de baixa densidade) está presente em sacos plásticos e revestimentos de caixas de leite, enquanto o PP (polipropileno) é utilizado em embalagens de alimentos, caixas de DVD e acabamento interno de carros. Por sua vez, o PS (poliestireno) é encontrado em isolamentos e alguns potes de iogurte. A classificação “Outros” abriga diversos outros tipos de plástico utilizados em roupas, brinquedos, CDs e DVDs, e caixas de aparelhos eletrônicos (ZAMORA *et al.*, 2020).

Figura 2.2: Simbologia das embalagens poliméricas



Fonte: ABNT (2008 apud DA APARECIDA, 2005)

Embora sejam devidamente identificadas, algumas embalagens não são recicladas por falta de recursos, mercado comprador e indústrias de transformação (ZAMORA *et al.*,

2020). Este fato mostra a importância do investimento em estudo e tecnologia neste setor, pois a reciclagem traz benefícios não apenas ecológicos, mas também impacta a sociedade e a economia do Brasil e do mundo.

As indústrias de embalagens são um dos principais setores focados em reciclar seus resíduos plásticos, os quais são formados, principalmente, por PET, PVC, PP e PE (DA APARECIDA, 2005). Entretanto, a presença de contaminantes e de resíduos alimentares, dificulta esse processo. Outro ponto importante é que quanto menor a quantidade de polímeros diferentes em um resíduo, mais fácil e atrativa economicamente é a sua reciclagem (FORLIN; FARIA, 2002).

Segundo o Décimo Censo da Reciclagem do PET no Brasil, a maior parte desse polímero reciclado é destinada à produção de resinas insaturadas e alquídicas, a indústria têxtil e a embalagens de alimentos e de outros produtos (ABIPET, 2016).

Com o crescimento do mercado de reciclagem, há a geração de emprego e renda, além do aumento do faturamento do setor (DE ANDRADE, 2016). A implementação e fomento de programas de coleta seletiva, por exemplo, e a redução de tributação e isenção fiscal para produtos reciclados também são efeitos socioeconômicos dessa ação (FORLIN; FARIA, 2002).

Visto isso, nota-se a importância da reciclagem para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos e para a sociedade como um todo. Suas diferentes técnicas precisam ser estudadas para serem implementadas da melhor maneira possível, buscando solucionar a questão ambiental do descarte de lixo, principalmente do plástico.

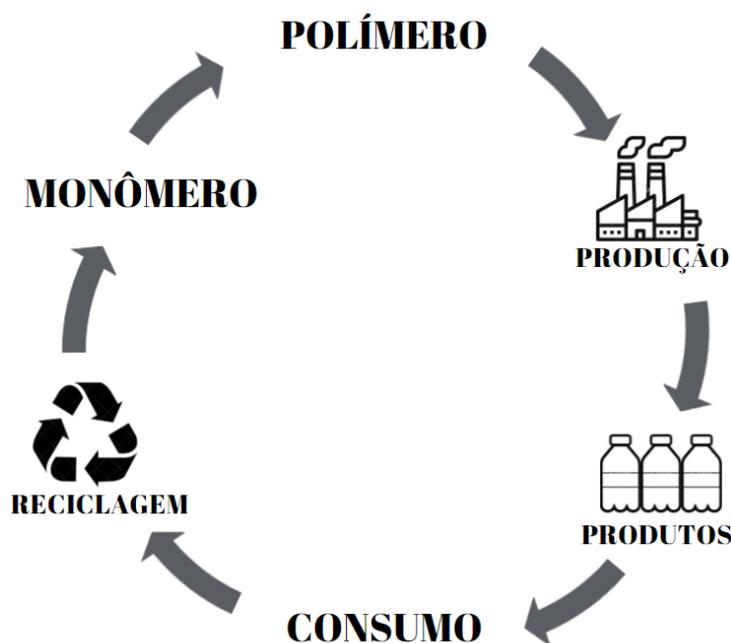
2.2. ECONOMIA CIRCULAR

O conceito de economia circular se resume ao aproveitamento máximo dos recursos, minimizando a geração de resíduos, ou seja, ao chegar em seu suposto fim, um produto que seria descartado pode ser utilizado como matéria-prima de outro ou até do mesmo processo, permanecendo em um ciclo fechado (LEITÃO, 2015). Esse modelo visa o desenvolvimento sustentável e a proteção ambiental por meio da adaptação dos processos produtivos que passam a ser regenerativos (TIOSSI; SIMON, 2021).

Segundo a Confederação Nacional da Indústria, em 2019, 76% das empresas brasileiras já praticavam a economia circular, sendo a reciclagem de materiais e o reuso de água as principais iniciativas aplicadas (PORTAL DA INDÚSTRIA, 2021).

Dessa forma, aplicando o conceito de economia circular à indústria do PET (Figura 2.3), torna-se necessário analisar o processo produtivo e o descarte dos materiais junto aos seus impactos sociais, econômicos e ambientais. Seguindo o modelo, soluções devem ser propostas para se alcançar uma economia circular na cadeia produtiva do plástico, visando minimizar os riscos à sustentabilidade do sistema (GHASEMI *et al.*, 2021).

Figura 2.3: Economia Circular na produção do PET



Fonte: Autoria própria

A reciclagem do PET, então, é uma etapa importante dentro deste ciclo, contribuindo não só para gestão de resíduos sólidos, mas também para conservação de matérias-primas brutas e de energia (ACHILIAS; KARAYANNIDIS, 2004). Além disso, a economia circular tem um papel social, contribuindo para geração de emprego e renda (PORTAL DA INDÚSTRIA, 2021).

2.3. POLIETILENO TEREFALATO

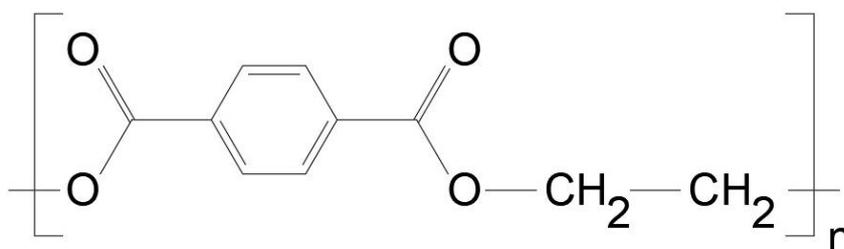
2.3.1. Características

O polietileno tereftalato (PET) foi sintetizado pela primeira vez por Whinfield e Dickson na década de 50 e atualmente é um dos termoplásticos mais utilizados do mundo (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Patentado originalmente pela DuPont Chemical Company durante a pesquisa para a formação de fibras com novos polímeros, o PET hoje representa mais de 50% da produção de fibras sintéticas, sendo utilizado puro ou misturado com algodão ou lã para conferir propriedades como lavagem, desgaste e resistência a vincos para a fibra. No início dos anos 1970, a técnica de sopro para a produção das garrafas começou a ser utilizada, impactando o mercado de embalagens (CRIPPA; MORICO, 2019).

No Brasil, o PET começou a ser utilizado em bebidas carbonatadas por volta dos anos 1990, mas sua aplicação inicial foi no setor têxtil (FARHAN, 2016). Além disso, atualmente também pode ser combinado com fibras de vidro para fabricação de compósitos, revelando-se um polímero com uma ampla aplicação comercial (MANDAL; DEY, 2019).

Esta variedade de aplicações se deve às suas propriedades mecânicas (como alta resistência à tração) e térmicas, além de ser transparente e leve (MANDAL; DEY, 2019). É um material totalmente reciclável e, por ser um termoplástico, tem a possibilidade de reprocessamento, podendo ser fundido e moldado novamente por diversas vezes (LACERDA, 2019). Sua estrutura pode ser vista na Figura 2.4.

Figura 2.4: Estrutura química do PET



Fonte: Autoria própria

Como observado, os anéis aromáticos presentes na sua cadeia principal permitem que a molécula tenha alta estabilidade hidrolítica (estabilidade na presença de água), além de possuir alta temperatura de fusão, por volta dos 265 °C (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

Junto a isso, o PET possui uma boa resistência química, baixa absorção de sabor e uma barreira a gases, o que justifica a sua vasta aplicação em garrafas e embalagens alimentícias, além de filmes termicamente estabilizados e de fibras para indústria têxtil (SULYMAN; HAPONIUK; FORMELA, 2016). As propriedades físicas e químicas padrão do PET comercial podem ser observadas na Tabela 2.1. Outras propriedades importantes são a sua solubilidade em fenol/tetraclorofenol 50:50, hexafluor-isopropanol, ácido trifluoracético, triclorofenol e a insolubilidade em água, hidrocarbonetos, álcoois e cetonas (LACERDA, 2019).

Tabela 2.1: Propriedades do PET

Propriedade	Valor
Massa molar (da unidade de repetição)	192 g/mol
Massa específica	1,41 g/cm ³
Temperatura de fusão	265 °C
Entalpia de fusão	166 J/g
Força de ruptura	50 MPa
Resistência à tração (módulo de Young)	1700 MPa
Resistência ao impacto	90 J/m
Absorção de água (depois de 24 h)	0,5 %

Fonte: AWAJA; PAVEL (2005)

Outro fator referente à aplicabilidade do PET é a sua viscosidade intrínseca, que é utilizada na indústria para determinar a massa molar do polímero. Essa propriedade varia de acordo com as etapas de produção do polímero, dependendo da aplicação a qual será destinado. A viscosidade intrínseca do PET aplicado em fitas de gravação, por exemplo, é de 0,6 dl/g, enquanto para fabricação de garrafas de bebidas, esse valor varia de 0,73 a 0,8 dl/g (DE ANDRADE, 2016).

A viscosidade intrínseca depende do comprimento das cadeias dos polímeros, ou seja, quanto mais longas, mais entrelaçamentos entre as cadeias ocorrem e maior é a viscosidade intrínseca. Desse modo, com a variação da massa molar do polímero, o ponto de fusão, a cristalinidade e a resistência a tração também variam (ANTON PAAR, 2022)

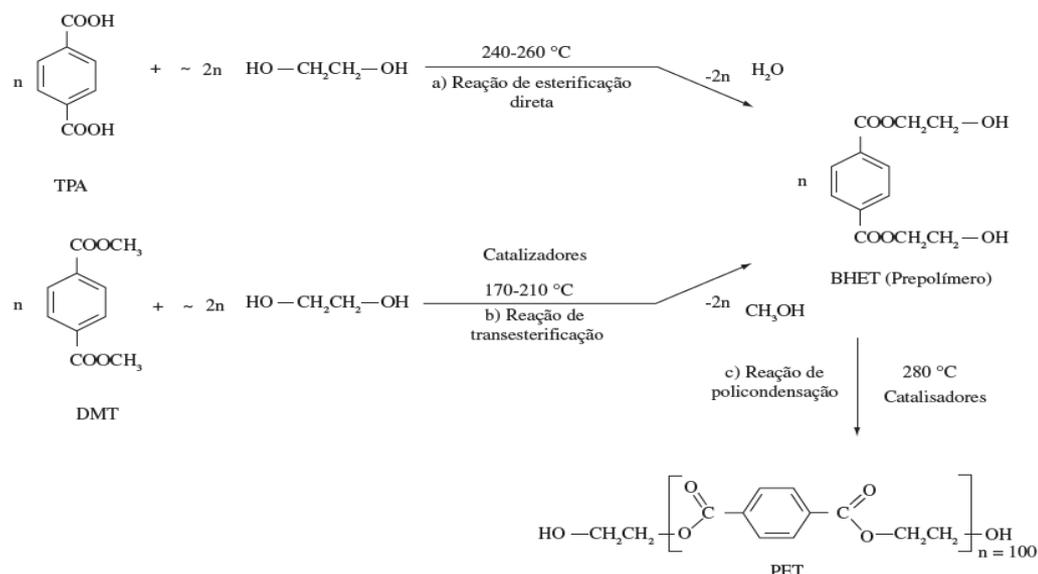
2.3.2. Reação de Síntese do PET

O processo de síntese do PET pode ocorrer por duas rotas iniciais distintas: a esterificação do ácido tereftálico (TPA) com etilenoglicol (EG) ou a transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT). Até 1960, a rota com DMT como reagente era mais utilizada para a fabricação do PET, pois o éster (DMT) era produzido com um grau de pureza maior que o TPA. Depois do desenvolvimento de um método para a produção de ácido tereftálico mais puro, a rota utilizando-o passou a ser mais aplicada (MANDAL; DEY, 2019).

A esterificação direta ocorre a uma faixa de temperatura de 240 °C a 260 °C e de pressão entre 300 e 500 KPa, enquanto a transesterificação com etilenoglicol varia entre 150 °C a 210 °C à pressão atmosférica (AWAJA; PAVEL, 2005). Estas etapas da produção são conhecidas como pré-polimerização e o produto obtido é o tereftalato de bis(2-hidroxietileno), também chamado de BHET. Nesta etapa o BHET é polimerizado até um grau de polimerização igual a 30, ou seja, possui 30 unidades estruturais repetidas.

Na etapa seguinte, conhecida como policondensação, o BHET tem seu grau de polimerização elevado de 30 até 100 unidades estruturais repetidas com temperatura por volta de 280 °C e pressão de 50 a 100 Pa (AWAJA; PAVEL, 2005). As reações de pré-polimerização e de policondensação podem ser vistas na Figura 2.5.

Figura 2.5: Reações de preparação do PET. a) Esterificação direta. b) Transesterificação. c) Policondensação

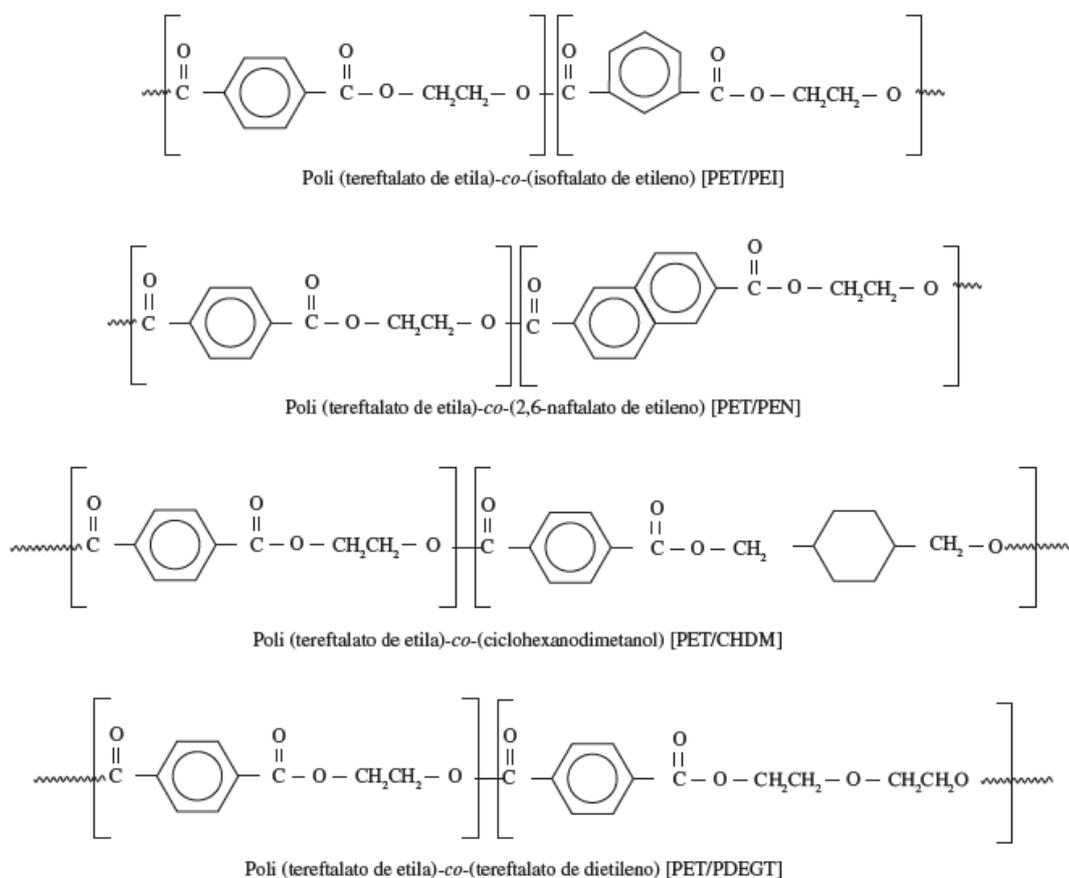


Fonte: ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI (2009)

Na policondensação, com auxílio de catalisadores, é obtido um polímero de massa molar igual a, aproximadamente, 33.000 g/mol. Caso seja necessário um produto com maior massa molecular, uma terceira etapa precisa ser realizada: a polimerização no estado sólido. Ela consiste em aumentar o grau de cristalinidade do polímero em um processo rápido e à vácuo para evitar que as moléculas fiquem aderidas umas às outras (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

Outra técnica utilizada na produção de PET é a copolimerização (Figura 2.6), que possui o objetivo de diminuir propriedades indesejadas do material, como baixa capacidade de tingimento e baixa adesão a metais, por exemplo (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Além disso, copolímeros apresentam maior ductilidade (sofrem maior deformação plástica sem se romper) e melhor capacidade de processamento e transparência, sendo normalmente utilizados para a fabricação de garrafas PET (AWAJA; PAVEL, 2005).

Figura 2.6: Copolímeros de PET



Fonte: ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI (2009)

2.3.3. Descarte e Reciclagem de PET

O PET é um dos plásticos mais consumidos, principalmente em forma de garrafas, e o seu descarte indiscriminado traz consequências graves para o meio ambiente (GOPALAKRISHNA; REDDY, 2019). A cada ano, no mundo, cerca de milhões de toneladas de resíduos de PET são transferidas para o oceano e para aterros sanitários (DAMAYANTI; WU, 2021).

A melhor maneira de reduzir o desperdício de PET é reciclando-o. A reciclagem de garrafas PET teve início em 1977 (AL-SABAGH *et al.*, 2016). Em 2019, o Brasil reciclou 311 mil toneladas do PET pós-consumo, registrando um aumento de 12% referente ao ano anterior (MARÇON, 2021). Ainda segundo o 11º Censo de Reciclagem do PET no Brasil, os fabricantes de garrafas e a indústria têxtil representam a maior parte dos consumidores de PET reciclado, que é vendido na forma de *flakes* (57%) ou de granulados (43%) (ABIPET, 2020).

O principal fator que dificulta a reciclagem é a presença de contaminantes, pois eles afetam as propriedades físico-químicas do PET reciclado (CRIPPA; MORICO, 2019). Entre eles se encontram: PVC, filmes plásticos, poliestireno, rótulos, adesivos e papéis (GOPALAKRISHNA; REDDY, 2019). Metais e corantes ou pigmentos, como negro de fumo, azul 104, verde 7 e marrom 24 (CRIPPA; MORICO, 2019) também podem estar presentes nos resíduos de polietileno tereftalato.

Diversos países possuem agências que regulam o uso, descarte e reciclagem de garrafas PET. No Brasil, o uso de PET reciclado em embalagens alimentícias é regulado pela Anvisa, e está em acordo com a norma RDC nº 20/2008, que segue as diretrizes adotadas pelos Estados Unidos e pela Comunidade Europeia. O Informe Técnico n. 71 (ANVISA, 2016) esclarece que deve haver um procedimento de validação normalizado, chamado de *challenge test*, para comprovar a eficiência da descontaminação do PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) grau alimentício. A tecnologia de descontaminação utilizada deve ser autorizada pela *Food and Drug Administration* (FDA) ou pela *European Food Safety Authority* (EFSA).

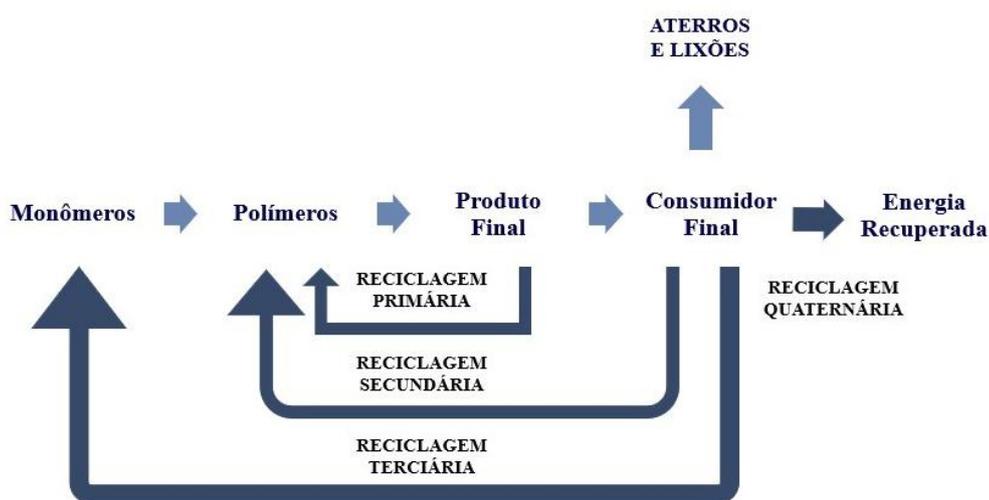
O uso de material reciclado em embalagens de bebidas carbonatadas não alcoólicas torna-se cada vez mais uma tendência. O Guaraná Antarctica®, por exemplo,

possui suas embalagens fabricadas com PET pós-consumo reciclado desde 2012 no Brasil (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Já a Coca-Cola® introduziu no mercado dos Estados Unidos em 2021 uma nova embalagem de 400mL feita totalmente com plástico reciclado (VALINSKY, 2021). A marca Terphane também utilizou PET PCR para a produção de filmes plásticos, reciclando o equivalente a 11 milhões de garrafas em 2021 (EMBALAGEM MARCA, 2021).

2.4. TIPOS DE RECICLAGEM

A reciclagem de PET pode ser classificada em quatro tipos diferentes: primária, secundária, terciária e quaternária (Figura 2.7). A reciclagem primária é o processamento de resíduos industriais resultando em um produto semelhante àquele original. A secundária, conhecida como reciclagem mecânica, envolve o reprocessamento mecânico, que contempla as etapas de separação, moagem, lavagem e fusão do PET. Já a reciclagem terciária é o tratamento químico do PET, no qual ele é reprocessado, podendo-se obter seu monômero original ou uma mistura de hidrocarbonetos. Por último, a reciclagem quaternária ou energética consiste na recuperação da energia do polímero por meio da sua incineração (AL-SABAGH *et al.*, 2016; DA APARECIDA, 2005).

Figura 2.7: Diagrama com os tipos de reciclagem do PET



Fonte: Adaptado de SHOJAEI; ABTAHI; NAJAFI (2020)

Antes dos processos de transformação do PET serem iniciados, é necessário realizar sua separação dos demais materiais presentes nos resíduos sólidos. Atualmente,

essa etapa pode ser dividida em coleta dos resíduos, classificação, varredura, redução de tamanho e limpeza dos materiais (GHASEMI *et al.*, 2021).

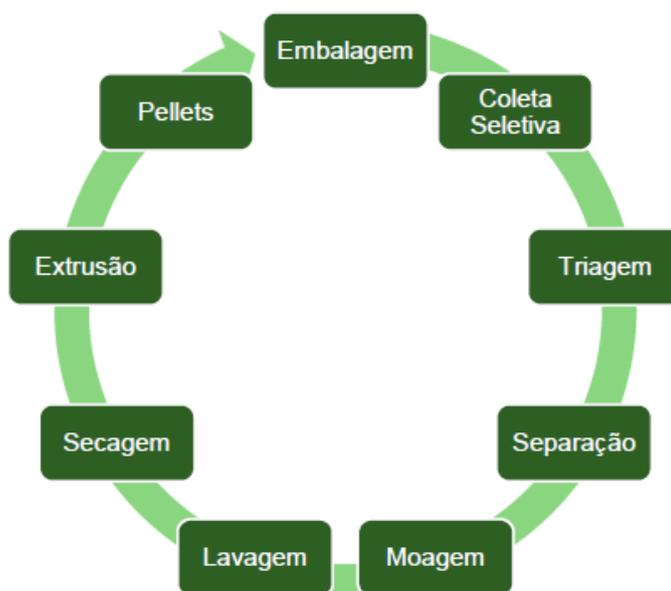
A seguir serão apresentados em maiores detalhes os diferentes tipos de reciclagem para o polietileno tereftalato com suas características, vantagens e desvantagens.

2.4.1. Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica consiste num processo físico no qual o PET pós-consumo é triturado em *flakes* ou *pellets* para ser reprocessado (Figura 2.8). Antes dessa etapa, os resíduos precisam ser corretamente separados e classificados. Depois de transformados em *flakes*, eles são lavados e secos. Essa lavagem pode ser aquosa, com solução quente de 2% de NaOH e detergente, ou com o solvente tetracloroetileno (AL-SABAGH *et al.*, 2016).

Em seguida, o material é derretido e passa por uma extrusora a 280 °C, ou seja, o PET fundido é extrusado em um molde para se obter o formato desejado (AWAJA; PAVEL, 2005). Vale ressaltar que esse método é utilizado apenas para termoplásticos, já que estes permitem derretimento e reprocessamento por diversas vezes (CHIRAYIL; MISHRA; THOMAS, 2019).

Figura 2.8: Esquemático da reciclagem mecânica do PET



Fonte: HENTOUX (2018)

Entre as vantagens da reciclagem mecânica tem-se a simplicidade do processo e seu baixo custo, além de relativamente baixo impacto ambiental (AWAJA; PAVEL, 2005). Por outro lado, pode haver a degradação das propriedades do plástico, visto que a alta temperatura na etapa de extrusão reduz o peso molecular do polímero, afetando propriedades como resistência mecânica e impermeabilidade a gases (SATO *et al.*, 2010).

Apesar desse método ser o mais consolidado atualmente, o índice de reciclagem mecânica de plásticos no Brasil foi de apenas 23% em 2020 (MAXIQUIM, 2021). Sua limitação se deve a presença de contaminantes, pois estes possuem temperaturas de fusão diferentes do polietileno tereftalato, prejudicando seu reprocessamento durante a extrusão (HENTOUX, 2018). Dessa forma, ela é mais adequada apenas para resíduos pós-industriais transparentes ou levemente coloridos, oferecendo um produto com limitações de cor, transparência e viscosidade intrínseca, restringindo sua aplicabilidade (AGUADO *et al.* 2014).

Comparativamente, o reprocessamento de 1,25 kg de PET pós-consumo por reciclagem mecânica gera 1 kg de material reciclado, enquanto por reciclagem química são necessários 1,13 kg de PET para produzir a mesma quantidade (GOPALAKRISHNA; REDDY, 2019). Além disso, o número de ciclos aceitáveis de reprocessamento mecânico para um mesmo material costuma variar em torno de seis, já que o PET degrada todas as vezes que é reprocessado (DAMAYANTI; WU, 2021).

2.4.2. **Reciclagem Energética**

A reciclagem energética é a incineração dos resíduos plásticos, tendo como objetivo a recuperação energética. O calor gerado durante a queima pode ser usado em diversos sistemas da planta como fonte de energia ou de aquecimento (CHIRAYIL; MISHRA; THOMAS, 2019). Quando realizada a combustão total, o PET utilizado em embalagens alimentícias possui alto valor combustível agregado (FORLIN; FARIA, 2002). A temperatura de ignição do PET é 500 °C e seu calor de combustão é de 22,7 MJ/kg (CHIRAYIL; MISHRA; THOMAS, 2019).

Entretanto, a chamada reciclagem energética apresenta fatores críticos, principalmente os ambientais, visto a necessidade de controle e monitoramento das

emissões gasosas tóxicas e dos resíduos sólidos formados. A necessidade de equipamentos e instalações apropriadas ao processo pode não apresentar um bom custo-benefício para a escolha desse método (FORLIN; FARIA, 2002).

2.4.3. Reciclagem Química

A reciclagem química consiste na transformação da cadeia polimérica do PET em monômeros. Dependendo do reagente e do tipo de mecanismo utilizados, pode-se obter diferentes produtos como éster, éster tereftálico, diamida tereftálica, ácido tereftálico e o etilenoglicol como subproduto (GHASEMI *et al.*, 2021). Esse processo pode ser realizado por solvólise, quando a degradação tem um solvente como água, etilenoglicol e metanol, ou por pirólise, quando a degradação ocorre por calor na ausência de oxigênio (AL-SABAGH *et al.*, 2016). A pirólise, entretanto, não é recomendada para o PET, pois há a produção de produtos contendo monóxido de carbono, dióxido de carbono e oxigênio, não desejados para esse processo, sendo este tipo de reciclagem mais indicado para outros plásticos (SINGH, RUJ, SADHUKHAN, GUPTA, 2020 apud DAMAYANTI, WU, 2021).

Também chamada de recuperação de resinas, a reciclagem química possibilita que os monômeros originais recuperados nesse processo sejam utilizados em diversas aplicações como na fabricação de fibras para tecidos (DOS SANTOS *et al.*, 2018), tintas, embalagens, garrafas para bebidas não alcoólicas carbonatadas (FORLIN; FARIA, 2002) e em compósitos de fibra de alto desempenho (GHASEMI *et al.*, 2021).

Comparando-se com os demais métodos, este apresenta vantagens referentes à descontaminação do PET, pois dependendo da reação utilizada é possível remover impurezas, como os corantes, ao final do processo, além de uma maior variedade de aplicação dos produtos gerados, contribuindo para uma cadeia de produção circular. Entretanto, os métodos químicos raramente são encontrados em escala industrial visto o alto custo de implantação do processo e de consumo de energia (DOS SANTOS *et al.*, 2018).

De forma geral, a reciclagem química tem um impacto ambiental menor que a incineração e a produção dos plásticos utilizando fontes fósseis, porém tem um impacto maior quando comparado a reciclagem mecânica. Devido às limitações da reciclagem

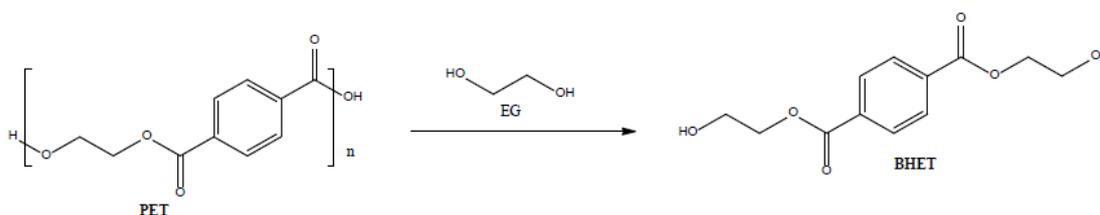
mecânica, a reciclagem química tem recebido bastante atenção do mercado, e já é considerada uma realidade, mas ainda requer maiores estudos para se tornar totalmente escalável. A tecnologia está em constante evolução para otimizar processos existentes e um progresso significativo é esperado nos próximos anos (CHEMICAL RECYCLING EUROPE, 2021).

A seguir, os métodos de glicólise, metanólise, hidrólise neutra, hidrólise ácida e hidrólise alcalina são descritos, com suas principais vantagens e desvantagens.

2.4.3.1. Glicólise

A glicólise é o processo de despolimerização do PET com excesso de etilenoglicol, ocorrendo a uma faixa de temperatura de 180 °C a 250 °C e pressão de 100 a 600 kPa durante 30 minutos a 8 horas (CARTA; CAO; ANGELI, 2003), resultando no monômero BHET (tereftalato de bis(2-hidroxietileno)), como visto na Figura 2.9.

Figura 2.9: Reação de glicólise do PET



Fonte: ZANELA; MUNIZ; ALMEIDA (2018)

Essa reação geralmente ocorre na presença de um catalisador, como acetatos de zinco ou lítio (CRIPPA; MORICO, 2019), destacando-se que os sais de zinco promovem o aumento da taxa de reação abaixo de 245 °C (CARTA; CAO; ANGELI, 2003). Comparativamente, a energia de ativação em uma reação com acetato de zinco é 85 KJ/mol, enquanto para reação sem catalisador é 180 KJ/mol (CARTA; CAO; ANGELI, 2003).

Aguado *et al.* (2014) realizaram a glicólise do PET na presença de acetato de zinco como catalisador em um reator a 600 kPa e temperatura de 208 °C. Após 2,5 horas de reação, utilizando-se uma razão em peso de EG/PET igual a 6, foi obtida uma produção de 85% de BHET.

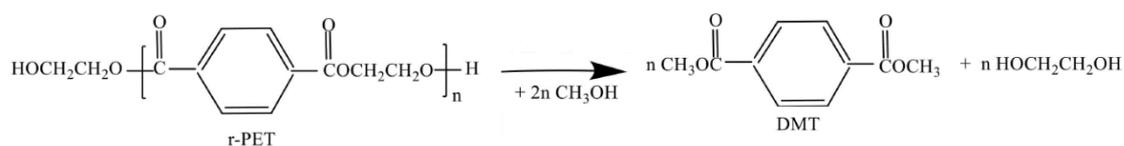
A glicólise é o método de reciclagem química do PET mais antigo (CRIPPA; MORICO, 2019) e mais popular aplicado industrialmente (DAMAYANTI; WU, 2021), visto que é facilmente integrado a uma planta convencional de produção de PET, onde o BHET recuperado na reciclagem pode ser misturado a BHET novo (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007). Além disso, o produto da glicólise pode ser utilizado na produção de poliéster insaturados ou poliuretanos (CARTA; CAO; ANGELI, 2003).

Por outro lado, essa reação produz, também, oligômeros, sendo difícil separá-los do BHET por métodos convencionais (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007). Além disso, as colorações presentes nos resíduos de PET normalmente são pouco removidas ou até permanecem após a glicólise (CRIPPA; MORICO, 2019).

2.4.3.2. Metanólise

A metanólise é a reação de degradação do PET com metanol (Figura 2.10), ocorrendo em temperaturas entre 180 °C e 280 °C e pressão de 2.000 a 4.000 kPa (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007) e produzindo tereftalato de dimetila (DMT). Nesse processo podem ser usados catalisadores como o acetato de zinco, de magnésio ou de cobalto e dióxido de chumbo (CRIPPA; MORICO, 2019). Além disso, foi desenvolvido um método onde carbonato de potássio foi usado como catalisador permitindo que essa reação ocorresse em temperatura ambiente (DAMAYANTI; WU, 2021).

Figura 2.10: Reação de metanólise do PET



Fonte: Adaptado de DAMAYANTI; WU (2021).

A despolimerização de PET por metanol é aplicada para reciclagem de garrafas, fibras, filmes e resíduos industriais (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007), e o DMT obtido possui uma pureza maior em relação a contaminantes físicos quando comparado ao BHET produzido pela glicólise (CRIPPA; MORICO, 2019). Além disso, a técnica de metanólise pode ser instalada diretamente na linha de produção de polímeros e o metanol

pode ser recuperado facilmente por destilação, sendo reutilizado no processo (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007).

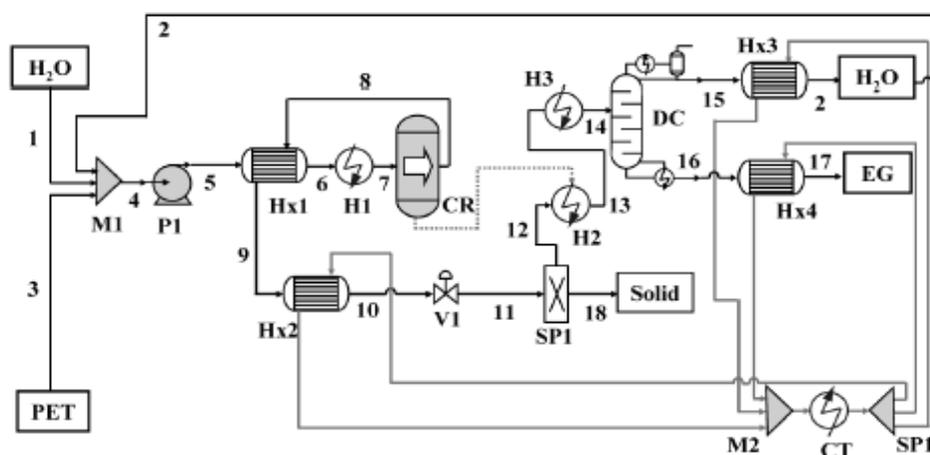
Entretanto, entre as desvantagens desse método, estão o alto custo de separação e refino dos produtos de reação (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007) e incapacidade de remoção completa de algumas impurezas orgânicas (CRIPPA; MORICO, 2019). Outro ponto que desfavorece a aplicação da metanólise é a atual preferência pelo uso de TPA ao invés de DMT na fabricação de PET (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007), pois o ácido tereftálico apresenta maior grau de pureza do que o DMT (MANDAL; DEY, 2019).

2.4.3.3. Hidrólise Neutra

Na hidrólise o PET é degradado em TPA (ácido tereftálico) e EG (etilenoglicol) pela ação da água, sendo a hidrólise neutra caracterizada pelo uso de vapor ou água quente. A reação ocorre por volta de 200 °C a 300 °C com pressão entre 1.000 e 4.000 kPa (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007), sendo utilizada uma razão em massa de PET para água variando de 1:2 até 1:12 (SINHA; PATEL; PATEL, 2010).

Sato *et al.* (2010) propuseram o processo representado na Figura 2.11, no qual a reação de hidrólise ocorre por volta de 260 °C e 10.000 kPa em um reator de conversão. Os produtos são separados em uma solução aquosa contendo etilenoglicol e uma parte sólida, da qual é obtida o ácido tereftálico após o tratamento com hidróxido de sódio e ácido clorídrico posteriormente. Além disso, foi proposta uma coluna de destilação para a separação de etilenoglicol e água, que volta ao processo para a despolimerização do PET.

Figura 2.11: Modelo de despolimerização do PET via hidrólise neutra



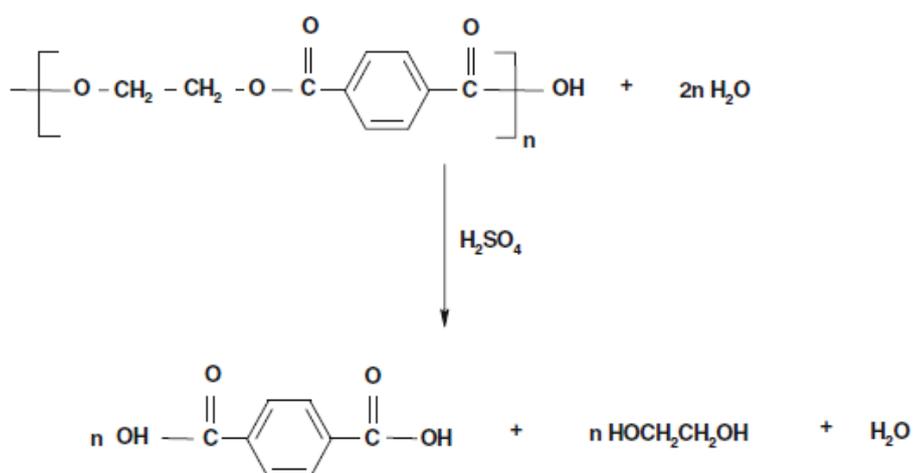
Fonte: SATO *et al.* (2010)

Comparando-se com os demais tipos de hidrólise, que serão melhor descritos posteriormente, a hidrólise neutra possui como vantagem a não formação de sais inorgânicos (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007), os quais podem ser de difícil tratamento ou descarte. Embora haja uma queda no pH durante a formação do ácido tereftálico, ela não é suficiente para tornar o meio reacional corrosivo (CRIPPA; MORICO, 2019). O produto formado apresenta pureza menor do que o obtido pelos demais métodos de hidrólise (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007), visto que os contaminantes não são facilmente removidos.

2.4.3.4. Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida resulta na despolimerização do PET em TPA e EG na presença de ácido concentrado (Figura 2.12), geralmente ácido sulfúrico (>14,5 M), mas também o nítrico ou o fosfórico podem ser utilizados (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007). O processo ocorre entre 25 e 100 °C à pressão atmosférica, durante cerca de alguns minutos (CRIPPA; MORICO, 2019).

Figura 2.12: Reação de despolimerização do PET via hidrólise ácida



Fonte: SINHA; PATEL; PATEL (2010)

Analisando-se o comportamento da reação com diferentes concentrações de H_2SO_4 a 90 °C, a despolimerização apresenta os melhores resultados com concentrações de ácido acima de 80%. Além disso, variando-se a temperatura para uma mesma concentração de ácido sulfúrico (80%), o resultado mostra que para temperaturas abaixo de 50 °C a degradação ocorre em uma proporção muito baixa, enquanto para temperaturas a partir de

70 °C há um aumento significativo de rendimento da reação chegando a 93,7% a 90 °C (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007).

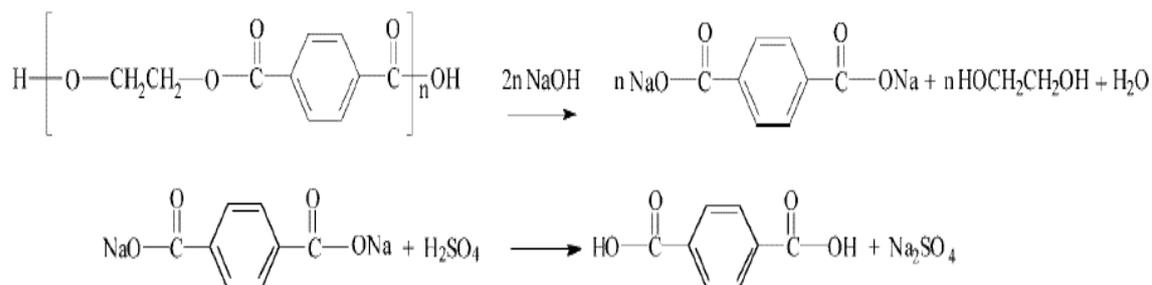
Para neutralizar o produto produzido, pode-se adicionar hidróxido resultando em uma solução solúvel em água e de coloração escura, que pode ser tratada por troca iônica. Ao final do processo, a solução é acidificada novamente para precipitar o ácido tereftálico com pureza maior que 99% (CRIPPA; MORICO, 2019).

Entretanto, este método de hidrólise apresenta como principal desvantagem a alta corrosividade e a geração de sais inorgânicos e de resíduos aquosos em grande quantidade, além do alto custo de separação de ácido sulfúrico do etilenoglicol (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007).

2.4.3.5. Hidrólise Alcalina

A hidrólise alcalina do PET consiste na sua despolimerização em TPA e EG utilizando-se uma solução aquosa de 4 a 20% de hidróxido de sódio ou de potássio (KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002). Inicialmente é formado um sal de TPA (tereftalato dissódico, no caso do uso de hidróxido de sódio) que após a adição de ácido, geralmente H_2SO_4 , forma-se o ácido tereftálico que é precipitado. A reação pode ser observada na Figura 2.13, a primeira ocorre em temperaturas de 210 °C a 250 °C e pressão de 1.400 a 2.000 kPa durante 3 a 5 horas (ALTER, H, 1986 apud KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002).

Figura 2.13: Reação de despolimerização do PET via hidrólise alcalina



Fonte: KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS (2002)

Fatores como a concentração da solução alcalina e o tamanho das partículas de PET influenciam na taxa de despolimerização. O aumento da concentração de NaOH

aumenta a taxa de hidrólise, assim como o aumento da temperatura favorece a reação. Além disso, quanto menor o tamanho dos *flakes*, maior a conversão do PET em TPA (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007).

Cudmore (1986) criou um processo válido tanto para saponificação do polietileno tereftalato quanto para metanólise. As partículas de PET granulado primeiramente são misturadas com o solvente em um tanque, sendo a mistura aquecida em seguida para alimentar o reator. A reação ocorre a temperaturas entre 177 °C e 288 °C, e entre 2.500 kPa e 10.500 kPa durante um período de 15 minutos a uma hora. O autor também sugere que após a separação do ácido tereftálico por filtração, a fase aquosa seja separada por destilação. Em uma primeira coluna a água é separada da corrente de etilenoglicol mais impurezas. Parte da água é reciclada enquanto a corrente de EG passa por uma segunda coluna de destilação para elevar o grau de pureza do EG que será usado no processo de produção de PET juntamente ao TPA.

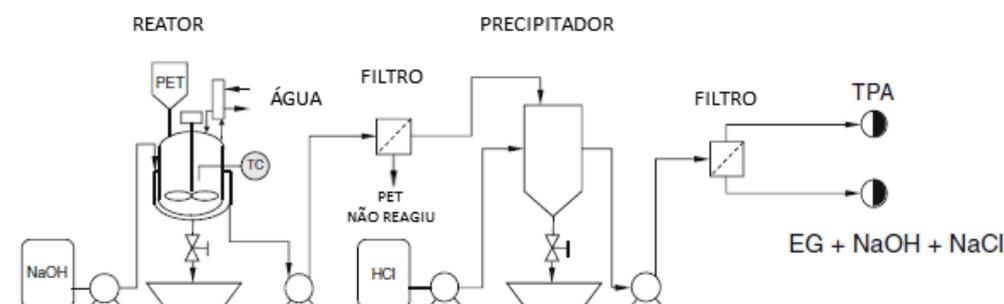
Já Karayannidis; Chatziavgoustis; Achilias (2002) realizaram a reação com solução de NaOH 1,125 M em três diferentes temperaturas (120 °C, 150 °C e 200 °C) e tempos variando de 1 a 7 horas. Na menor temperatura, o rendimento da reação foi insatisfatório, igual ou inferior a 33%. Os maiores rendimentos foram obtidos a 200 °C durante 1 hora de reação (97,9%) e a 150 °C durante 7 horas de reação (84%).

Jermolovicius e de Castro (2008), por sua vez, patentearam junto a Braskem um processo de reciclagem química de polietileno tereftalato pós-consumo baseado na reação de hidrólise ácida ou básica. Os resíduos são lavados e triturados em *flakes* de 3mm x 6mm, então são aquecidos para que o plástico derreta, mas sem que ocorra a pirólise, e posteriormente sofrem a despolimerização entre 215 °C e 450 °C durante 1 a 16 minutos, com a passagem de um fluido de arraste pelo reator, podendo ser nitrogênio, vapor d'água ou gás carbônico. Duas correntes saem do reator, uma líquida contendo o que não reagiu, que é reciclada, e outra gasosa com ácido tereftálico na fase sólida, que segue para um ciclone onde o sólido de interesse é separado e a fração gasosa é condensada para obtenção do etilenoglicol após a sua passagem por uma torre de destilação fracionada.

Aguado *et al.* (2014) observaram que em um reator batelada operando a 150 °C por 4 horas, sendo a razão NaOH/PET igual a 2,4 mol/mol e o tamanho das partículas de PET variando entre 0,5 e 1,0 mm, obteve-se um rendimento de 90% de TPA. Foi proposto

um fluxograma do processo industrial conforme a Figura 2.14. Após a reação, o produto (tereftalato dissódico e etilenoglicol) é filtrado para remover o PET que não reagiu. Em seguida, ácido clorídrico é adicionado para precipitar o ácido tereftálico que, posteriormente, é separado da mistura de EG + NaOH + NaCl através de um filtro. A viabilidade econômica deste processo foi calculada considerando gastos como depreciação, consumo de energia e utilidades, mão de obra, custo dos reagentes e despesas gerais. Em uma planta que recicla 8.000 t/ano de PET e opera sua própria estação de tratamento de esgoto para gestão dos resíduos da reação, o custo de produção é de 1,02 €/kg_{TPA}.

Figura 2.14: Fluxograma de processo de hidrólise alcalina



Fonte: AGUADO *et al.* (2014)

Uma nova tecnologia denominada DEMETO e patenteada pela *startup* Gr3n tem como objetivo construir uma planta piloto de reciclagem de PET utilizando radiação de micro-ondas em um reator tubular para aquecer a mistura reacional utilizada na despolimerização do PET via hidrólise alcalina. Com este rápido aquecimento, o tempo reacional diminui significativamente quando comparado com outros métodos de aquecimento e é possível realizar o processo contínuo invés de em batelada (CRIPPA; MORICO, 2019).

Como vantagem da hidrólise alcalina pode-se destacar a reciclagem de PET pós-consumo altamente contaminado com filmes metalizados, corantes, etc. Além disso, como os subprodutos podem ser separados, o EG é utilizado na produção do próprio PET, a água reaproveitada na hidrólise e o Na₂SO₄ pode ser vendido para indústria de celulose, vidro e têxtil (KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002).

Embora sua ampliação para escala industrial seja favorável, o uso de PET reciclado para embalagens alimentícias apresenta um alto custo de purificação. Ademais,

as altas temperaturas e pressões, e o longo tempo de reação são desvantagens desse método (KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007).

2.4.4. Comparação entre os métodos

Conforme apresentado anteriormente, existem diversos métodos de reciclagem química do PET, variando-se os reagentes, as condições reacionais e os produtos gerados. Além dos tipos citados, existem outros como aminólise e amonólise, não abordados neste trabalho por não terem sido encontradas, na literatura, informações sobre a sua aplicação industrial.

Com base nos métodos expostos neste Capítulo, a Tabela 2.2 apresenta uma comparação entre eles.

Tabela 2.2: Métodos de reciclagem química do PET e suas características

Processo	Condições Operacionais	Produtos	Toxicidade ou Corrosividade	Sensibilidade ao tipo de resíduo	Aplicação Industrial	Fonte
Glicólise	180°C-250°C 100 a 600 kPa	BHET e oligômeros	-	Média	JEPLAN (22 kt/ano), Garbo (1 kt/ano), Ioniga (10 kt/ano)	CARTA; CAO; ANGELI, 2003, SHOJAEI; ABTAHI; NAJAFI, 2020, BARNARD; ARIAS, 2021
Metanólise	180°C-280°C 2.000 a 4.000 kPa	DMT e EG	Uso de metanol (tóxico)	Alta	Loop Industries (40 kt/ano)	KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007, DAMAYANTI; WU, 2021, LOOP INDUSTRIES, 2021
Hidrólise Neutra	200°C-300°C 1.000 a 4.000 kPa	TPA e EG	-	Média	-	KARAYANNIDIS; ACHILIAS, 2007, SHOJAEI; ABTAHI; NAJAFI, 2020
Hidrólise Ácida	25°C-100°C ATM	TPA e EG	Uso de ácidos fortes (corrosivo)	Média	-	CRIPPA; MORICO, 2019, SHOJAEI; ABTAHI; NAJAFI, 2020
Hidrólise Alcalina	210°C-250°C 1.400 a 2.000 kPa	TPA e EG	Uso de bases fortes (corrosivo)	Baixa	Gr3n (30 kt/ano)	ALTER, H, 1986 apud KARAYANNIDIS; CHATZIAVGOUSTIS; ACHILIAS, 2002, GR3N, 2021

Tornam-se evidentes, portanto, as vantagens da hidrólise alcalina, devido à simplicidade do processo, à tolerância a altos níveis de contaminação do PET pós-consumo e à possibilidade de ampliação para escala industrial. Junto a isso, existem diversas maneiras de se realizar esse método, variando-se o solvente utilizado, o uso ou não de catalisador, o método de precipitação dos cristais do TPA, entre outras variáveis.

3. METODOLOGIA

3.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

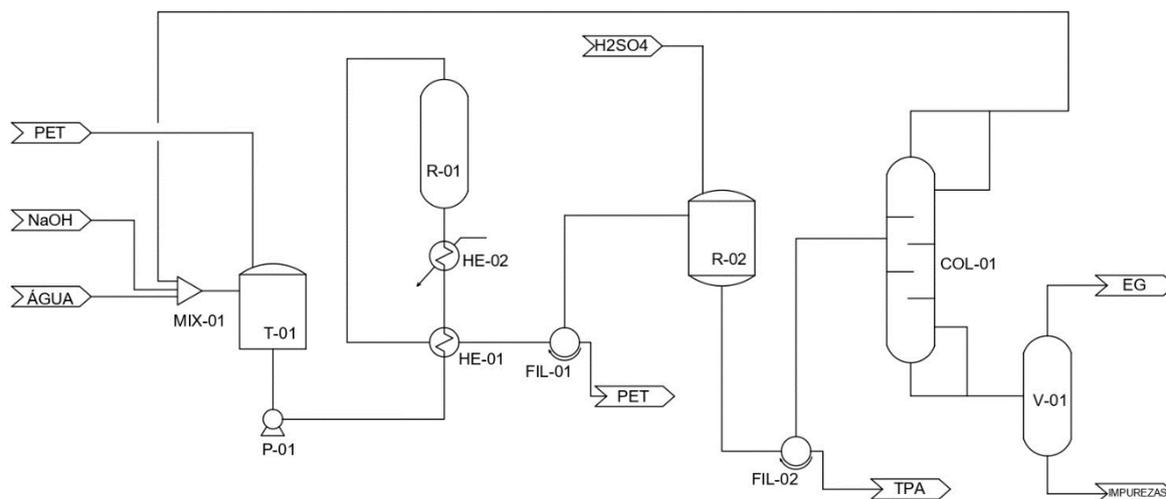
Depois de uma ampla análise dos diferentes métodos de reciclagem e suas variações, iniciou-se o dimensionamento da planta de reciclagem de PET via hidrólise alcalina.

Frente aos poucos trabalhos sobre hidrólise alcalina do PET e a ainda baixa aplicação em escala industrial, o processo escolhido constituiu de uma combinação dos trabalhos feitos por Aguado *et al.* (2014) e Karayannidis; Chatziavgoustis; Achilias (2002), além da consulta aos trabalhos de Ügdüler *et al.* (2020), Cudmore (1989), Goje; Diware; Mishra (2006) e Sato *et al.* (2010). Logo, foram avaliados os parâmetros e equipamentos que melhor se adequam à proposta do presente trabalho.

Como o trabalho não foi baseado em apenas uma referência, e não foi encontrado na literatura um trabalho que realizasse a simulação com as mesmas características do processo escolhido, não foi possível realizar um comparativo dos valores obtidos. Porém, os resultados de cada parte da simulação foram analisados e, quando possível, comparados com resultados encontrados em planilhas de cálculo.

Como evidenciado no Fluxograma de Processos (PFD) na Figura 3.1, o processo contínuo se inicia com o PET já triturado e descontaminado, em forma de *flakes*, que são transportados pneumaticamente até o tanque de mistura do PET (T-01) com água e NaOH. A mistura tem sua pressão elevada pela bomba (P-01), passando primeiramente por um trocador de calor (HE-01) que a aquece até a uma temperatura próxima a de reação utilizando a corrente quente que sai do reator e que deve ser resfriada. Posteriormente, a mistura permuta calor com outro trocador de calor (HE-02) que realiza um ajuste fino da temperatura, chegando ao reator de despolimerização (R-01).

Figura 3.1: Fluxograma de Processos da Reciclagem de PET via hidrólise alcalina



Fonte: Autoria própria

Após a reação, o PET é transformado em etilenoglicol e tereftalato dissódico. A mistura é resfriada no trocador de calor (HE-01) com integração energética, e o PET que não reagiu é removido em um filtro (FIL-01). A corrente líquida é direcionada a um reator (R-02) onde ácido sulfúrico é adicionado para que o tereftalato dissódico seja transformado em ácido tereftálico, conforme reação apresentada na Figura 2.13.

A mistura sai pressurizada do reator (R-02) e segue para o filtro (FIL-02) que remove o ácido tereftálico precipitado. A corrente contendo etilenoglicol, água e impurezas é então direcionada para uma torre de destilação (COL-01) para a recuperação da água, que é reaproveitada no início do processo. O etilenoglicol é separado das impurezas em um vaso de *flash* (V-01), sendo retirado na corrente de topo. As impurezas desse processo, que são retiradas na corrente de fundo do vaso de *flash* (V-01), são majoritariamente o Na_2SO_4 formado na reação de produção do ácido tereftálico, PET residual, pigmentos e aditivos.

3.2. BALANÇO DE MASSA E PRINCIPAIS VARIÁVEIS

Para o início dos cálculos foi necessário determinar a quantidade de PET a ser reciclada. Considerando-se os dados de resíduos recicláveis pós-consumo no estado do Rio de Janeiro em 2019 (FIRJAN, 2021), a capital do Rio de Janeiro recebe 8872 toneladas de plástico de outras cidades e gera 10162 toneladas, totalizando 19034 toneladas de resíduos plásticos por ano para serem geridos. Foi utilizado como premissa que os resíduos

poliméricos são constituídos de aproximadamente 50% de PET. Logo, foi considerada a utilização de 9500 toneladas por ano, para atender a demanda da cidade do Rio de Janeiro. Caso a quantidade de PET descartada seja menor do que a da premissa, a planta poderá receber resíduos de cidades vizinhas. Com a planta operando 24 horas por dia e 330 dias por ano, a vazão de entrada de PET é de 1200 kg/h.

Pela relação estequiométrica da reação da Figura 2.13, observa-se que são necessários 2 mols de NaOH para reagir com 1 mol de PET para a produção de 1 mol de tereftalato dissódico e 1 mol de etilenoglicol. Após a reação com 1 mol de H_2SO_4 , são produzidos 1 mol de ácido tereftálico e 1 mol de Na_2SO_4 .

Uma corrente de entrada de impureza com uma massa correspondente a 2% da massa do PET foi considerada. Com base no trabalho de Konkol (2004), a benzofenona, utilizada nas embalagens plásticas para proteger os produtos dos raios UV, é um dos contaminantes do PET que apresenta maior nível residual nos *flakes* e *pellets*, logo foi considerado 2% de benzofenona na corrente de entrada.

De acordo com Lamparter; Barna; Johnsrud (1985), a quantidade de NaOH utilizada na reação deve ser entre 1,5 e 2,5 vezes a quantidade estequiométrica em relação ao PET. Como são necessários 2 mols de NaOH para cada mol de PET, foi utilizada uma proporção de 4:1 de NaOH, ou seja, duas vezes a quantidade estequiométrica como sendo uma média dentro da faixa aplicada na literatura. A concentração industrial do NaOH é de 50% (p/p) e a concentração ideal para a reação é de NaOH 18% (p/p) (PITAT, BACAK, 1959), logo, foi adicionada uma corrente de água pura para diluir o NaOH.

Foi determinado que a reação no despolimerizador ocorre a uma temperatura de 200 °C e pressão de 16 bar como citado por Karayannidis; Chatziavgoustis; Achilias (2002). Para esta reação foi considerada uma taxa de conversão de 95%, pois foi realizada uma média entre as conversões dos trabalhos de Karayannidis; Chatziavgoustis; Achilias (2002) e Aguado *et al.* (2014).

A corrente que sai do reator R-01 contém os produtos tereftalato dissódico e etilenoglicol, água, hidróxido de sódio e resíduos de PET. O filtro FIL-01 retém o PET que não despolimeriza e é descartado sendo considerada uma eficiência do filtro de 100%. O

PET residual poderia ser utilizado como reciclo para o processo, mas esta opção não foi considerada na simulação pois a quantidade retida no filtro foi muito pequena.

No reator R-02, o ácido sulfúrico reagirá com o tereftalato dissódico, transformando-o em ácido tereftálico com uma conversão de 100%. A quantidade de ácido sulfúrico adicionada com concentração de 98% (p/p) foi calculada para que todo o Na^+ restante na solução fosse convertido em Na_2SO_4 . Embora a reação de formação do ácido tereftálico normalmente ocorra com excesso de ácido sulfúrico, isso não foi considerado devido à dificuldade de se separar o excesso de ácido dos produtos finais. O ácido tereftálico que foi precipitado será separado da solução aquosa ao passar pelo separador de sólidos (FIL-02) que possui eficiência de 100%. Na coluna de destilação (COL-02), a água é o componente chave-leve sendo retirada pelo topo e o etilenoglicol é o componente chave-pesado, sendo retirado no fundo juntamente as impurezas, que serão separados após passarem pelo vaso de *flash* (V-01) que será atmosférico.

Com as premissas adotadas, foram calculados os balanços de massa e energia, assim como os equilíbrios químicos das correntes materiais com o auxílio do simulador de processos.

3.3. SIMULAÇÃO

Para o dimensionamento completo da planta proposta neste trabalho, o *software* UNISIM® Design versão 390 da Honeywell foi utilizado.

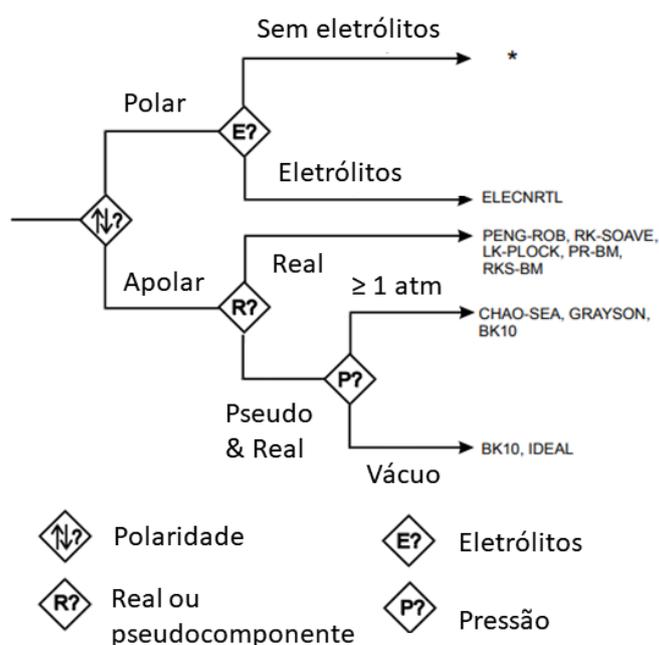
Primeiramente, foi necessário escolher os componentes que fazem parte do processo. Algumas das substâncias não fazem parte do banco de dados do simulador como o polietileno tereftalato, o tereftalato dissódico e o sulfato de sódio. Estes tiveram que ser criados como componentes hipotéticos, sendo fornecidos a massa molar, densidade e ponto de ebulição para que o simulador pudesse estimar as outras propriedades destas substâncias, evidenciados na Tabela 3.1. Para o tereftalato dissódico, não foi encontrada a sua densidade na literatura, logo, foi utilizada a densidade do ácido tereftálico como aproximação.

Tabela 3.1: Propriedades das substâncias para criação de componentes hipotéticos

Substância	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (kg/m ³)	Fonte
PET	192	250	1300	POLYMER ACADEMY (2021)
Na ₂ -TPA	210,1	392,4	1520	CHEMSRC (2021)
Na ₂ SO ₄	142	884	2680	PUBCHEM (2021)
Impurezas	182,2	305,4	1110	PUBCHEM (2021)

O pacote termodinâmico utilizado para a simulação foi o General NRTL. A equação NRTL, do inglês, *Non-Random-Two-Liquid*, é uma extensão da equação de Wilson (FAR, 2021). Conforme visto na Figura 3.2, o modelo termodinâmico utilizado pode ser escolhido com base nas propriedades físicas do processo. Assim, seguindo a árvore no sentido de componentes polares e eletrólitos, o modelo indicado é o *Electrolyte NRTL*. Entretanto, na versão utilizada do simulador UNISIM® não há esta opção de pacote termodinâmico. Por outro lado, para sistemas utilizando ácido tereftálico é indicado o pacote NRTL (ASPEN TECHNOLOGY INC, 2000), portanto foi escolhido e utilizado o General NRTL.

Figura 3.2: Esquema para escolha do modelo termodinâmico



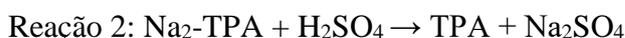
* Outros critérios de escolha de modelos termodinâmicos para sistemas sem eletrólitos
 Fonte: Adaptado de Aspen Plus User Guide (2000)

É necessário fornecer a reação a ser utilizada no processo e os coeficientes estequiométricos. Foram adicionadas dois conjuntos de reações do tipo conversão: o primeiro, no qual ocorre a despolimerização do PET, e o segundo, no qual, ao adicionar ácido sulfúrico, o tereftalato dissódico é convertido em ácido tereftálico. No segundo conjunto ainda ocorre uma terceira reação, pois o NaOH que foi adicionado em excesso também reage com o ácido sulfúrico formando o Na_2SO_4 .

Reator de despolimerização



Reator de formação de TPA



Um dado essencial para a reação é o calor de formação dos componentes para que o calor de reação seja calculado corretamente. Os valores na tabela foram fornecidos ao simulador.

Tabela 3.2: Calor de formação das substâncias utilizadas

Substâncias	Calor de formação (kJ/mol)
Etilenoglicol	-455,85
Ácido Tereftálico	-816,3
Água	-285,83
NaOH	-425,93
PET*	-350,60
Tereftalato Dissódico*	-383,60
H_2SO_4	-735,13
Na_2SO_4	-1387,56

* Alguns dados não foram encontrados na literatura, logo foram utilizados os valores estimados pelo simulador.

Fonte: NIST (2021)

3.4. DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos da planta foram dimensionados considerando suas características mais relevantes, como temperatura de projeto, pressão de projeto, volume, e outras características específicas para cada tipo de equipamento. A seguir estão descritos

os métodos utilizados para o dimensionamento de tanque atmosférico, bomba, trocadores de calor, reator de despolimerização, reator de formação de TPA, filtros, coluna de destilação e vaso de *flash*.

3.4.1. Tanque

O tanque (T-01) onde há a mistura do polietileno tereftalato com a solução aquosa de hidróxido de sódio e água é de fundo reto com teto cônico, que segundo TOWLER; SINNOTT (2008) é o formato universalmente usado para tanques com líquidos à pressão atmosférica. Além disso, é necessário um agitador para garantir a homogeneidade da mistura e um *vent* pois o tanque é atmosférico.

Para o seu dimensionamento, foi adotado um tempo de residência de 30 minutos e calculado o volume útil para este tanque com a fórmula:

$$V_{\text{útil}} = W * t \quad (3.1)$$

onde

W = vazão de alimentação

t = tempo de residência

Sabendo-se o volume útil do tanque, e levando em consideração uma porcentagem do volume útil de 80% do volume total desconsiderando-se seu teto (HALL, 2020), o volume total do tanque foi calculado como o volume de um cilindro:

$$V_{\text{total}} = \pi * \frac{D^2}{4} * H \quad (3.2)$$

onde V = volume

D = Diâmetro

H = Altura

A razão entre a altura e o diâmetro de um tanque deve ser entre 1 e 1,5 (HALL, 2020), logo foi escolhida uma razão H/D igual a 1,5.

3.4.2. Bomba

Para a escolha do tipo de bomba deve ser levado em consideração o tipo de fluido a ser escoado, a vazão e a pressão requerida. Para vazões elevadas e pressões baixas, são utilizadas bombas centrífugas e para vazões baixas e pressões elevadas são utilizadas bombas de deslocamento positivo (TOWLER; SINNOTT, 2008).

As bombas de deslocamento positivo podem ser classificadas como diafragma, pistão, engrenagem, parafuso, entre outras. Entre essas, as bombas diafragma são amplamente utilizadas na indústria, porém não são indicadas para bombear fluidos com sólidos em suspensão, pois poderão danificar o diafragma.

A bomba de deslocamento positivo ideal para elevar a pressão de uma corrente contendo sólidos em suspensão é uma bomba parafuso (Figura 3.3). Neste trabalho, foi inserida uma bomba (P-01) na simulação com eficiência de 75%, escolhendo-se a pressão desejada na linha a jusante de acordo com os modelos bombas de deslocamento positivo do tipo parafuso disponíveis no mercado.

Vale ressaltar que em uma bomba de deslocamento positivo, a pressão fornecida é independente da vazão. A bomba fornece uma pressão crescente ao fluido que escoar, sendo necessário adicionar uma válvula de controle de pressão na tubulação após a saída da bomba a fim de regular a pressão para o valor desejado.

Figura 3.3: Exemplo de Bomba de Deslocamento Positivo



Fonte: NETZSCH (2021)

Para o dimensionamento da bomba em um projeto, é necessário informar o Head da bomba, também chamado de altura manométrica total (AMT), que expressa o aumento de energia por unidade de peso entre a descarga e sucção da bomba (MATTOS; FALCO, 1998), podendo ser calculado pela equação:

$$AMT = H_d - H_s \quad (3.3)$$

sendo:

$$H_s = \frac{P_s}{\rho_s g} + \frac{v_s^2}{2g} + Z_s - h_{Ls} \quad (3.4)$$

$$H_d = \frac{P_d}{\rho_d g} + \frac{v_d^2}{2g} + Z_d - h_{Ld} \quad (3.5)$$

onde,

H_s = altura manométrica de sucção

H_d = altura manométrica de descarga

P_s = pressão na sucção

P_d = pressão na descarga

ρ_s = densidade do fluido na sucção

ρ_d = densidade do fluido na descarga

v_s = velocidade do fluido na sucção

v_d = velocidade do fluido na descarga

g = aceleração da gravidade

Z_s = altura na sucção

Z_d = altura na descarga

H_{Ls} = perda de carga na sucção

H_{Ld} = perda de carga na descarga

Para calcular a velocidade do fluido, é necessário determinar o diâmetro nominal da tubulação e utilizar a equação:

$$v = \frac{F}{\frac{\pi D_i^2}{4}} \quad (3.6)$$

onde:

F = vazão volumétrica do fluido

D_i = diâmetro interno da tubulação

Primeiramente, deve-se realizar um cálculo iterativo para encontrar o diâmetro nominal e a velocidade. Considerou-se uma tubulação de aço e *schedule 80*. O *schedule*

determina a espessura da parede do tubo, e a designação 80 foi escolhida pois é amplamente utilizada na indústria. Escolhe-se um diâmetro interno na Tab 3.1 – Tubos de aço – dimensões em unidades métricas do livro *Bombas Industriais* (MATTOS; FALCO, 1998), de acordo com as normas ANSI B30.10. Calcula-se a velocidade e compara-se com a velocidade recomendada que pode ser encontrada na Tab. 3.8 – Velocidade recomendada para tubulações de sucção e Tab. 3.9 – Velocidades recomendadas para linhas de descarga nas páginas 98 e 99 do livro *Bombas Industriais* (MATTOS; FALCO, 1998). Caso a velocidade calculada seja maior, deve-se escolher um diâmetro maior e repetir o cálculo utilizando a velocidade recomendada para o novo diâmetro escolhido.

A perda de carga em tubulações é calculada pela equação de Darcy-Weisbach:

$$h_L = f \frac{L v^2}{D_i 2g} \quad (3.7)$$

f = coeficiente de atrito

L = comprimento da tubulação

O coeficiente de atrito é função de Reynolds e da rugosidade relativa da tubulação, e pode ser obtido pelo *Ábaco de Moody* Fig. 3.20 na página 67 do livro de MATTOS; FALCO (1998) ou, caso o regime for turbulento, pela equação de Colebrook:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\frac{\varepsilon}{D_i}}{3,7} + \frac{2,51}{Re \sqrt{f}} \right) \quad (3.8)$$

com Reynolds sendo calculado por:

$$Re = \frac{D_i * v * \rho}{\mu} \quad (3.9)$$

onde:

ε = rugosidade da tubulação

μ = viscosidade do fluido

A rugosidade da tubulação pode ser encontrada no Apêndice A-23 – *Relative Roughness of Pipe Materials and Friction Factors* no Crane (1982). Como o cálculo da perda de carga é uma aproximação, foi considerada apenas a perda de carga para trecho

reto, com um comprimento de 100 metros. Este valor foi escolhido considerando-se uma folga para os possíveis acidentes na tubulação já que não foi calculada a perda de carga localizada.

3.4.3. Trocadores de calor

Para realizar o aquecimento dos reagentes antes da entrada no primeiro reator, utilizou-se um trocador de calor do tipo casco e tubo (HE-01) com integração energética, ou seja, o fluido quente utilizado foi a corrente de saída do reator de despolimerização (R-01), como apresentado na Figura 3.1.

De acordo com os critérios gerais de projeto para disposição dos fluidos, o fluido com menor ΔP disponível deve escoar na maior área. Logo, foi escolhido que a corrente que antecede o reator (fluido frio) escoasse no casco, pois sua pressão é elevada pela bomba de deslocamento de positivo, não sendo adequada uma perda de carga muito grande nesta corrente.

Além disso, se o fluido quente escoasse no casco, haveria muita perda de calor para o ambiente, necessitando-se de isolamento térmico no trocador. Outro fator que influenciou nessa escolha foi o fato de o fluido frio possuir sólidos em suspensão que poderiam entupir os tubos caso escoasse por eles.

Considerou-se um trocador CT 3-6 com diâmetro interno do casco igual a 12 in possuindo 44 tubos BWG 11 de 1 in e comprimento de 12 in, e dispostos com passo triangular com afastamento de 1 1/4 in. O feixe é agrupado para 8 passagens e a distância entre as chicanas é de 5 in.

O dimensionamento do trocador de calor foi baseado no método de Kern (1983). Como os fluidos utilizados não possuem valores de viscosidade elevados, as propriedades foram obtidas nas temperaturas médias de entrada e saída de cada um deles. Foram consideradas as propriedades da água pura para os cálculos.

O balanço de energia foi calculado segundo a equação abaixo:

$$Q = \dot{m} * c_p * \Delta T \quad (3.10)$$

Q = Calor

\dot{m} = vazão mássica

c_p = Capacidade térmica a pressão constante

ΔT = Diferença de temperatura

Em seguida, foi realizado o cálculo da diferença logarítmica de temperatura média (LMTD):

$$LMTD = \frac{\Delta T_Q - \Delta T_F}{\ln \Delta T_Q - \ln \Delta T_F} \quad (3.11)$$

onde:

ΔT_Q = diferença de temperatura de entrada do fluido quente e de saída do fluido frio.

ΔT_F = diferença de temperatura de saída do fluido quente e de entrada do fluido frio.

Os parâmetros R e S foram calculados a fim de encontrar o fator de correção F_T para a LMTD conforme as figuras de 18 a 23 (páginas 828 a 833) do livro de Kern (1983), obtendo-se o Δt corrigido.

$$R = \frac{T_{qe} - T_{qs}}{T_{fe} - T_{fs}} \quad (3.12)$$

$$S = \frac{T_{fs} - T_{fe}}{T_{qe} - T_{fe}} \quad (3.13)$$

$$\Delta t = LMTD * F_T \quad (3.14)$$

onde:

T_{fe} = temperatura de entrada do fluido frio

T_{fs} = temperatura de saída do fluido frio

T_{qe} = temperatura de entrada do fluido quente

T_{qs} = temperatura de saída do fluido quente

A seguir, foi realizado o projeto térmico do trocador de calor a fim de encontrar os coeficientes de película e, conseqüentemente, o coeficiente global de troca térmica.

Lado do casco:

$$A_s = \frac{D_s * C' * B}{144 * P_T} * \frac{1}{3} \quad (3.15)$$

$$C' = P_T - OD \quad (3.16)$$

$$G_s = \frac{W}{A_s} \quad (3.17)$$

$$Res = \frac{De * G_s}{\mu} \quad (3.18)$$

$$h_0 = j_H * \frac{k}{D_s} * \left(\frac{c_p * \mu}{k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.19)$$

A_s = Área do casco

D_s = Diâmetro interno do casco

B = Distância entre as chicanas

C' = Espaço livre entre os tubos

P_T = Passo dos tubos

OD = Diâmetro externo dos tubos

G_s = Velocidade mássica no casco

W = Vazão mássica no casco

Res = Número de Reynolds no casco

De = Diâmetro equivalente do casco

j_H = Fator de transferência de calor

h_0 = coeficiente de película do casco

k = Condutividade térmica,

na qual De e j_H (função do número de Reynolds) são obtidos pela figura 28 – *Shell-side heat-transfer curve for bundles with 25% cut segmental baffles*, página 838 do livro de Kern (1983).

Lado dos tubos:

$$At = \frac{N_t * At'}{144 * n} \quad (3.20)$$

$$Gt = \frac{w}{At} \quad (3.21)$$

$$Ret = \frac{ID * Gt}{\mu} \quad (3.22)$$

$$h_{i0} = h_i * \frac{ID}{OD} \quad (3.23)$$

At = Área dos tubos

N_t = Número de tubos

n = Número de passagens dos tubos

At' = Área de um tubo

Gt = Velocidade mássica nos tubos

w = Vazão mássica nos tubos

Ret = Número de Reynolds nos tubos

ID = Diâmetro interno dos tubos

h_{i0} = Coeficiente de película dos tubos

h_i = Coeficiente de película dos tubos corrigido,

na qual h_i foi obtida em função da velocidade dos tubos pela figura 25 – *Tube-side water-heat-transfer curve*, página 835 do livro de Kern (1983).

Os valores encontrados dos coeficientes de película foram inseridos no simulador, assim como seu dimensionamento, para que o mesmo realizasse o cálculo do coeficiente global. Foi considerado um fator de incrustação de 0,002 h ft² °F/BTU tanto para o casco quanto para o tubo.

Por outro lado, os coeficientes e o fator de incrustação poderiam, também, ser calculados pelas fórmulas a seguir.

Coeficiente global limpo (U_C):

$$U_C = \frac{h_{i0} * h_i}{h_{i0} + h_i} \quad (3.24)$$

Coeficiente global de projeto (U_D):

$$U_D = \frac{Q}{A * \Delta t} \quad (3.25)$$

Fator de incrustação (R_D):

$$R_D = \frac{U_C - U_D}{U_C * U_D} \quad (3.26)$$

O projeto hidráulico do trocador de calor foi realizado a fim de determinar a sua perda de carga tanto no casco quanto dos tubos.

Lado do casco:

O fator de atrito foi obtido pela figura 29 – *Shell-side fraction factors*, página 839 do livro de Kern (1983).

$$N + 1 = \frac{12 * L}{B} * 3 \quad (3.27)$$

$$\Delta P_s = \frac{f * G_s^2 * D_s * (N + 1)}{5,22 * 10^{10} * De * S} \quad (3.28)$$

N = Número de chicanas

L = Comprimento dos tubos

ΔP_s = Perda de carga no casco

S = densidade relativa

Lado dos tubos:

O fator de atrito foi obtido pela figura 26- *Tube-side heat-transfer curve*, página 834 do livro de Kern (1983).

$$\Delta P_t = \frac{f * G_t^2 * L * n}{5,22 * 10^{10} * D * S} \quad (3.29)$$

$$\Delta P_r = \frac{4 * n * v^2 * 62,5}{S * 2 * g * 144} \quad (3.30)$$

$$\Delta P_T = \Delta P_t + \Delta P_r \quad (3.31)$$

ΔP_t = Perda de carga nos tubos

v = Velocidade

ΔP_r = Perda de carga do retorno nos tubos

ΔP_T = Perda de carga total nos tubos

As perdas de cargas calculadas para o casco e para o tubo foram atribuídas ao trocador de calor na simulação.

É importante ressaltar que no início da operação, o primeiro trocador (HE-01) não poderá ter integração energética, já que não haverá uma corrente de saída dos reatores. Logo, deve ser prevista uma alimentação de um outro fluido de aquecimento, como água ou vapor.

O segundo trocador de calor casco e tubo (HE-02) foi utilizado para realizar um ajuste fino na temperatura da corrente que alimenta o reator de despolimerização (R-01), realizando o aquecimento por meio de vapor saturado a 16 bar que condensa completamente ao passar pelo trocador.

Já a corrente de reciclo que deixa a coluna de destilação (COL-01) precisou ser resfriada para voltar ao início do processo, sendo utilizado um do tipo trocador casco e tubo (HE-03) com água de resfriamento a 25 °C.

Para ambos os trocadores citados anteriormente, foi inserido no simulador uma perda de carga de 10 psi (0,069 bar) tanto para o casco quanto para os tubos, considerada como perda de carga máxima admissível para trocadores de calor (KERN, 1983). Não foram realizados os projetos térmico e hidráulico para estes trocadores visto que foram utilizados fluidos de utilidades, não sendo o foco deste trabalho dimensionar esses equipamentos.

3.4.4. Reator de Despolimerização

Para a simulação do reator de despolimerização (R-01), foi utilizado um reator de conversão, a uma pressão de 16 bar e temperatura de 200 °C. O tempo de reação considerado foi de 4 horas e a conversão da reação igual a 95%, tratando-se de valores baseados nos trabalhos de Aguado *et al.* (2014) e Karayannidis; Chatziavgoustis; Achilias (2002).

O reator foi considerado do tipo batelada, ou seja, os reagentes serão carregados no reator e serão convertidos em produtos durante um determinado tempo sem uma entrada contínua de reagentes. Logo, para garantir o funcionamento da planta continuamente, foram projetados reatores em paralelo.

Enquanto está acontecendo a reação em um dos reatores, os outros serão alimentados, até que o primeiro reator tenha terminado a reação, esvaziado e completado a limpeza para que esteja pronto para a próxima batelada.

Dessa forma, para contabilizar a quantidade de tanques necessários, primeiro foi estipulado um tempo de enchimento do tanque que fornecesse um volume útil apropriado, já que este volume pode ser calculado pela fórmula:

$$V_{\text{útil}} = W * T_{\text{Encher}} \quad (3.32)$$

A corrente de saída escoar do reator devido à sua elevada pressão. O tempo para esvaziar o reator pode ser considerado como o mesmo que para enchê-lo, já que a vazão de entrada é a mesma que a de saída, podendo ser controlada por uma válvula de controle de vazão. Com este tempo e com o tempo de reação foi possível calcular o tempo necessário para o ciclo em um dos reatores e assim determinar quantos reatores são necessários. Entretanto, durante a alimentação, a reação já começa a acontecer, pois a corrente já está com a temperatura e pressão elevada, então esse valor foi descontado do tempo de reação. Com isso, o número de tanques necessários pode ser calculado pela fórmula:

$$N_{\text{Tanques}} = 1 + \frac{(T_{\text{Reação}} - T_{\text{Encher}}) + T_{\text{Esvaziar}}}{T_{\text{Encher}}} \quad (3.33)$$

Para as dimensões do reator, considerou-se a altura do tanque igual a 2,2 m. Sendo a razão da altura com o diâmetro igual a 1,2 (GOJE; DIWARE; MISHRA, 2006), foi possível calcular o diâmetro do reator e, posteriormente, o volume da parte cilíndrica.

Para este reator (R-01) foi escolhido o formato de vaso torisférico 2:1, com o volume total calculado a partir da ferramenta CHECALC, a qual permite o dimensionamento de equipamentos para auxílio em cálculos de processos. Junto a isso, o tanque foi considerado como aquecido e pressurizado, com adição de gás inerte, para garantir as condições reacionais, além de possuir um agitador e uma válvula de alívio de pressão.

As correntes provenientes dos reatores serão direcionadas para uma tubulação, que irá conectá-las, chamada de *header*.

3.4.5. Reator de Formação de TPA

A transformação do tereftalato dissódico em ácido tereftálico ocorre em um reator (R-02), aproximadamente, a 80 °C, no qual ácido sulfúrico é adicionado a 25 °C e 5 bar. Neste momento, além da formação de TPA, o hidróxido de sódio que não reagiu na despolimerização do PET é transformado em sulfato de sódio.

Como ambas as reações são rápidas, foi adotado um tempo de residência nesse reator de 10 minutos, considerando-se o necessário para o resfriamento do tanque, já que a reação principal é exotérmica. Foi adicionada uma corrente de energia no simulador para representar uma camisa de resfriamento.

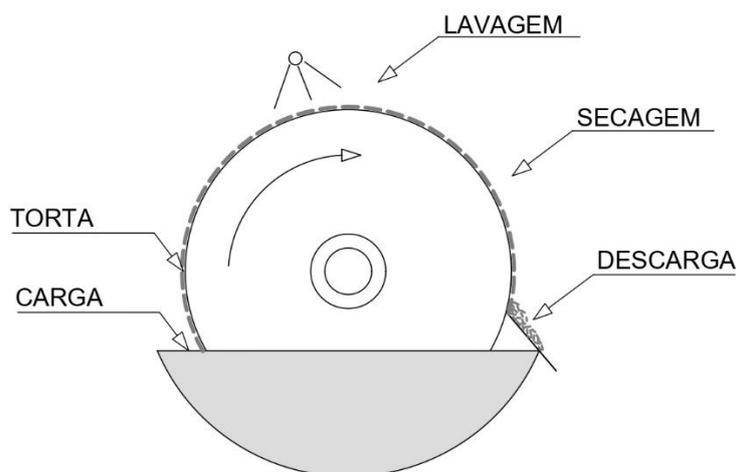
O reator de formação de TPA (R-02) foi dimensionado como um vaso torisférico 2:1 com agitador, pressurizado, com adição de gás inerte, com resfriamento e com uma válvula de alívio de pressão. Admitiu-se que a razão da altura do vaso pelo diâmetro era de 2,8 e que a altura era 2,4 m, pois para tanques que necessitam de jaqueta de aquecimento ou de resfriamento, a razão L/D pode chegar até o valor de 4 (HALL, 2020). O volume útil foi calculado multiplicando-se a vazão de entrada e o tempo de residência, enquanto o volume total do vaso torisférico 2:1 foi calculado pela ferramenta CHECALC, levando-se em consideração uma porcentagem para o volume útil do reator de até 80% (HALL, 2020).

3.4.6. Filtros

Tanto para separação dos *flakes* de polietileno tereftalato que não reagiram quanto para retenção dos cristais de ácido tereftálico formados, foram utilizados filtros do tipo tambor rotativo (FIL-01 e FIL-02), conforme descrito por (LAMPARTER; BARNA; JOHNSRUD, 1985). As partículas sólidas de PET foram consideradas com 1 mm de diâmetro (AGUADO *et al.*, 2014).

Conforme mostrado na Figura 3.4, a carga é alimentada em um compartimento continuamente. A torta, considerada incompressível, é formada na superfície do tambor enquanto o filtrado é removido pelo eixo de rotação. Após a torta ser formada, ela emerge durante a rotação do tambor e, então, é lavada com água filtrada, passa pela secagem e ao final é raspada do tambor.

Figura 3.4: Ciclo de filtração do tambor rotativo



Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT (1993)

No simulador foi utilizado um *Splitter* para separação dos sólidos das correntes. Para ambos os casos, foi considerado que a corrente sólida saiu do filtro à pressão atmosférica, enquanto a perda de carga da corrente líquida foi calculada pela equação de filtração contínua apresentada por MCCABE W. L. *et al.* (1993):

$$\Delta P = \frac{\mu * \alpha * c * \rho}{2 * t_F} \left(\frac{V_F}{A} \right)^2 \quad . \quad (3.34)$$

onde:

ΔP = perda de carga

μ = viscosidade do filtrado

t_F = tempo de filtração = fração submersa do tambor x tempo de um ciclo

α = resistividade específica da torta

ρ = densidade do filtrado

V_F = volume de filtrado

A = área do filtro

c = massa de sólidos em suspensão / massa de líquido

Ambos os filtros (FIL-01 e FIL-02) foram considerados com fração submersa do tambor de 33% e a resistividade da torta igual a $2,8 \times 10^{11}$ m/kg, baseada no trabalho de LEE; CHIU; LEE, (2021). Este valor de resistividade refere-se ao ácido tereftálico, mas foi considerado o mesmo para o polietileno tereftalato neste dimensionamento. Foi adotado um tempo de ciclo do tambor rotativo de 250 s para o filtro utilizado na separação do PET (FIL-01) e de 350 s para a separação do TPA (FIL-02).

3.4.7. Coluna de Destilação

A coluna de destilação (COL-01) utilizada para separar a água do etilenoglicol com impurezas foi dimensionada com base no trabalho de SATO *et al.* (2010). Assim, utilizou-se uma coluna de 5 pratos, com alimentação no segundo prato a partir do topo, pressão no condensador igual a 2 bar e no refeedor a 3 bar. Fixou-se no simulador a razão de refluxo em 2 e a temperatura de saída da corrente de fundo da coluna em 195 °C.

Ademais, escolheu-se uma coluna de pratos ao invés de recheios, pois para fluidos que causam incrustações ou que contém sólidos, a limpeza em uma coluna de pratos é mais acessível (TOWLER; SINNOTT, 2008).

Dessa forma, para o seu dimensionamento, adotou-se uma distância entre os pratos de 0,5 m (TOWLER; SINNOTT, 2008). A altura foi calculada multiplicando-se este valor pelo número de pratos. Já para o cálculo do diâmetro da coluna, primeiramente,

encontrou-se a velocidade máxima de vapor, conforme a equação abaixo (TOWLER; SINNOTT, 2008):

$$u_v = (-0,171l_t^2 + 0,27l_t - 0,047) \left[\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

onde:

u_v = Velocidade máxima do vapor

l_t = Espaçamento entre os pratos

ρ_v = Densidade do vapor

ρ_L = Densidade do líquido

Em seguida, foi possível estimar o diâmetro da coluna de destilação:

$$D_c = \sqrt{\frac{4 * V_{apw}}{\pi * \rho_v * u_v}} \quad (3.36)$$

sendo:

V_{apw} = Máxima taxa de vapor

D_c = diâmetro da coluna de destilação

Vale ressaltar que é necessário haver um tanque pulmão antes da coluna de destilação, visando armazenar fluido para manter uma vazão suficiente em sua alimentação.

Outras duas variáveis são importantes para o dimensionamento da coluna de destilação: os componentes chave-leve e chave-pesado. O chave-leve é o componente mais volátil que não se deseja estar presente na corrente de fundo, enquanto o chave-pesado é o menos volátil e indesejado na corrente de topo (TOWLER; SINNOTT, 2008). Assim, a água representou o componente chave-leve e o etilenoglicol o componente chave-pesado.

Por fim, calculou-se a porcentagem de água recuperada na coluna na corrente de topo através da fórmula:

$$\frac{Vazão H_2O_{alimentação} - Vazão H_2O_{fundo}}{Vazão H_2O_{alimentação}} \times 100 \quad (3.37)$$

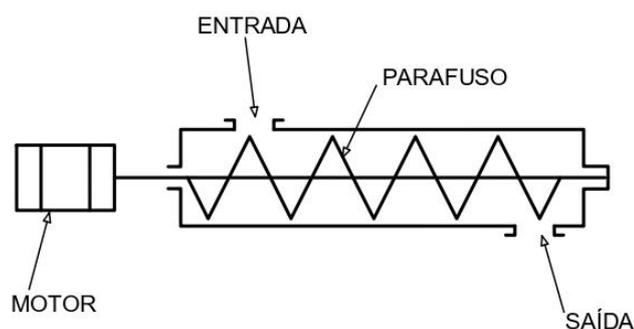
3.4.8. Vaso de *Flash*

Para a separação do etilenoglicol das impurezas, foi utilizado um vaso de *flash* (V-01) como evidenciado no trabalho de Ügdüler *et al.* (2020). A corrente de saída de fundo da torre de destilação (COL-01) encontra-se em estado líquido. Para remover o etilenoglicol, essa corrente é aquecida e, após passar por uma válvula que reduz a pressão, o etilenoglicol é vaporizado no tanque de *flash* e sai na corrente de topo.

Como a corrente de entrada no *flash* (V-01) é rica em Na_2SO_4 , para evitar a deposição deste material em um trocador de calor casco e tubo e a consequente incrustação deste equipamento, o aquecimento desta corrente pode ser realizado em uma rosca transportadora (SC-01) com aquecimento elétrico.

A rosca transportadora possui um helicóide fixado a um eixo rotativo acionado por um motor, movimentando materiais tanto sólidos como líquidos. Seu esquemático está representado na Figura 3.5 a seguir. O aquecimento é realizado em todo o comprimento da rosca devido a passagem de uma corrente elétrica que gera calor em consequência do efeito Joule.

Figura 3.5: Representação da rosca transportadora



Fonte: Autoria própria

Para a determinação da temperatura do *flash* à pressão atmosférica, foi realizado um estudo de qual seria a maior recuperação de etilenoglicol sem a presença de Na_2SO_4 na corrente de vapor.

O dimensionamento do vaso de *flash* seguiu o método demonstrado por Wankat (2012) e utilizaram-se as vazões e densidades do líquido e do vapor calculadas pelo simulador.

Primeiramente é necessário calcular a constante empírica K_{drum} para encontrar a velocidade admissível do vapor, u_{perm} .

$$K_{drum} = Const * exp [A + B \ln F_{lv} + C (\ln F_{lv})^2 + D (\ln F_{lv})^3 + E (\ln F_{lv})^4] \quad (3.38)$$

onde:

$$F_{lv} = \frac{W_L}{W_v} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L}} \quad (3.39)$$

com W_v , W_L , ρ_v e ρ_L sendo as vazões mássicas de vapor e líquido e densidades de vapor e líquido respectivamente.

Const = 1 ft/s

A = -1.877478097

B = -0.8145804597

C = -0.1870744085

D = -0.0145228667

E = -0.0010148518

$$u_{perm} = K_{drum} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}} \quad (3.40)$$

A área transversal, A_c , do *flash* pode ser calculada pela seguinte fórmula:

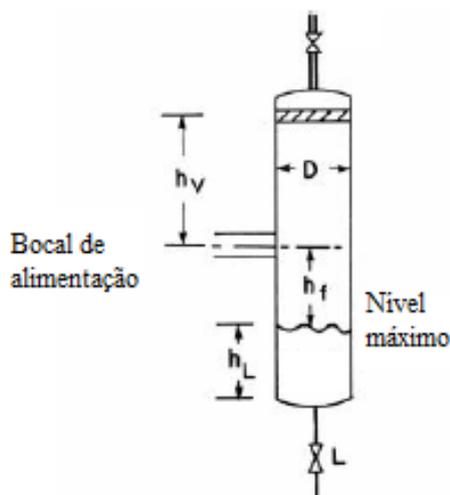
$$A_c = \frac{W_v}{u_{perm} * 3600 * \rho_v} \quad (3.41)$$

Calcula-se o diâmetro utilizando a área transversal.

$$D = \sqrt{\frac{4A_c}{\pi}} \quad (3.42)$$

Após calcular o diâmetro deve-se calcular a altura que é subdividida nas alturas mostradas na Figura 3.6. A razão entre altura e diâmetro para vasos de *flash* deve ser mantida entre 3 e 5.

Figura 3.6: Representação do vaso de *flash*



Fonte: Adaptado de WANKAT (2012)

Para a altura h_v , que representa a altura do bocal de entrada até o topo do vaso, deve ser considerado 36 polegadas mais metade do diâmetro do bocal de entrada. A altura h_f representa o espaço entre o nível máximo de líquido e o bocal de entrada, e deve ser calculada considerando 12 polegadas mais metade do diâmetro do bocal de entrada.

O h_L é a altura do líquido e para o seu cálculo deve-se levar em conta o volume de compensação de líquido, V_{surge} . Para o cálculo deste volume é utilizada a vazão de entrada de líquido normal, e a vazão de saída nula, sendo adotado um tempo de residência. O tempo previsto foi de 2 minutos inicialmente, e caso a razão L/D seja menor que 3, este tempo deverá ser aumentado.

$$V_{surge} = W_{entrada\ líquido} * Tempo\ de\ residência \quad (3.43)$$

$$h_L = \frac{V_{surge}}{\pi D^2 / 4} \quad (3.44)$$

A altura total é calculada pela seguinte fórmula:

$$h_{total} = h_v + h_f + h_L \quad (3.45)$$

Ao final, deve ser verificado se a razão L/D encontra-se na faixa estipulada.

Após o *flash* (V-01), o vapor de etilenoglicol recuperado poderá passar por um trocador de calor para condensar e ser armazenado como líquido para que posteriormente seja utilizado para a produção de PET reciclado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

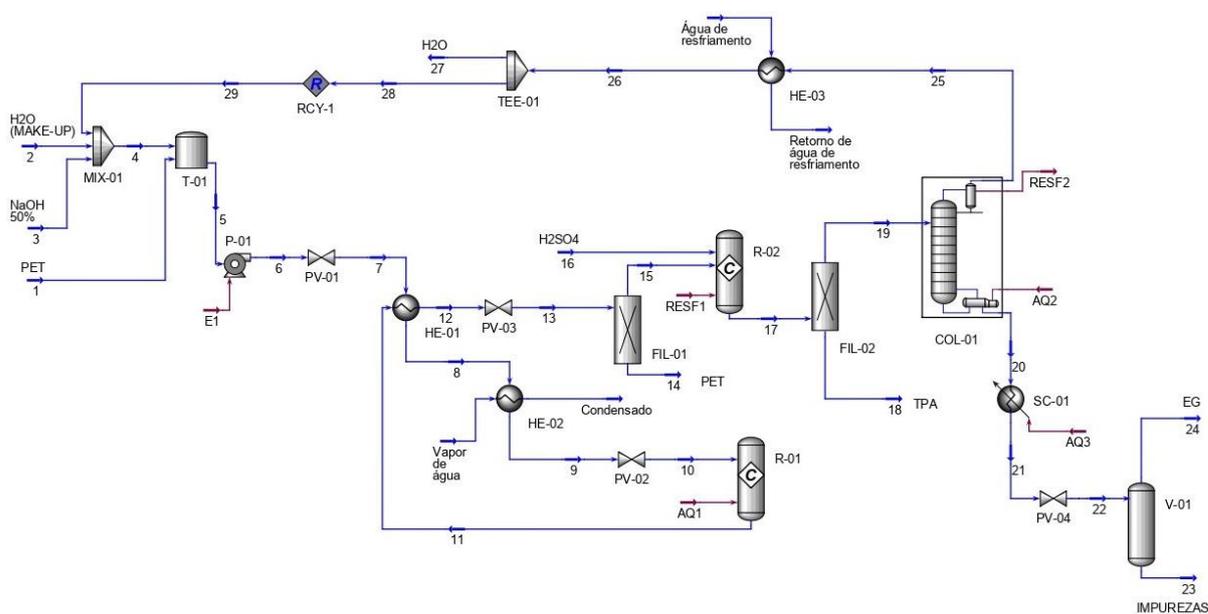
Neste Capítulo são apresentados os principais resultados obtidos pelos cálculos realizados em planilhas do programa Microsoft Excel® e da simulação realizada no programa UNISIM®. Também serão apresentados os desenhos realizados no Autodesk® AutoCAD®. Ao final, são analisados a produção da planta e o gasto energético para a recuperação do etilenoglicol.

4.1. BALANÇO DE MASSA

O fluxograma de processo obtido no simulador pode ser visto na Figura 4.1, enquanto os dados de balanço material, assim como as pressões, temperaturas, densidades e viscosidades de cada corrente encontram-se no Apêndice (Tabela A.1).

Parte dessas informações foi utilizada nos cálculos de dimensionamento descritos no próximo item, sendo que a vazão volumétrica adotada foi a vazão volumétrica de líquido ideal.

Figura 4.1: Simulação da planta de reciclagem de PET



Fonte: Autoria própria

Para uma vazão de entrada de polietileno tereftalato de 1200 kg/h, obteve-se uma recuperação de 985,6 kg/h de ácido tereftálico e 321,1 kg/h de etilenoglicol, podendo ser

utilizados na produção de novas moléculas de PET em um outro processo, evitando assim o consumo de material virgem proveniente de recursos fósseis.

A vazão de água resultante da corrente de topo da coluna de destilação (COL-01) foi de 4509 kg/h, sendo que deste valor foi reciclada uma vazão de 3337 kg/h. O restante de água produzido no processo poderá ser destinado a um tanque e utilizado em outras aplicações da unidade industrial, como por exemplo para resfriar o vapor de etilenoglicol.

Para o cálculo do rendimento da planta, primeiro calculou-se a vazão de ambos os produtos caso a conversão da reação fosse de 100% (vazão teórica). Em seguida, dividiu-se o valor real da vazão obtida na simulação pela vazão teórica. Assim, avaliou-se que a planta projetada obteve um rendimento de 95% de ácido tereftálico e uma recuperação de etilenoglicol de 83%. O resultado encontrado para o ácido tereftálico foi o esperado, pois considerou-se uma conversão de 95% para reação de despolimerização (R-01). A perda de etilenoglicol ocorreu na coluna de destilação (COL-01) e principalmente no vaso de *flash* (V-01), onde 12% não conseguiram ser separados das impurezas. Visto isso, a produção seria de 7,8 kt/ano de TPA e 2,54 kt/ano de etilenoglicol com a reciclagem de 9,5 kt/ano de PET.

4.2. DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

Os resultados obtidos no dimensionamento dos equipamentos encontram-se a seguir. Foi considerado que a temperatura de projeto é 30 °C maior do que a temperatura de operação, de acordo com a NORSEK (2014). Já para pressão de projeto adotou-se o valor máximo de pressão que o sistema poderia chegar, considerando-se um cenário em que as válvulas de controle de pressão não funcionassem. Este valor, portanto, é igual a pressão descarga da bomba, exceto para os equipamentos à pressão atmosférica.

4.2.1. Tanque

Conforme visto no item 3.4.1, o tanque (T-01) foi dimensionado como um vaso de fundo reto e teto cônico, contendo um agitador (Figura 4.2). Seu dimensionamento e suas condições de operação podem ser vistos na Tabela 4.1.

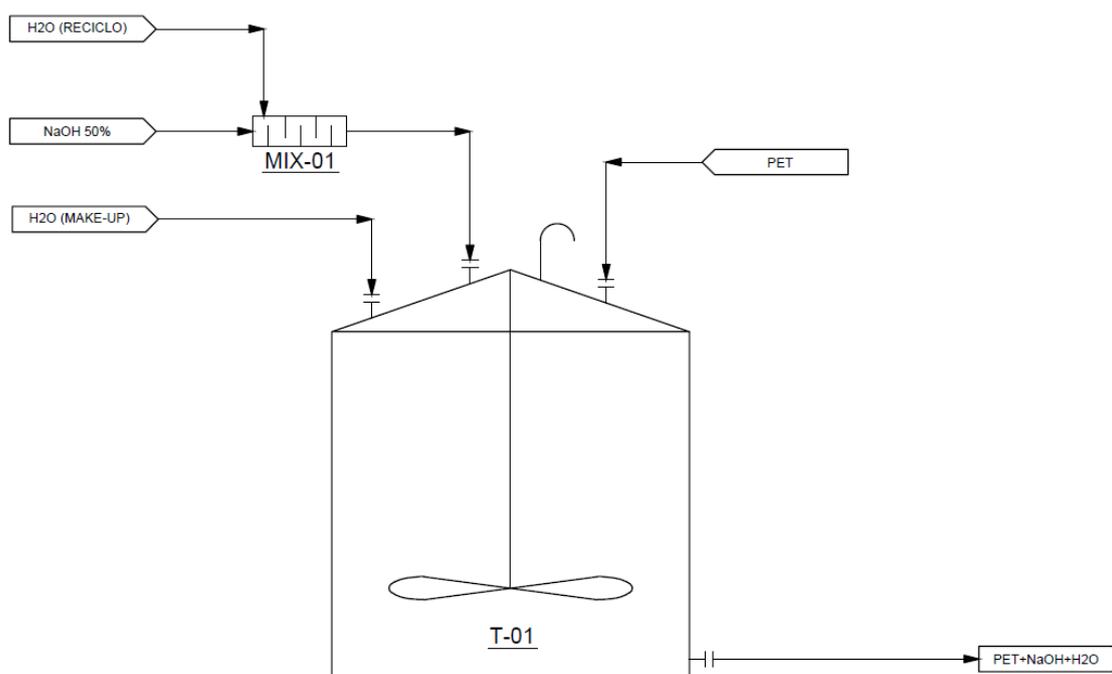
Tabela 4.1: Dimensões e condições de operação do tanque

Vazão de entrada (m ³ /h)	5,7
Tempo de residência (min)	30,0
Volume útil (m ³)	2,9
L/D	1,50
Altura (m)	2,17
Diâmetro (m)	1,47
Volume desconsiderando o teto (m ³)	3,72
Porcentagem de volume útil	80%

Fonte: Autoria própria

Como o tanque é atmosférico, a sua pressão de projeto também será atmosférica. A temperatura de operação depende da temperatura das correntes de entrada. Como a corrente de reciclo de água está a uma temperatura maior que a entrada de água de *make-up* e a entrada de NaOH, a temperatura da corrente que sai do misturador (MIX-01) e entra no tanque (T-01) passa a ser de 54 °C para a razão de reciclo selecionada. É importante ressaltar que esta temperatura pode ser menor caso o reciclo diminua. Foi escolhida uma razão de reciclo de 74% de água, visto que para este valor, a vazão de *make-up* de água foi a menor possível. A água não poderia ser 100% reciclada, pois uma quantidade de água é formada durante o processo, resultando em mais água do que o necessário. Os dados de processo para o tanque podem ser vistos na Tabela 4.2.

Figura 4.2: Representação do Tanque



Fonte: Autoria própria

Tabela 4.2: Dados de processo do tanque

Fluido	PET, H ₂ O e NaOH
Densidade (kg/m ³)	991,7
Pressão de operação	ATM
Temperatura de operação (°C)	54
Pressão de projeto	ATM
Temperatura de projeto (°C)	84
Volume (m ³)	3,7

Fonte: Autoria própria

4.2.2. Bomba

Para a bomba de deslocamento positivo (P-01) utilizou-se como referência o modelo bomba helicoidal de cavidades progressivas NEMO®BY (NETZSCH, 2021) com pressão máxima fornecida ao fluido de 24 bar. Assim, há pressão suficiente para que o fluido passe pelos trocadores de calor (HE-01 e HE-02) e chegue ao reator de despolimerização (R-01).

No simulador, a pressão na sucção não está considerando a altura do nível do tanque anterior (T-01). Já que o tanque possui aproximadamente 2 m de coluna de água e pressão atmosférica, deveria ser considerada uma pressão na sucção de, aproximadamente, 3 bar. Como a bomba fornece uma pressão de até 24 bar, este valor foi considerado como a pressão de descarga.

O head da bomba foi calculado como explicitado no item 3.4.2. A velocidade recomendada para a sucção foi de 0,5 m/s e para descarga de 1,15 m/s considerando-se primeiramente água escoando em uma tubulação de 3". Dimensionou-se a tubulação de *Schedule* 80 com diâmetro nominal de 3" para sucção (diâmetro interno de 73,6 mm) e 2" para descarga (diâmetro interno de 49,2 mm). Assim, a velocidade na sucção é de 0,37 m/s e na descarga 0,84 m/s.

Para a perda de carga foi considerado um trecho reto de 100 m para a sucção e 100 m para a descarga. A densidade e viscosidade das correntes foram obtidas pelo simulador (Tabela A.1). Assim, encontrou-se um número de Reynolds de 36000 para sucção e 54600 para descarga. Como o regime é turbulento ($Re > 4000$), utilizou-se a equação de Colebrook considerando uma rugosidade absoluta do aço comercial de 0,05

mm. Com isso, encontrou-se um fator de atrito de 0,024 para ambas as tubulações e uma perda de carga de 0,24 m para a sucção e 1,75 m para a descarga.

A diferença de altura entre as linhas de sucção e de descarga foi considerada de apenas 1 metro, pois a finalidade desta bomba é aumentar a pressão do fluido. Na Tabela 4.3, que mostra os termos calculados da altura manométrica, observa-se que os termos de velocidade, altura e perda de carga são desprezíveis em relação a diferença de pressão entre a sucção e descarga.

Tabela 4.3: Head de sucção e descarga

	Sucção	Descarga
Pressão (m)	30,86	277,73
Carga de velocidade (m)	0,01	0,04
Carga potencial (m)	0	1
Perda de carga (m)	0,24	1,75
Head (m)	30,63	277,02
Head da bomba (m)	246,39	

Fonte: Autoria própria

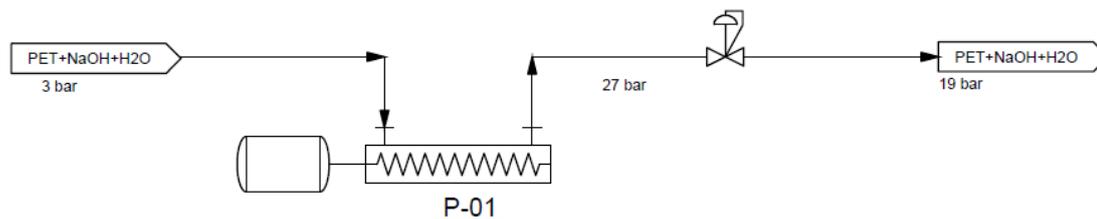
Logo após a bomba, há uma válvula para regular a pressão. Foi estipulado para essa válvula um diferencial de pressão de 5 bar para que tivesse uma pressão suficiente para passar pelos trocadores e depois um ajuste fino na válvula de pressão na entrada no reator. Os principais dados da bomba de deslocamento positivo podem ser vistos na Tabela 4.4 e sua representação na Figura 4.3.

Tabela 4.4: Dados de processo da bomba de deslocamento positivo

Fluido	PET, H ₂ O e NaOH
Densidade (kg/m ³)	991,7
Vazão (m ³ /h)	5,7
Pressão de sucção (bar)	3
Pressão de descarga (bar)	24
Temperatura de operação (°C)	53
Regime de trabalho	Contínuo
Sólidos em suspensão	Sim

Fonte: Autoria própria

Figura 4.3: Representação da bomba



Fonte: Autoria própria

4.2.3. Trocador de calor

Tratando-se do trocador de calor (HE-01), o qual realiza uma integração energética, foram inseridos no simulador os dados escolhidos para as dimensões do trocador e os coeficientes de película do casco e do tubo calculados, assim como as respectivas perdas de carga calculadas no projeto hidráulico. Portanto, foi obtido um coeficiente global de troca térmica (U) igual a $2915 \text{ kJ}/(\text{hm}^2\text{°C})$.

Realizando-se o cálculo para coeficiente global de projeto segundo o item 3.4.3, chegou-se em um valor diferente do indicado pelo simulador, o que pode ser explicado pelo fato de terem sido consideradas apenas as propriedades da água, enquanto o software considera as de todos os componentes presentes nas correntes. Além disso, o simulador leva em consideração a troca térmica na parede dos tubos, o que não é contemplado pelas equações descritas anteriormente neste trabalho.

O simulador, ao adicionar os dados do trocador no modelo “*Steady State Rating*”, calcula as temperaturas de saída de ambas as correntes. Estes valores foram próximos aos valores iniciais propostos para o dimensionamento. A corrente que vai para o reator (R-01) é aquecida até 173 °C , necessitando de um aumento de apenas 27 °C no segundo trocador (HE-02). Os dados de processo encontrados para o primeiro trocador de calor podem ser vistos na Tabela 4.5.

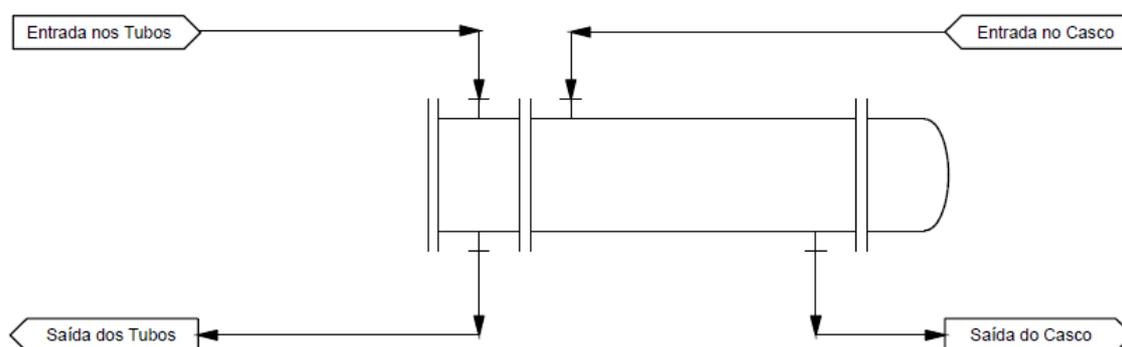
Tabela 4.5: Dados de processo do trocador de calor com eficiência energética

Fluido	Casco		Tubo	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
	PET, H ₂ O e NaOH		H ₂ O, Na ₂ TPA, EG, NaOH, PET	
Vazão (m ³ /h)	5,7		5,8	
Densidade (kg/m ³)	991,9	883,1	904,9	1025,0
Viscosidade (cP)	0,75	0,28	0,26	0,67
Calor específico (J/mol°C)	86,1	90,7	92,9	84,73
Condutividade térmica (W/m°C)	0,596	0,618	0,605	0,617
Temperatura de operação (°C)	52,9	173,0	200,0	78,0
Pressão de operação (bar)	19	18,93	16	15,67
Temperatura de projeto (°C)	230		230	
Pressão de projeto (bar)	24		24	
Fator de incrustação (hm ² °C/kJ)	0,000098		0,000098	
Perda de carga (bar)	0,07		0,33	
Potência (kJ/h)	2,83E+06			
U global (kJ/(hm ² °C))	2915			

Fonte: Autoria própria

Para todos os trocadores de calor as pressões e as temperaturas de projeto foram consideradas iguais para o lado do casco e o lado dos tubos. Uma representação geral de trocador de calor do tipo casco e tubo pode ser vista na Figura 4.4.

Figura 4.4: Representação geral dos trocadores de calor



Fonte: Autoria própria

O segundo trocador de calor (HE-02), o qual realiza o ajuste fino na temperatura da corrente de entrada do reator de despolimerização (R-01), foi dimensionado diretamente pelo simulador, ressaltando que a perda de carga foi considerada máxima e igual a 10 psi

para o casco e para os tubos. Dessa forma, o coeficiente global de troca térmica (U) resultou em 1299 kJ/(hm²°C) e a potência de 6,7x10⁵ kJ/h. A vazão necessária de vapor d'água é de 0,34 m³/h considerando-se o volume estando no estado líquido. Os demais dados de processo deste trocador podem ser vistos na Tabela 4.6. É importante ressaltar que estes dados são para operação normal, porém este trocador deveria ser dimensionado levando-se em consideração o cenário inicial da planta, onde não há integração energética no primeiro trocador de calor e o aumento de temperatura do fluido frio neste trocador seria maior. Como o dimensionamento foi realizado pelo simulador, esse cálculo não foi realizado.

Tabela 4.6: Dados de processo do trocador de calor para aquecimento do fluido

	Casco		Tubo	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Fluido	PET, H ₂ O e NaOH		Vapor d'água	
Vazão (m ³ /h)	5,7		0,34	
Temperatura de operação (°C)	173,0	200,0	201,4	199,3
Pressão de operação (bar)	18,93	18,24	16,01	15,32
Temperatura de projeto (°C)	230		230	
Pressão de projeto (bar)	24		24	
Perda de carga máxima (bar)	0,69		0,69	
Potência (kJ/h)	6,7E+05			
U global (kJ/(hm ² °C))	1299			

Fonte: Autoria própria

O terceiro trocador de calor (HE-03), utilizado para o resfriamento da corrente de topo da coluna de destilação (COL-01), foi dimensionado de forma semelhante ao segundo trocador (HE-02).

A temperatura de saída da corrente de água de resfriamento foi fixada em 60 °C e da corrente de água que será reaproveitada em 70 °C, obtendo-se, assim, a vazão necessária de água de resfriamento. Estes valores foram escolhidos para que a temperatura da corrente de saída do tanque (T-01) não fosse tão alta devido ao reciclo da corrente d'água, pois caso contrário, a troca térmica no primeiro trocador de calor (HE-01) seria menor. Conseqüentemente, a corrente de entrada do primeiro filtro estaria a uma temperatura mais elevada do que a desejada.

Foi obtido pelo simulador um coeficiente global de troca térmica igual a 3908 kJ/(hm²°C) e uma potência de 1,09x10⁷ kJ/h. A vazão de água de resfriamento a 25 °C necessária para condensar o vapor d'água e resfriá-lo até 70 °C é de 73,6 m³/h. Os demais dados de processo encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Dados de processo do trocador de calor para resfriamento do fluido

Fluido	Casco		Tubo	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
	Água de resfriamento		Vapor d'água	
Vazão (m ³ /h)	73,6		4,5	
Temperatura de operação (°C)	25,0	60,0	120,3	70,1
Pressão de operação (bar)	3	2,31	2	1,31
Temperatura de projeto (°C)	150		150	
Pressão de projeto (bar)	24		24	
Perda de carga máxima (bar)	0,69		0,69	
Potência (kJ/h)	1,09E+07			
U global (kJ/(hm ² °C))	3908			

Fonte: Autoria própria

Observa-se que a vazão de água de resfriamento necessária é muito elevada devido a condensação do vapor. Este vapor poderia estar sendo utilizado como fluido de aquecimento em outra parte do processo, como por exemplo, na camisa dos reatores, desde que sua pressão seja elevada para que a temperatura do vapor seja maior do que a necessária nos reatores. Este cálculo não foi realizado no simulador pois o aquecimento do reator é dado por uma corrente de energia.

4.2.4. Reator de Despolimerização

Primeiramente, para o cálculo do volume útil de um reator, como visto no item 3.4.4, foi estipulado que tanto o tempo de enchimento quanto de esvaziamento de cada reator é igual a 50 minutos. Então, foi possível encontrar o valor de 4,8 m³ para o volume útil de cada reator.

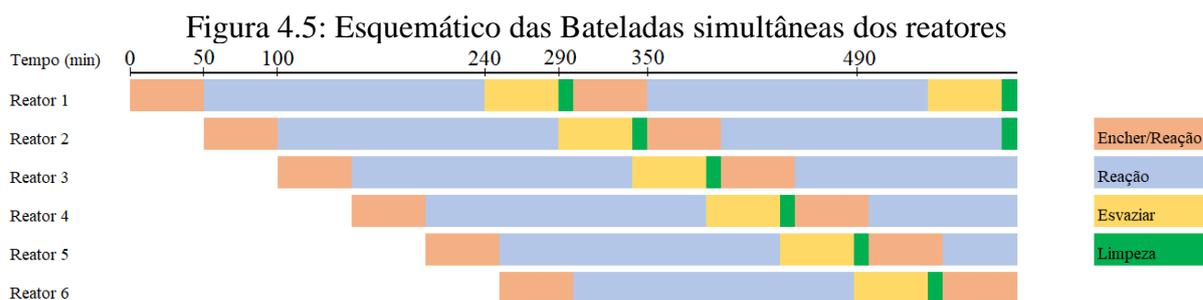
Como já mostrado anteriormente, foram projetados reatores iguais em paralelo, sendo necessário 6 reatores para este projeto. As informações utilizadas para os cálculos da quantidade de reatores encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Quantidade de reatores para bateladas simultâneas

Vazão (m ³ /h)	5,8
Tempo de encher e esvaziar o tanque (min)	50
Volume útil de 1 tanque (m ³)	4,845
Tempo de reação (min)	240
Quantidade de tanques	6

Fonte: Autoria própria

O início das bateladas ocorre como mostrado na Figura 4.5 a seguir. Nos primeiros minutos o reator 1 está enchendo. Depois de passados 50 minutos, interrompe-se o abastecimento do reator 1 e ocorre a reação em batelada enquanto o reator 2 começa a encher. Após 190 minutos a reação termina no reator 1. Ele é esvaziado em 50 minutos e limpo em 10 minutos. Este processo ocorre sucessivamente em todos os reatores. Logo após a limpeza, inicia-se outra batelada no reator 1, já que todos os outros reatores já foram enchidos. Desta forma, a vazão de entrada e de saída deste conjunto de reatores é constante.



Fonte: Autoria própria

No dimensionamento de cada um dos reatores, considerados como tanques torisféricos 2:1, adotou-se uma razão de altura pelo diâmetro igual a 1,2, com altura igual a 2,2 m. Logo, o diâmetro encontrado foi igual a 1,83 m. Estes valores foram inseridos na plataforma CHECALC, resultando em um volume total de 7,4 m³ e volume sem tampo igual a 6,5 m³. Por fim, foi avaliada a porcentagem de volume útil do reator, dividindo-se o

volume útil pelo volume sem tampo, que resultou em 75%, atendendo a referência de valor de valor máximo igual a 80%. Os dados de dimensionamento do reator encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Dimensões do reator de despolimerização

L/D	1,2
Altura (m)	2,2
Diâmetro (m)	1,83
Volume total vaso torisférico 2:1 (m ³)	7,4
Volume sem tampo 2:1 (m ³)	6,5
Porcentagem de volume útil	75%

Fonte: Autoria própria

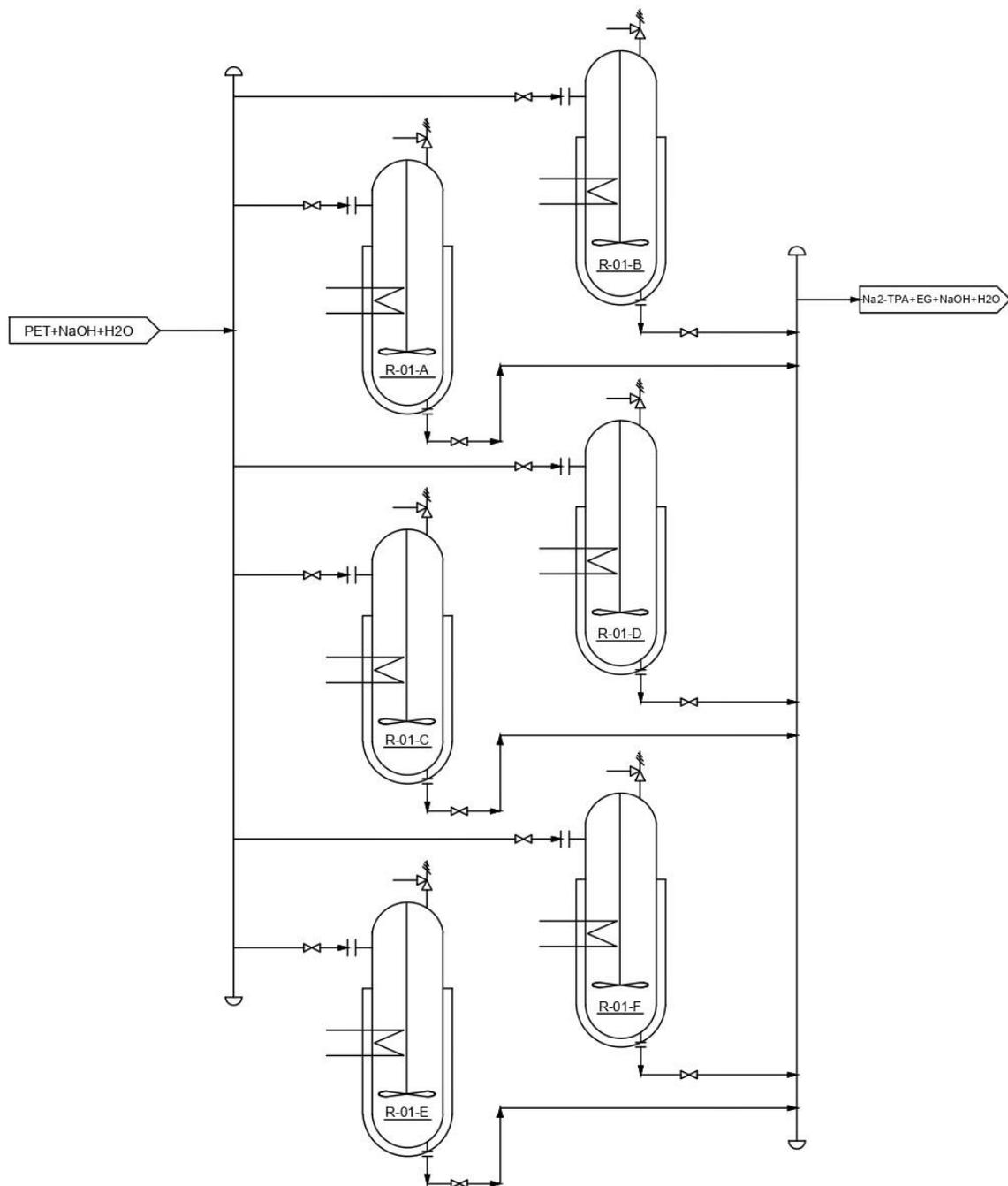
Para cada reator foi considerado um agitador, para garantir a homogeneidade da reação. Junto a isso, o reator também necessitou de aquecimento para manutenção da temperatura, visto ser uma reação endotérmica, portanto foi adicionada uma corrente de energia de $2,7 \times 10^6$ kJ/h. Os dados de processo dos reatores de despolimerização podem ser vistos na Tabela 4.10 e a sua representação encontra-se na Figura 4.6.

Tabela 4.10: Dados de processo do reator de despolimerização

Fluido	PET, H ₂ O, NaOH, EG, Na ₂ TPA
Densidade (kg/m ³)	853,6
Pressão de operação (bar)	16
Temperatura de operação (°C)	200
Pressão de projeto (bar)	24
Temperatura de projeto (°C)	230
Volume (m ³)	7,4

Fonte: Autoria própria

Figura 4.6: Representação dos Reatores



Fonte: Autoria própria

4.2.5. Reator de Formação de TPA

O reator (R-02) no qual ocorre a adição de H_2SO_4 para precipitação do ácido tereftálico foi dimensionado como um vaso torisférico 2:1. Seu volume útil encontrado foi

de 1,12 m³, considerando-se um tempo de residência igual a 10 minutos, conforme o item 3.4.5.

Com a razão L/D igual a 2,8 e a altura de 2,4 m, o diâmetro obtido foi de 0,86 m. Essas dimensões foram inseridas na plataforma CHECALC e foi encontrado um volume total de 1,56 m³ e um volume desconsiderando-se o tampo de 1,47 m³. A porcentagem do volume útil preenchida foi, então, de 76%, próxima ao valor de referência de 80%. Com isso, o dimensionamento do reator de formação de TPA pode ser visto na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Dimensões do reator de formação de TPA

Vazão (m ³ /h)	6,71
Tempo de residência (min)	10
Volume útil (m ³)	1,12
L/D	2,8
Altura (m)	2,4
Diâmetro (m)	0,86
Volume total vaso torisférico 2:1 (m ³)	1,56
Volume sem tampo 2:1 (m ³)	1,47
Porcentagem de volume útil	76%

Fonte: Autoria própria

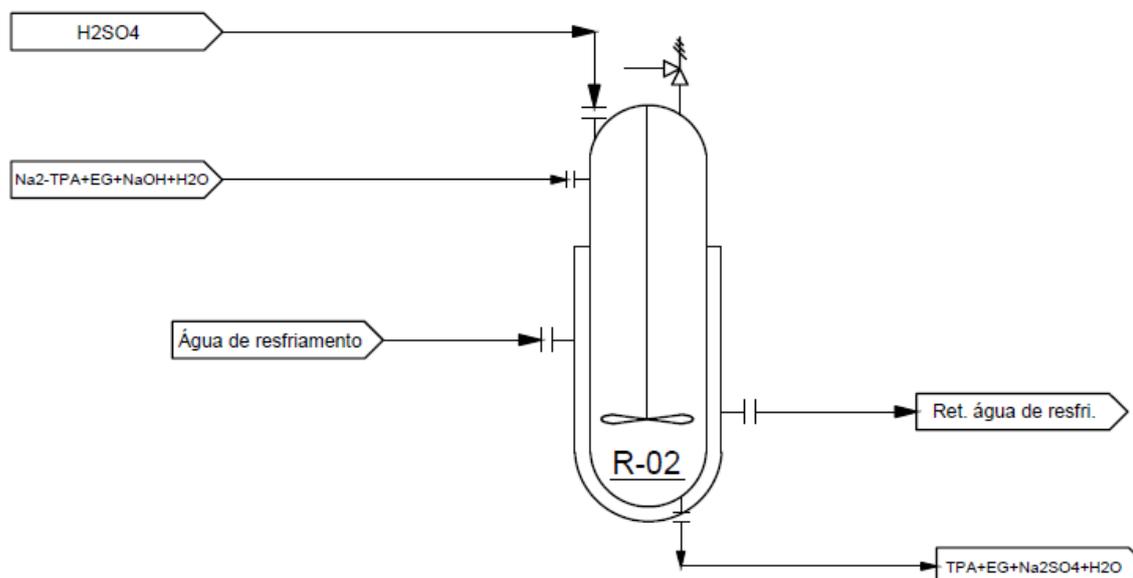
A temperatura do reator foi fixada no simulador em 80 °C e por ser uma reação exotérmica, foi necessário adicionar uma corrente para retirar energia do equipamento, ou seja, para resfriá-lo. A energia retirada foi de 9,4x10⁶ kJ/h. Os dados de processo para o reator de formação de TPA podem ser vistos na Tabela 4.12 e a sua representação pode ser vista na Figura 4.7.

Tabela 4.12: Dados de processo do reator de formação de TPA

Fluido	H ₂ O, NaOH, EG, Na ₂ TPA, H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , TPA
Densidade (kg/m ³)	1095
Pressão de operação (bar)	4,35
Temperatura de operação (°C)	80
Pressão de projeto (bar)	24
Temperatura de projeto (°C)	110
Volume (m ³)	1,56

Fonte: Autoria própria

Figura 4.7: Representação do Retor de Formação do TPA



Fonte: Autoria própria

4.2.6. Filtros

O modelo de filtro de tambor rotativo de alta pressão considerado como referência para a área do filtro foi o Krauss-Maffei (ANDRITZ, 2021). De acordo com o catálogo, uma das principais aplicações deste filtro é para materiais intermediários de plástico como o PET e TPA, retendo sólidos a uma faixa de 1 a 300 μm . Segundo o trabalho de Lee; Chiu; Lee (2021), é necessário um filtro com poros de 10 a 16 μm para reter o TPA, o mesmo valor foi adotado para o PET, estando dentro da granulometria de retenção do filtro escolhido. A perda de carga nos filtros (FIL-01 e FIL-02) foi calculada pela equação mostrada no item 3.4.6 e ambos foram considerados com uma eficiência de 100%. As variáveis viscosidade, densidade, volume de filtrado e a razão entre as massas dos sólidos em suspensão e a de líquido foram obtidas pelo simulador e encontram-se na Tabela 4.13 junto com a área útil do filtro.

Tabela 4.13: Variáveis para cálculo de perda de carga do filtro

	PET	TPA
Densidade do filtrado (kg/m^3)	1021	1159
Viscosidade do filtrado (Pa.s)	0,00064	0,00096
Porcentagem de sólidos em suspensão (p/p)	0,9%	12,9%
Volume de filtrado (m^3)	0,40	0,54
Área útil do filtro (m^2)	5	20

Fonte: Autoria própria

A perda de carga para o filtro de PET (FIL-01) calculada foi de 0,65 bar e para o filtro do ácido tereftálico (FIL-02) foi 1,25 bar. No simulador foi adicionada uma corrente de energia ao *splitter* para manter o equilíbrio termodinâmico e permitir que as pressões de entrada e saída fossem diferentes, sendo possível adicionar as perdas de carga calculadas à simulação.

Antes do primeiro filtro (FIL-01) foi adicionada uma válvula de controle para ajustar a pressão da corrente, fixando-a em 5 bar. Assim a perda de carga na válvula foi de 10,67 bar.

As informações sobre os filtros que retêm o PET e o TPA encontram-se nas Tabela 4.14 e Tabela 4.15, respectivamente.

Tabela 4.14: Dados de processo do filtro de PET

Filtrado	H ₂ O, NaOH, EG, Na ₂ TPA
Sólido em suspensão	PET
Pressão de operação (bar)	5
Temperatura de operação (°C)	78
Pressão de projeto (bar)	24
Temperatura de projeto (°C)	110
Perda de carga (bar)	0,65

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.15: Dados de processo do filtro de TPA

Filtrado	H ₂ O, EG, Na ₂ SO ₄
Sólido em suspensão	TPA
Pressão de operação (bar)	4,35
Temperatura de operação (°C)	80
Pressão de projeto (bar)	24
Temperatura de projeto (°C)	110
Perda de carga (bar)	1,25

Fonte: Autoria própria

4.2.7. Coluna de Destilação

Para o dimensionamento da coluna de destilação (COL-01), admitiu-se um espaçamento entre os pratos de 0,5 m e, como explicitado no item 3.4.7, o número de pratos igual a 5. Assim, considerou-se 2,5 m + 0,5 m para o topo da coluna, totalizando 3 m de altura.

Já para o cálculo do diâmetro, evidenciado no item 3.4.7, inicialmente foram obtidos pelo simulador os dados de densidade do vapor ($1,103 \text{ kg/m}^3$) e do líquido (1919 kg/m^3) que saem da coluna. Com isso, calculou-se o valor da velocidade máxima do vapor igual de $1,89 \text{ m/s}$.

A seguir, encontrou-se, também pelo UNISIM®, a máxima taxa de vapor igual a 4 kg/s , sendo este o maior valor obtido dentro da coluna, ou seja, desconsiderando-se o condensador e o refeedor. Dessa maneira, pode-se obter o diâmetro da coluna igual a $1,56 \text{ m}$.

Foi determinado que a pressão no refeedor é de 3 bar e, considerando uma perda de carga de $0,2 \text{ bar}$ por prato, a pressão no condensador é de 2 bar . A temperatura de fundo foi fixada em $195 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de topo calculada foi de $120,3 \text{ }^\circ\text{C}$, já que essa é a temperatura do vapor d'água saturado a pressão de 2 bar .

As vazões de alimentação da coluna e das correntes de topo e fundo juntamente com as respectivas composições mássicas são apresentadas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Dados das correntes de entrada e saída da coluna de destilação

Propriedade	Alimentação	Produto de topo	Produto de fundo
Vazão (kg/h)	6.644	4.509	2.135
H ₂ O (% p/p)	68,6%	99,8%	2,8%
Etilenoglicol (% p/p)	5,7%	0,2%	17,1%
Na ₂ SO ₄ (% p/p)	25,4%	0,0%	79,0%
Impurezas (% p/p)	0,4%	0,0%	1,1%

Fonte: Autoria própria

Observa-se que a corrente de topo é composta por $99,8\%$ de água e $0,2\%$ de etilenoglicol que é o produto chave-pesada. Esta corrente irá voltar para o processo e a vazão de etilenoglicol de apenas 10 kg/h pode ser desconsiderada.

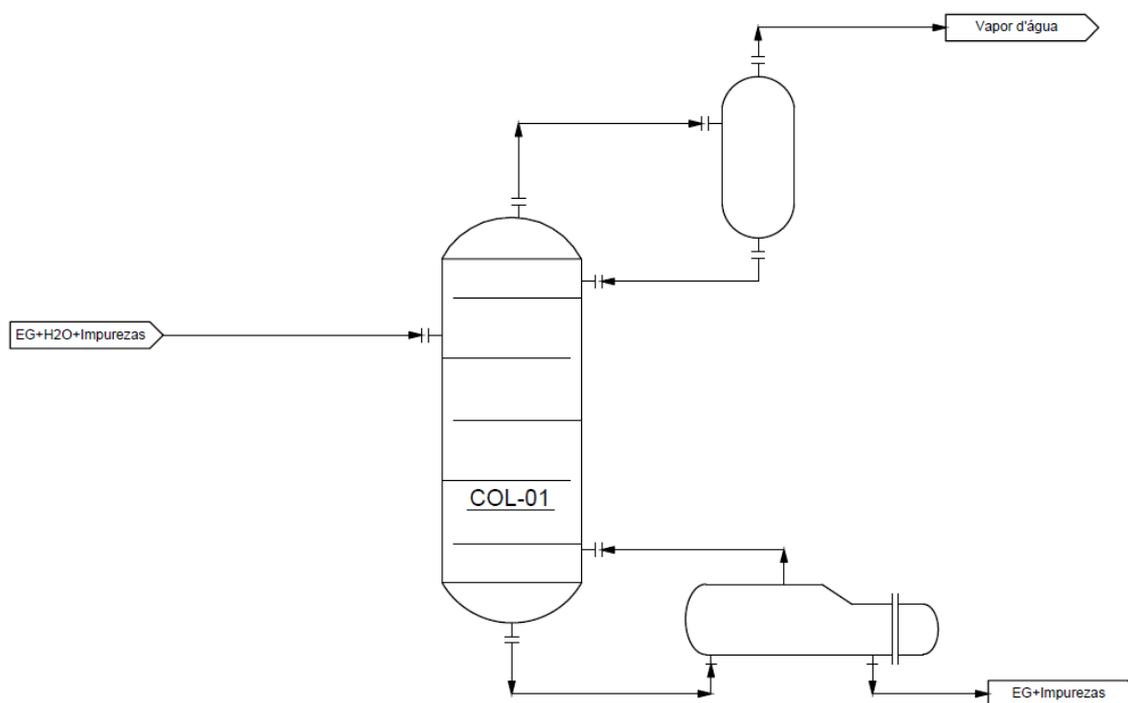
A maior parte da água foi recuperada na corrente de topo, restando apenas $2,8\%$, equivalente a 59 kg/h , deste produto chave-leve na corrente de fundo. Logo, a porcentagem de água recuperada na coluna de destilação é de $98,7\%$. As informações do dimensionamento da coluna encontram-se na Tabela 4.17 e sua representação pode ser vista na Figura 4.8.

Tabela 4.17: Dados de processo da coluna de destilação

Fluido	H ₂ O, EG, Na ₂ SO ₄
Número de pratos	5
Espaçamento entre pratos (m)	0,5
Altura da coluna (m)	3
Diâmetro (m)	1,56
Perda de carga por prato (bar)	0,2
Pressão na alimentação (bar)	3,1
Pressão no condensador (bar)	2
Pressão no refeedor (bar)	3
Temperatura de alimentação (°C)	80
Temperatura no condensador (°C)	120,3
Temperatura no refeedor (°C)	195

Fonte: Autoria própria

Figura 4.8: Representação da coluna de destilação

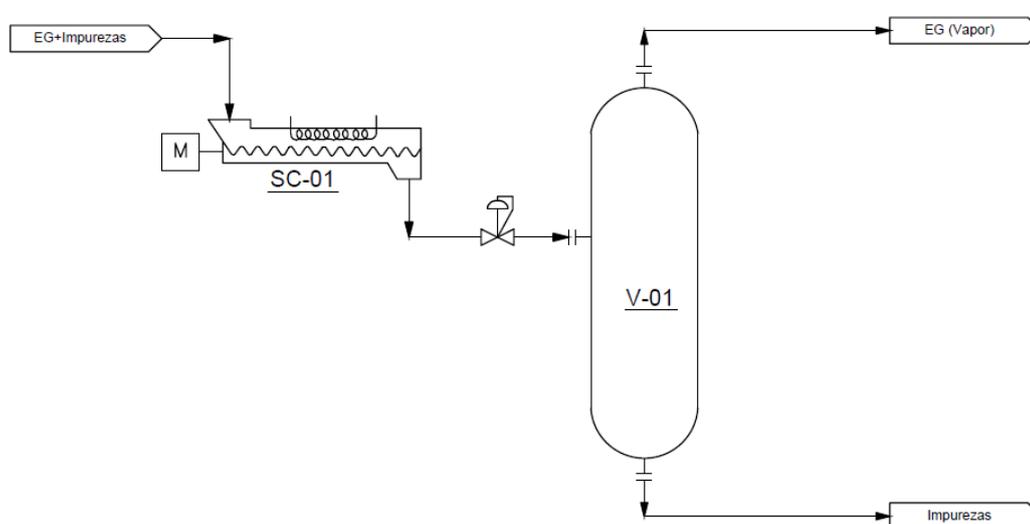


Fonte: Autoria própria

4.2.8. Vaso de *Flash*

O transporte e o aquecimento da corrente de entrada do *flash* (V-01) são realizados por uma rosca transportadora com aquecimento elétrico (SC-01), e ambos os equipamentos podem ser vistos na Figura 4.9. A tecnologia Spirajoule® (ETIA ECOTECHNOLOGIES, 2021) foi utilizada como referência para esta escolha. A temperatura da corrente deverá ser aumentada de 195°C a 302°C. Para isso, é necessária uma potência de 197 KW.

Figura 4.9: Representação da rosca transportadora e vaso de *flash*



Fonte: Autoria própria

Para o cálculo do diâmetro do vaso de *flash* (item 3.4.8), as variáveis calculadas pelo simulador utilizadas podem ser vistas na Tabela 4.18:

Tabela 4.18: Dados para dimensionamento do vaso de *flash*

W_L (kg/h)	1748
W_v (kg/h)	386,8
Densidade do líquido (kg/m ³)	2474
Densidade do vapor (kg/m ³)	0,993

Fonte: Autoria própria

O diâmetro calculado foi 1,15 ft, e por recomendação, deve-se aumentar até o próximo valor com um incremento de 0,5 ft, logo o diâmetro utilizado foi de 1,5 ft, ou seja 457 mm. O tamanho do bocal utilizado foi de 4 in, logo, a altura do bocal até o topo é 38 in e a altura do bocal até o nível de líquido é 14 in.

A altura de líquido calculada utilizando o V_{surge} para 2 minutos de tempo de residência foi de 5,6 in. Logo, a altura total é de 57,6 in ou 1464 mm. A razão L/D é de 4,2, portanto, está dentro da faixa requerida. A Tabela 4.19 mostra os dados do dimensionamento do vaso de *flash*.

Tabela 4.19: Dados de processo do vaso de *flash*

Fluido	EG, H ₂ O Na ₂ SO ₄ e impurezas
Pressão de operação (bar)	ATM
Temperatura de operação (°C)	290
Pressão de projeto (bar)	ATM
Temperatura de projeto (°C)	320
Diâmetro (m)	0,457
Altura (m)	1,464
Volume (m ³)	0,24

Fonte: Autoria própria

4.3. AVALIAÇÃO GERAL DA PLANTA

No geral, pode-se afirmar que a energia consumida na planta é elevada, pois o processo é realizado a altas temperaturas e possui equipamentos para separação das correntes como torre de destilação e vaso de *flash*. A Tabela 4.20 resume o gasto energético da planta obtido pelo simulador. Como as bateladas dos reatores ocorrem simultaneamente, para o cálculo de energia foram considerados 4 reatores sendo aquecidos em paralelo, como evidenciado na Figura 4.5. Para os equipamentos que utilizam vapor, foi considerada a energia trocada entre as correntes.

Tabela 4.20: Gasto Energico dos Equipamentos

Equipamento	Energia (kW)
Bomba (P-01)	6,2
Trocador de calor aquecido com vapor d'água (HE-02)	185,7
Camisa do Reator (R-01) (x4)	3028
Refrigerador da torre de destilação (COL-01)	8577
Aquecimento da roca transportadora para vaso de <i>flash</i> (V-01)	196,9
Total	11993,8

Fonte: Autoria própria

Além disso, algumas correntes precisam ser resfriadas, sendo liberada energia nesse processo. Como visto na Tabela 4.21, a planta libera 11.148 kW, energia que poderia ser melhor aproveitada no processo, garantindo a eficiência energética da planta.

Tabela 4.21: Energia para resfriamento

Equipamento	Energia (kW)
Reator de formação de TPA (R-02)	2622
Condensador da coluna de destilação (COL-01)	5509
Trocador de calor resfriado com água (HE-03)	3017
Total	11148

Fonte: Autoria própria

Comparando-se o custo de separação do etilenoglicol com o seu preço de mercado é possível identificar se esta parte do processo é viável economicamente. Considerou-se apenas o gasto de energia para o aquecimento da corrente que sai do fundo da torre de destilação, com o objetivo de separar as impurezas do etilenoglicol e aproveitá-lo na produção futura de PET. Vale ressaltar que não foram estimados os gastos de aquisição dos equipamentos, que são inseridos no valor do CAPEX, e outras despesas gerais de operação além da energia incluídas no OPEX.

Como visto na Tabela 4.20, foram necessários 0,197 MW de energia para aquecimento da corrente antes da passagem pelo vaso de *flash*. Sendo a tarifa média de energia elétrica para indústrias no Brasil, em agosto de 2021, igual a R\$ 684,77/MWh (AGÊNCIA DE NOTÍCIAS DA INDÚSTRIA, 2021), seriam gastos R\$ 1.067.863,21/ano para realização desta separação, lembrando-se que foi considerado que a planta opera 330 dias/ano.

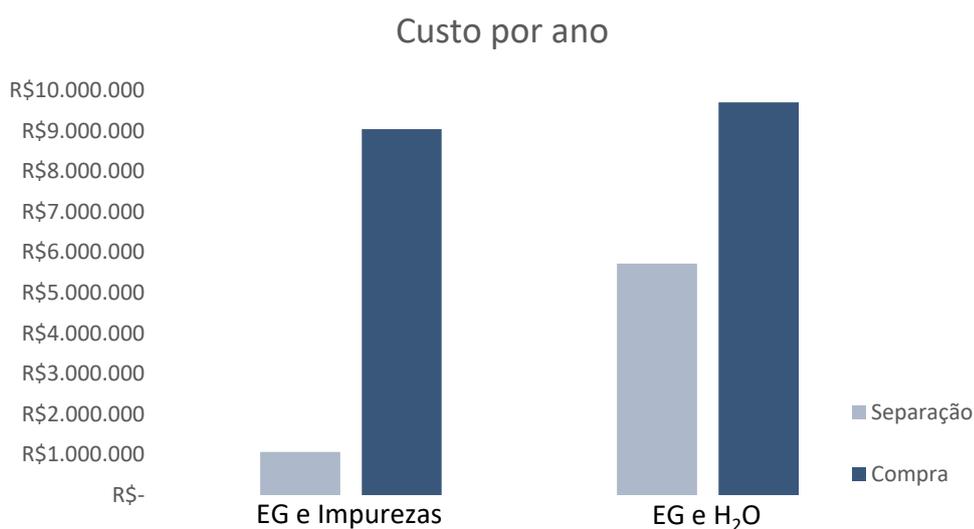
Estimou-se o custo do etilenoglicol que seria comprado para a produção de PET caso a etapa citada não fosse realizada. Considerou-se o preço do etilenoglicol igual a 635 USD/ton (ECHEMI, 2021) e o dólar igual a R\$ 5,60 (G1, 2021). A quantidade de etilenoglicol que equivale ao produzido por ano é de 2.542,87 ton, portanto o custo seria de R\$ 9.042.445,72/ano.

Outra comparação realizada foi referente ao custo da energia utilizada para separação da água, do etilenoglicol e das impurezas com o valor de compra da água e

etilenoglicol caso não fossem reaproveitados. Somou-se os 0,858 MW utilizados no refeedor da coluna de destilação (Tabela 4.20) com 0,197 MW citados anteriormente, resultando em 1,055 MW. Em um ano seriam necessários 8.355,6 MW, gastando-se R\$ 5.721.664,212/ano com energia para realização dessas etapas do processo.

A vazão de água utilizada no reciclo foi igual a 3,343 m³/h. Tendo como base a tarifa de água industrial da CEDAE (2021) igual a R\$ 25,03 por metros cúbicos, seriam gastos R\$ 662.708,30/ano na compra de água equivalente ao volume que deixaria de ser reaproveitado. Somado ao custo do etilenoglicol calculado anteriormente, seriam gastos no total R\$ 9.705.154,02/ano. A Figura 4.10 mostra as comparações realizadas.

Figura 4.10: Comparação entre gasto energético de separação e compra dos produtos



Fonte: Autoria própria

Diante destas considerações, seria viável economicamente realizar a separação da água e reaproveitá-la no processo, assim como separar o etilenoglicol das impurezas e aplicá-lo na produção de PET, considerando-se o gasto energético.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo do processo de reciclagem química do PET via hidrólise alcalina. Idealizando-se uma planta com capacidade para reciclar 9,5 kt/ano de PET, a simulação foi executada no software UniSim® e analisou-se criteriosamente os resultados, embora não tenha sido possível compará-los com a literatura, já que não foi encontrado um trabalho que realizasse a simulação de uma planta semelhante a apresentada. Com os dados obtidos, foi realizado o dimensionamento de tanque atmosférico, bomba, trocadores de calor, reator de despolimerização, reator de formação de TPA, filtros, coluna de destilação e vaso de *flash*. Dessa forma, obtiveram-se suas dimensões, como volume, diâmetro e altura, o gasto energético e os dados gerais dos equipamentos, como pressões e temperaturas.

A planta teve um rendimento de 95% de ácido tereftálico e de 83% de etilenoglicol. Além disso, embora seja necessária uma alta quantidade de energia nos processos de separação das correntes de água, etilenoglicol e impurezas, estes se mostraram viáveis economicamente considerando-se apenas o gasto energético.

Observou-se que a hidrólise alcalina do PET é um processo caro e ainda pouco estudado. Embora ainda não esteja totalmente inserida no mercado, há uma previsão de crescimento dessa tecnologia visto a importância da reciclagem para o gerenciamento de resíduos e as vantagens que este método apresenta frente aos demais. A reciclagem química dos resíduos de PET mostra-se como uma solução para o descarte excessivo e irregular desses materiais. Ademais, esta proposta apresenta-se como solução para a redução dos impactos ambientais da produção do PET uma vez que reduz a necessidade de obtenção de materiais primas virgens de origem fóssil.

Visando o desenvolvimento de trabalhos futuros sobre este tema, recomenda-se dar continuidade ao projeto da planta com a sua otimização para que os gastos energéticos diminuam. Além disso, seria interessante a realização da análise de viabilidade econômica, considerando os custos de CAPEX e OPEX para verificar o investimento necessário e o retorno financeiro. Pode-se adicionar uma análise de impactos ambientais considerando uma abordagem de ciclo de vida para que seja possível comparar esta solução com outras técnicas de reciclagem. Sugere-se, também, a realização de uma etapa experimental com os dados utilizados no presente trabalho para a validação da reação nas condições estipuladas e para a obtenção de dados cinéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. **Décimo Censo da Reciclagem do PET no Brasil** São Paulo, 2016.

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET. **Décimo Primeiro Censo da Reciclagem do PET no Brasil** São Paulo, 2020.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2020** São Paulo, 2020. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/panorama/>>. Acesso em: 28 jun. 2021

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL**, 2021.

ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development. **Water, Air, and Soil Pollution: Focus**, 4, p. 385–396, 2004.

AGÊNCIA DE NOTÍCIAS DA INDÚSTRIA. **Custo da energia elétrica para indústria**. 17 nov. 2021. Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/inovacao-e-tecnologia/custo-da-energia-eletrica-para-industria/>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

AGUADO, A.; MARTÍNEZ, L.; BECERRA, L.; ARIETA-ARAUNABEÑA, M.; ARNAIZ, S.; ASUETA, A; ROBERTSON, I. Chemical depolymerisation of PET complex waste: Hydrolysis vs. glycolysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, n. 2, p. 201–210, 2014.

AL-SABAGH, A. M. YEHIA, F. Z; ESHAQ, G.; RABIE, A. M; EIMETWALLY, A.E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53–64, 2016.

ANDRITZ. **HIGHLY RELIABLE PRESSURE FILTRATION THE KRAUSS-MAFFEI PRESSURE DRUM FILTER TDF**. Disponível em: <<https://www.andritz.com/resource/blob/13370/d17d357a1f525dd308dcd5c89f3c0ded/se-tdf-pressure-drum-filter-en-data.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2021.

ANTON PAAR. **Intrinsic Viscosity as Quality Control Parameter of PET**. Disponível em: <<https://www.anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/polymers-intrinsic-viscosity-measurements-for-quality-control-of-pet/>>. Acesso em: 10 out. 2021.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico n. 71, de 11 de fevereiro de 2016. Uso de PET reciclado em embalagens e outros materiais destinados ao contato com alimentos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/informes-anexos/71de2016/arquivos/397json-file-1>>. Acesso em: 26 set. 2021.

ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Plus ® Aspen Plus User Guide**, 2000.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453–1477, 2005.

BARNARD, E.; ARIAS, J. J. R. Chemolytic depolymerisation of PET: a review. **GreenChemistry**, 2021.

CARTA, D.; CAO, G.; ANGELI, C. D. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 10, n. 6, p. 390–394, 2003.

CEDAE - Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro. **ESTRUTURA TARIFÁRIA VIGENTE**. Disponível em: <www.cedae.com.br>. Acesso em: 6 jan. 2022.

CHECALC, Chemical Engineering Calculations. Disponível em: <<https://www.checalc.com/index.html>>. Acesso em: 20 nov. 2021.

CHEMICAL RECYCLING EUROPE. **10 Questions and Answers to Better Understand Chemical Recycling**. Disponível em: <<https://www.chemicalrecyclingeurope.eu/copy-of-about-chemical-recycling>>. Acesso em: 20 dez. 2021.

CHEMSRC. Disponível em: <<https://www.chemsrc.com/en/>>. Acesso em 28 ago. 2021.

CHIRAYIL, C. J.; MISHRA, R. K.; THOMAS, S. Materials Recovery, Direct Reuse and Incineration of PET Bottles. In: **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 37–60.

CRANE. **Flow of Fluids Through Valves, Fittings, and Pipe**. NY: CRANE CO., 1982.

CRIPPA, M.; MORICO, B. PET depolymerization: A novel process for plastic waste chemical recycling. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 179, p. 215–229, 2019.

CUDMORE, W. **POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SAPONIFICATION PROCESS** U.S. Pat. No. 4,578,502, 1986.

DA APARECIDA, M. A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

DAMAYANTI; WU, H. S. **Strategic possibility routes of recycled PET**. *Polymers*, 13, 1475, 2021.

DE ANDRADE, R. **Reciclagem química de PET - Processo de fusão e reticularização com glicerol**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016

DOS SANTOS, C. M. A; GONÇALVES, A. C. R.; CINTRA, A. C.; DA SILVA, L. A.; ROSSI, A.; OLIVEIRA, H. P.; ALVES, V. A. Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

ECHEMI - *E-commerce of chemical*. **Ethylene Glycol Price List in Global Market**. Disponível em: <https://www.echemi.com/pip/ethylene-glycol-eg-pid_Seven2471.html>. Acesso em: 15 dez. 2022.

EMBALAGEM MARCA. **Terphane reafirma compromisso com a circularidade das embalagens PET**. 15 jun. 2021. Disponível em: <<https://embalagemmarca.com.br/2021/06/terphane-reafirma-seu-compromisso-com-a-circularidade-das-embalagens-pet/>>. Acesso em: 15 out. 2021.

ETIA ECOTECHNOLOGIES. **SPIRAJOLE: ELECTRICALLY HEATED SCREW CONVEYOR**. Disponível em: <<https://etia-group.com/our-products/spirajoule/>>. Acesso em: 18 dez. 2021.

FARHAN, A. PET Polietileno Tereftalato: Síntese e Aplicações-Transformação de Plástico (Resina PET). **Plástico Moderno**, 2016.

FIRJAN – Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. **Mapeamento dos Fluxos de Recicláveis Pós-Consumo no Estado do Rio de Janeiro**, 2021.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. DE A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 1–10, 2002.

G1. **Dólar cai abaixo de R\$ 5,60 no último pregão de 2021, mas termina ano com alta de 7,47%**. 30 dez. 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/12/30/dolar.ghtml>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

GHASEMI, M. H.; NEEKZAD, N.; AJDARI, F. B.; KOWSARI, E.; RAMAKRISHNA, S. Mechanistic aspects of poly(ethylene terephthalate) recycling-toward enabling high quality sustainability decisions in waste management. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

GOJE, A. S.; DIWARE, V. R.; MISHRA, S. Heat transfer studies in an agitated vessel during aqueous alkaline depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) (PET) waste. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 45, n. 2, p. 231–242, 2006.

GOPALAKRISHNA, K. G.; REDDY, N. Regulations on Recycling PET Bottles. In: **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 23–35.

GR3N. **About Us**. Disponível em: <<https://gr3n-recycling.com/about.html>>. Acesso em: 8 jan. 2022.

HALL, S. **Rules of Thumb: Tanks and Vessels**, 2020. Disponível em: <<https://www.thechemicalengineer.com/features/rules-of-thumb-tanks-and-vessels/>>. Acesso em: 20 nov. 2021.

HENTOUX, M. **Análise da cadeia de valor da reciclagem de PET com ênfase no PET-PCR grau alimentício**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

HONEYWELL. UniSim® Design versão 390. Calgary, 2009.

JERMOLOVICIUS, L. A.; DE CASTRO, E. R. **Process for chemical recycling of post consumption poly(ethylene terephthalate) and equipment for chemical recycling of post consumption poly(ethylene terephthalate)**, United States, U.S. Patent No 2008/0097120 A1, 2008.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 2, p. 128–146, 2007.

KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGOUSTIS, A. P.; ACHILIAS, D. S. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 250–259, 2002.

KERN, D. Q. **PROCESS HEAT TRANSFER**. 21^a ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1983.

KONKOL, L. **Contaminant levels in recycled PET plastic**. Thesis (Doctor of Philosophy) - Environment and Biotechnology Centre, Swinburne University of Technology, Australia, 2004.

LACERDA, C. E. O. **Reciclagem química do poli(tereftalato de etileno)-PET pós-consumo via hidrólise** Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019

LAMPARTER, R. A.; BARNA, B. A.; JOHNSRUD, D. R. **PROCESS FOR RECOVERING TEREPHTHALIC ACID FROM WASTE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**. U.S. Patent No 4,542,239, 1985.

LEE, H. L.; CHIU, C. W.; LEE, T. Engineering terephthalic acid product from recycling of PET bottles waste for downstream operations. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 5, p. 100079, mar. 2021.

LEITÃO, A. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. **Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting**, v. 1, n. 2, p. 149–171, 2015.

LOOP INDUSTRIES. **LOOP Industries Investor Presentation**, 2021. Disponível em: <http://loopindustries.com/documents/Loop_Industries_Investor_Presentation_March_2021_Rev2.pdf>. Acesso em: 8 jan. 2022.

MANDAL, S.; DEY, A. PET Chemistry. In: **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–22.

MARÇON, A. **Em 2020, o PET mostrou sua força e flexibilidade-ABIPET**, 2021. Disponível em: <<https://www.plastico.com.br/em-2020-o-pet-mostrou-sua-forca-e-flexibilidade-abipet/>>. Acesso em: 10 ago. 2021.

MATTOS, Edson Ezequiel de; FALCO, Reinaldo de. **Bombas industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998. ISBN 85-7193-004-X.

MAXIQUIM. **Cálculo dos índices de reciclagem mecânica de plásticos pós-consumo no Brasil**. Disponível em: <<http://www.picplast.com.br/portal/picplast/arquivos/Indices-Reciclagem-2020-PICPlast-divulgacao-final.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

MCCABE W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT. P. **Unit Operations in Chemical Engineering**. 5^a ed. Singapura: McGraw-Hill, 1993.

NETZSCH. **Bomba Helicoidal de Cavidades Progressivas NEMO BY**, 2021. Disponível em: <<https://bombas.netzsch.com/br/produtos-acessorios/bomba-de-cavidade-progressiva-nemo/bomba-nemo-by/>>. Acesso em: 17 dez. 2021.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Chemistry WebBook**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/#Documentation>>. Acesso em: 15 nov. 2021

NORSOK STANDARD. **Process System Design**. 1 ed. Noruega, 2014.

PITAT, J.; BACAK, M. **A method of processing waste of polyethylene terephthalate by hydrolysis**. GB Patent 822 834, 1959.

POLYMER ACADEMY. Disponível em: < <https://polymeracademy.com/>>. Acesso em: 28 ago. 2021.

PORTAL DA INDÚSTRIA. **Economia circular: entenda o que é, suas características e benefícios**. Disponível em: <<https://www.portaldaindustria.com.br/industria-de-a-z/economia-circular/>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

PUBCHEM. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 28 ago 2021.

FAR, M. R. **Property Package Descriptions**, 2021. Disponível em: <http://www.razifar.com/cariboost_files/Property_20Package_20Descriptions.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2021.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M.-A. DE. Poli(Tereftalato de Etileno), PET Uma Revisão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n° 2, p. 121–132, 2009.

SATO, O.; MASUDA, Y.; HIYOSHI, N.; YAMAGUCHI, A.; SHIRAI, M. Chemical Recycling Process of Poly(Ethylene Terephthalate) in High-Temperature Liquid Water. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 43, n. 3, p. 313–317, 2010.

SHOJAEI, B.; ABTAHI, M.; NAJAFI, M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 12, p. 2912–2938, 2020.

SINHA, V.; PATEL, M. R.; PATEL, J. V. Pet waste management by chemical recycling: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 8–25, 2010.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br>>. Acesso em: 8 jan. 2022.

SULYMAN, M.; HAPONIUK, J.; FORMELA, K. Utilization of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) in Engineering Materials: A Review. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 7, n. 2, p. 100–108, 2016.

TIOSSI, F. M.; SIMON, A. T. ECONOMIA CIRCULAR: SUAS CONTRIBUIÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DA SUSTENTABILIDADE. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 11912–11927, 2021.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **CHEMICAL ENGINEERING DESIGN**. 1^a ed. Estados Unidos: Butterworth-Heinemann, 2008.

ÜGDÜLER, S.; VAN GEEM, K. M.; DENOLF, R.; ROOSEN, M.; MYS, N.; RAGAERT, K.; DE MEESTER, S. Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. **Green Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 5376–5394, 2020.

VALINSKY, J. Coca-Cola lança sua primeira garrafa feita de plástico 100% reciclado. **CNN BRASIL**, 09 fev. 2021. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/business/coca-cola-lanca-sua-primeira-garrafa-feita-de-plastico-100-reciclado/>>. Acesso em: 15 out. 2021.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis**. 3^a ed. Massachusetts: Prentice Hall, 2012.

FUNDAÇÃO HEINRICH BÖLL. **Atlas do Plástico - Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos**. Rio de Janeiro, 2020.

APÊNDICE

Constam, nesta seção, o fluxograma de processo e o balanço de massa obtidos no simulador UNISIM®, conforme descrito no Capítulo 4. A Tabela A.1 apresenta todas as correntes com suas principais propriedades e suas composições mássicas. Os itens indicados por asterisco (*) na Tabela A.1 são as variáveis independentes da simulação, ou seja, aquelas que tiveram seu valor inserido no simulador.

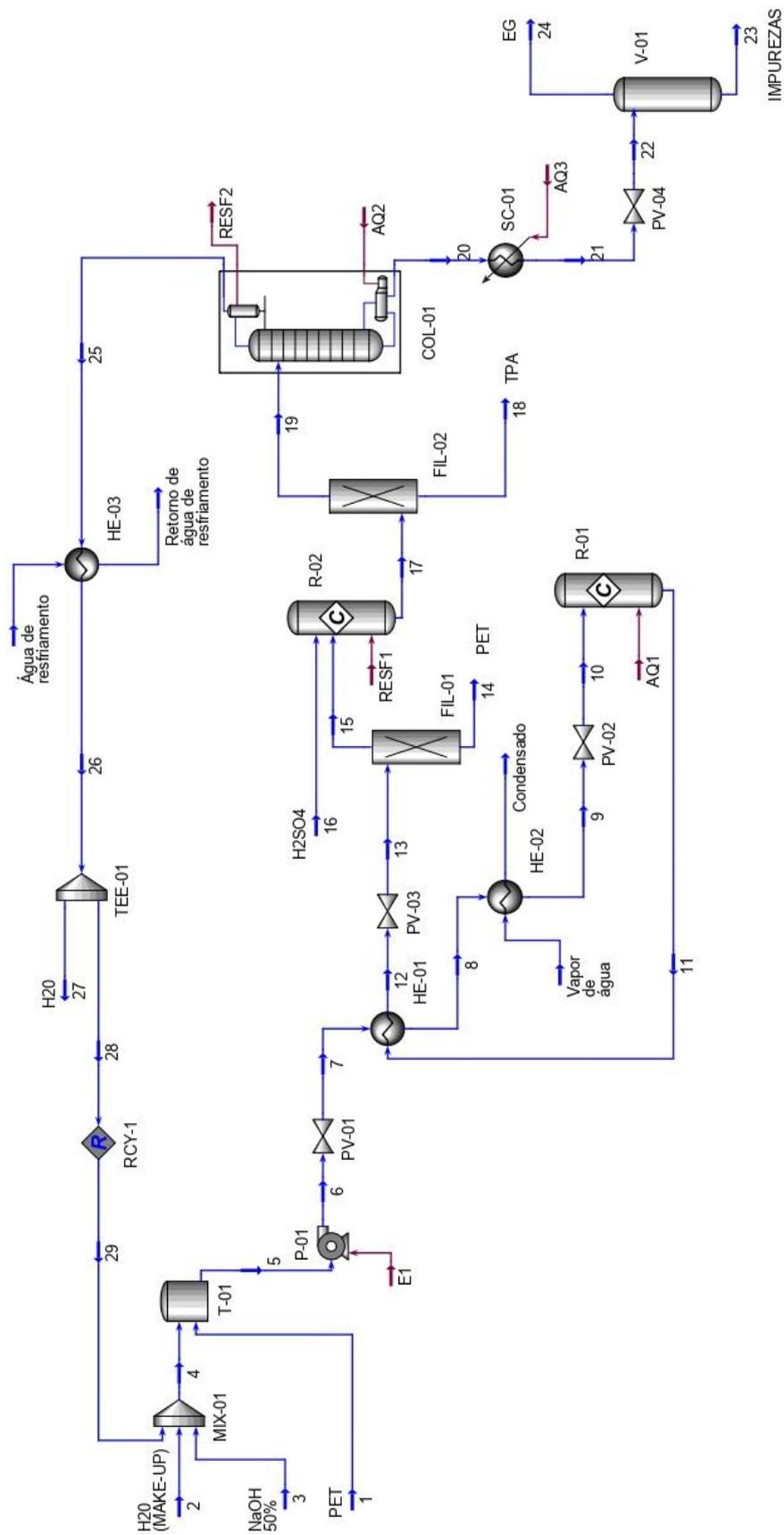


Tabela A.1 – Balanço de Massa (continuação)

	13	14	15	16	17	18
Origem	PV-03	FIL-01	FIL-01	-	R-02	FIL-02
Destino	FIL-01	-	R-02	R-02	FIL-02	-
Temperatura (°C)	78,14	78,14	78,14 *	25,00 *	80,00 *	80,00 *
Pressão (kPa)	500,0 *	101,3 *	435,0 *	500,0 *	435,0	101,3 *
Fração de Vapor	0	0	0	0	0	0
Densidade (kg/m ³)	1025	1365	1021	1856	1095	853
Viscosidade (cP)	0,67	146,0	0,66	20,03	1,02	2,88
Vazão Vol.Líq.Ideal (m ³ /h)	5,82	0,04	5,78	0,65	6,71	1,15
Vazão Mássica (kg/h)	6502	60,00	6442	1188 *	7630	985,6
Composição (Fração mássica)						
H ₂ O	0,665	0,000 *	0,671	0,020 *	0,597	0,000
NaOH	0,073	0,000 *	0,074	0,000 *	0,000	0,000
EG	0,058	0,000 *	0,058	0,000 *	0,049	0,000
H ₂ SO ₄	0,000	0,000 *	0,000	0,980 *	0,000	0,000
Na ₂ -TPA*	0,192	0,000 *	0,194	0,000 *	0,000	0,000
NA ₂ SO ₄ *	0,000	0,000 *	0,000	0,000 *	0,221	0,000
PET*	0,009	1,000 *	0,000	0,000 *	0,000	0,000
TPA	0,000	0,000 *	0,000	0,000 *	0,129	1,000
Impurezas*	0,004	0,000 *	0,004	0,000 *	0,003	0,000

Tabela A.1 – Balanço de Massa (continuação)

	19	20	21	22	23	24
Origem	FIL-02	COL-01	SC-01	PV-04	V-01	V-01
Destino	COL-01	SC-01	PV-04	V-01	-	-
Temperatura (°C)	80,00	195,0	302,2	290,0 *	290,0	290,0
Pressão (kPa)	310,0 *	300,0	300,0	101,3 *	101,3	101,3
Fração de Vapor	0	0	0,346	0,398	0	1
Densidade (kg/m ³)	1159	1919	18,13	5,471	2474	0,993
Viscosidade (cP)	0,96	78,3	---	---	1539	0,01
Vazão Vol.Líq.Ideal (m ³ /h)	5,56	1,04	1,04	1,04	0,69	0,35
Vazão Mássica (kg/h)	6644	2135	2135	2135	1748	386,8
Composição (Fração mássica)						
H ₂ O	0,686	0,028	0,028	0,028	0,001	0,150
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EG	0,057	0,171	0,171	0,171	0,026	0,830
H ₂ SO ₄	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na ₂ -TPA*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NA ₂ SO ₄ *	0,254	0,790	0,790	0,790	0,964	0,000
PET*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TPA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Impurezas*	0,004	0,011	0,011	0,011	0,009	0,020

Tabela A.1 – Balanço de Massa (continuação)

	25	26	27	28	29
Origem	COL-01	HE-03	TEE-01	TEE-01	RCY-1
Destino	HE-03	TEE-01	-	RCY-1	MIX-01
Temperatura (°C)	120,3	70,06	70,06	70,06	70,05 *
Pressão (kPa)	200,0	131,1	131,1	131,1	131,1 *
Fração de Vapor	1	0	0	0	0
Densidade (kg/m ³)	1,103	972,7	972,7	972,7	972,7
Viscosidade (cP)	0,01	0,40	0,40	0,40	0,40
Vazão Vol.Líq.Ideal (m ³ /h)	4,52	4,52	1,18	3,34	3,34
Vazão Mássica (kg/h)	4509	4509	1172	3337	3337
Composição (Fração mássica)					
H ₂ O	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998 *
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
EG	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002 *
H ₂ SO ₄	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
Na ₂ -TPA*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
NA ₂ SO ₄ *	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
PET*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
TPA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *
Impurezas*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000 *

Tabela A.1 – Balanço de Massa (continuação)

	Vap. de água	Condensado	Água de resfr.	Ret. de água.
Origem	-	HE-02	-	HE-03
Destino	HE-02	-	HE-03	-
Temperatura (°C)	201,4	199,3	25,00 *	60,00 *
Pressão (kPa)	1601 *	1532	300,0 *	231,1
Fração de Vapor	1 *	0 *	0	0
Densidade (kg/m ³)	7,311	854,6	1007	980,5
Viscosidade (cP)	0,02	0,13	0,89	0,46
Vazão Vol.Líq.Ideal (m ³ /h)	0,34	0,34	73,65	73,65
Vazão Mássica (kg/h)	343,5	343,5	73500	73500
Composição (Fração mássica)				
H ₂ O	1,000 *	1,000	1,000 *	1,000
NaOH	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
EG	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
H ₂ SO ₄	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
Na ₂ -TPA*	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
NA ₂ SO ₄ *	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
PET*	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000
TPA	0,000 *	0,000	0,000 *	0,000