



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 102014003709-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** BR 102014003709-8

**(22) Data do Depósito:** 18/02/2014

**(43) Data da Publicação Nacional:** 01/12/2015

**(51) Classificação Internacional:** C07C 51/09.

**(52) Classificação CPC:** C07C 51/09; C07C 2531/22.

**(54) Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA HIDRÓLISE BÁSICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PET CATALISADA POR BROMETO DE N-HEXADECIL-N,N-DIMETIL-N-ETILAMÔNIO

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, Instituição de Ensino e Pesquisa. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO , 280, 2ºANDAR, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010-200

**(72) Inventor:** MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA; AGNE ROANI DE CARVALHO; ANGELO ROBERTO DOS SANTOS OLIVEIRA.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 18/02/2014, observadas as condições legais

**Expedida em:** 22/12/2020

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA HIDRÓLISE  
BÁSICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET CATALISADA POR  
BROMETO DE N-HEXADECIL-N,N-DIMETIL-N-ETILAMÔNIO**

**Campo da Invenção**

[001]. A presente invenção refere-se ao processo de produção de ácido tereftálico a partir da reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) - PET. Mais particularmente a invenção refere-se ao processo de síntese de ácido tereftálico por hidrólise básica de PET. Mais especificamente a invenção se refere à síntese de ácido tereftálico a partir da hidrólise básica de PET através da catálise por transferência de fase utilizando brometo de N-hexadecil-N,N-dimetil-N-etilamônio.

**Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica**

[002]. Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo. De acordo com o último censo, divulgado em 2013, pela ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET) a produção de PET no Brasil foi de 562 mil toneladas/ano em 2012. O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção.

[003]. Os polímeros em geral, como é o caso do PET, apresentam grande variedade de aplicações. Quando o artefato possui curta vida útil, como é o caso das embalagens, uma fração substancial dos resíduos sólidos corresponde a esse tipo de material. Aliado a isso, sua alta resistência aos agentes atmosféricos e biológicos acarreta em um tempo de degradação relativamente longo, fazendo com que sejam considerados grandes vilões ambientais. A reciclagem sistemática de

materiais poliméricos pós-consumo tem sido uma opção para a solução deste problema.

[004]. A reciclagem de polímeros, incluindo o PET, pode ser realizada de diversas maneiras. Um dos métodos aceitáveis, de acordo com os princípios do desenvolvimento sustentável, é a reciclagem química, desde que esta leve à formação das matérias-primas (monômeros) de que o polímero é feito. No Brasil, o principal método praticado é o da reciclagem mecânica.

[005]. Na reciclagem química do PET, ocorre a despolimerização total ou parcial do mesmo, dependendo do método e da utilização futura, e pode ser realizada de acordo com os seguintes processos, encontrados na literatura: (i) glicólise, (ii) metanólise, (iii) hidrólise e (iv) aminólise. Os principais processos de despolimerização que atingiram maturidade comercial até agora são glicólise e metanólise [Awaja et al., 2005; Kosmidis et al., 2001; Achilias et al., 2004].

[006]. No entanto, atualmente há um interesse crescente na hidrólise, pois este é o único método que gera, em apenas uma etapa de reação, o ácido tereftálico e etileno glicol, monômeros dos quais o PET é produzido. Isto está associado com a tendência das novas plantas de produção de PET em produzi-lo diretamente a partir de ácido tereftálico e etileno glicol, substituindo assim o tereftalato de dimetila, o monômero tradicional do processo tecnológico [Kosmidis et al., 2001; Mancini et al., 2002; Achilias et al., 2004].

### **Descrição de Abordagem do Problema Técnico**

[007]. O Poli(tereftalato de etileno) – PET – é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo. No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%), destacando-se a indústria de bebidas

carbonatadas [Vanini et al., 2013]. O grande aumento da produção e de utilização do PET trouxe um grande problema ambiental associado ao descarte inadequado das embalagens utilizadas. A reciclagem de PET, principalmente de embalagens, iniciou-se devido a pressões ambientalistas quanto ao gerenciamento de resíduos sólidos e pode ser classificada em quatro categorias: primária (reciclagem mecânica: polímeros pré-consumo), reciclagem secundária (mecânica: polímeros pós-consumo), reciclagem terciária (química) e reciclagem quaternária (energética) [Romão et al., 2009; Kosmidis et al., 2001].

[008]. Estudos relacionados à reciclagem química de PET, em geral, enfocam a transformação do PET em outros materiais poliméricos, acompanhada da avaliação da composição e das suas propriedades, porém não são encontrados métodos utilizando catalisadores de transferência de fase aplicados à transformação de PET em ácido tereftálico.

[009]. Processos diferenciados para a reciclagem química de PET são estudados, abrangendo métodos específicos, como acetólise [US6545061 (B1)], saponificação [KR20060127925 (A)] ou hidrólise em vários estágios [WO2006039872 (A1)].

[010]. A reciclagem mecânica de PET envolve etapas de descontaminação, lavagem, secagem, moagem e fusão. Entretanto, a totalidade do resíduo não pode ser reciclada mecanicamente, pois impurezas como corantes e metais interferem no reprocessamento.

[011]. Outra limitação à reciclagem mecânica é a de que materiais recuperados por este método não podem ser usados na maioria das embalagens de alimentos visto que as temperaturas envolvidas no processo não são suficientemente altas para garantir a esterilização do material [Awaja et al., 2005].

[012]. A reciclagem terciária ou química é uma alternativa para o fortalecimento do cenário mundial de reciclagem, uma vez que a resina de PET virgem e outros produtos petroquímicos podem ser obtidos a partir de uma matéria-prima "verde", ou seja, monômeros e/ou oligômeros recuperados e purificados via reação de despolimerização química. Logo, a necessidade da utilização de recursos não renováveis, neste caso o petróleo, pode ser reduzida [Romão et al., 2009].

[013]. A reciclagem química do PET tem sido bastante estudada nas últimas duas décadas, e possui a vantagem de produzir polímeros que podem ser utilizados na confecção de embalagens, sem a restrição do risco de contaminação biológica e, diminui sensivelmente o uso de matérias-primas provenientes do petróleo [Awaja et al., 2005].

[014]. A hidrólise de PET vem sendo estudada desde o final dos anos 50 em virtude de sua importância enquanto processo degradativo e pode ser realizada como: (a) hidrólise alcalina, (b) hidrólise ácida e (c) hidrólise neutra [Achilias et al., 2004].

[015]. Na reação de despolimerização química do PET, alguns trabalhos são reportados usando catalisadores para aumentar o rendimento da reação. Em 2007, Atta usando dietanolamina e acetato de manganês como catalisador a 170-210 °C em atmosfera de nitrogênio, produziu oligômeros com massa molar numérica média variando de 900 a 9.000 g.mol<sup>-1</sup> durante um período de 3-4 h de reação. Resultados similares também foram obtidos por Viana et al. usando etileno glicol (EG) e acetato de zinco como catalisador. Para reduzir o tempo reacional (≈1h), Tawfik e Eskander usaram como catalisador o óxido de dibutilestanho em lugar de acetato de manganês. O principal produto reacional obtido foi o oligômero bis(2-hidroxietileno)tereftalamida. Em todos os casos, condições severas de temperatura (>170 °C) e catalisadores à base de compostos inorgânicos

foram usados na despolimerização química do PET [Atta et al., 2007; Liu et al., 2009; Tawfik e Eskander, 2010; Viana et al., 2011].

[016]. Em 2009, visando a substituição da hidrólise alcalina e ácida e do uso de catalisadores inorgânicos, Liu et al. usaram líquidos iônicos como solvente e catalisador na hidrólise do PET. O rendimento na produção do monômero ácido tereftálico foi de 88%. Entretanto, o tempo e a temperatura reacional continuaram semelhantes aos processos anteriores (4,5 h e 170 °C, respectivamente) [Liu et al., 2009].

[017]. Nas últimas décadas, o uso de tensoativos (ou surfactantes) teve um aumento significativo em praticamente todos os campos da Química. Eles são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou modificar a velocidade da reação [Maniasso, 2001; Pelizzetti et al., 1985].

[018]. Acredita-se que a utilização de moléculas tensoativas em reações interfaciais e superficiais representa uma boa alternativa para os processos de despolimerização química do PET podendo otimizar o tempo e a temperatura reacional. Nessa vertente, Di Souza, Torres e Filho analisaram o efeito de dois tensoativos (dodecil-sulfato de sódio, DDS, e oleato de polioxietilensorbitano, Tween) na despolimerização química do PET em meio alcalino. Um rendimento de  $\approx 100\%$  no processo de despolimerização é obtido após 6 h de reação em solução de hidróxido de sódio, 7,5 mol L<sup>-1</sup> a 100 °C e 1 atm. Apesar da menor temperatura reacional, o processo de purificação e recuperação do ácido tereftálico (a partir de uma solução de ácido sulfúrico) pode favorecer a migração de tensoativos aniônicos como foi mostrado por medidas de DSC, que comprovaram a presença de DDS como impureza no ácido tereftálico recuperado. Uma alternativa seria o uso

de tensoativos catiônicos [Di Souza et al., 2008; Spaseska e Civkaroska, 2010].

[019]. Spaseska e Civkaroska analisaram o uso do tensoativo catiônico brometo de trioctilmetilamônio, TOMAB, na despolimerização alcalina do PET a 80 120 °C. Um rendimento na produção do ácido tereftálico maior que 80% foi obtido, em um período de tempo reacional de 3 h [Spaseska e Civkaroska, 2010].

[020]. Sendo assim, neste trabalho é apresentada uma nova metodologia de reciclagem química do PET em meio alcalino usando o tensoativos catiônicos brometo de N-hexadecil-N,N-dimetil-N-etilamônio, de menor custo, para a obtenção do ácido tereftálico de forma rápida e eficiente, reduzindo assim, o custo total do processo.

### **Objetivos da Invenção**

[021]. A requerente descobriu que a reciclagem química através da hidrólise básica é eficiente na despolimerização de PET e na formação de ácido tereftálico com pureza acima de 98% e em rendimentos superiores a 90%. Além disso, a utilização de tensoativos catiônicos brometo de N-hexadecil-N,N-dimetil-N-etilamônio, catalisadores de transferência de fase da classe dos sais de amônio quaternário, proporcionou a realização desta reação em condições mais brandas e em menores tempos de reação. [010]. A presente invenção também apresenta como objetivo proporcionar um produto cosmético que, dada a sua composição, ofereça nutrição, proteção e reparação aos fios, danificados ou não, restaurando o crescimento capilar e prevenindo a queda.

[022]. Dessa forma, o método desenvolvido minimiza o impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado de garrafas PET, além de

produzir matérias-primas que podem ser utilizadas na síntese de outros produtos químicos em substituição àqueles obtidos a partir do petróleo.

### **Breve descrição das Figuras**

[023]. A Figura 1 mostra a reação de despolimerização de PET por hidrólise básica.

[024]. A Figura 2 mostra o espectro na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do ácido tereftálico produzido por uma das reações de hidrólise básica do PET, como exemplo. Foram obtidos produtos com rendimentos em torno de 90% e elevada pureza, acima de 98%, que foram caracterizados por FTIR e por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ).

[025]. Os espectros de FTIR indicaram a eficiência da reação, se comparados com os espectros da literatura. A formação do ácido tereftálico pode ser confirmada pela análise destes espectros, em que se destacam as seguintes bandas: região entre 2200-3400  $\text{cm}^{-1}$  característica de vibrações de deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos; em 1680  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de deformação axial de C=O de ácidos carboxílicos; em 1430  $\text{cm}^{-1}$  referente vibrações de deformação angular de O-H de ácidos carboxílicos; em 1290  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de deformação angular de C-O de ácidos carboxílicos; em 1510  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de deformação axial de C=C de anel aromático e em 730  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibrações de deformação angular fora do plano de C-H de anel aromático.

[026]. A Figura 3 mostra a molécula de ácido tereftálico com os átomos de carbono numerados.

[027]. A Figura 4 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido tereftálico produzido por hidrólise básica do PET, realizado em DMSO- $d_6$  (200 MHz). Através deste espectro observa-se o sinal do solvente em 2,51 ppm e pode-se identificar a formação do ácido tereftálico pelo sinal intenso em 8,08 ppm, singlete referente aos quatro hidrogênios aromáticos ligados aos carbonos equivalentes C3, numerados na molécula da Figura 3. A molécula de ácido tereftálico pode ser precisamente elucidada através da análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , na Figura 5.

[028]. A Figura 5 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ácido tereftálico produzido por hidrólise básica do PET, realizado em DMSO- $d_6$  (50 MHz). A presença de ácido tereftálico puro é evidenciada pela identificação dos três sinais no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ : sinal mais deslocado em 166,8 ppm referente às duas carbonilas equivalentes C1, sinal em 134,5 ppm referente aos dois carbonos aromáticos equivalentes C2 e o sinal mais intenso em 129,5 ppm referente aos quatro carbonos aromáticos equivalentes C3.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

[011]. A presente invenção refere-se à produção de ácido tereftálico a partir da reciclagem química de PET por hidrólise básica, utilizando os catalisadores de transferência de fase brometo de N-hexadecil-N,N-dimetil-N-etilamônio. Este processo envolve a reação de PET, incluindo PET pós-consumo, previamente tratado e moído, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5%, na presença de catalisador da classe dos sais de amônio quaternários, brometo de N-hexadecil-N,N-dimetil-N-etilamônio. Esta reação ocorre na faixa de temperatura de 20 a 180°C, sendo preferível uma faixa de 40 a 150°C, sendo mais preferível ainda entre 60 e 120°C. A faixa de tempo de

despolimerização do PET deve variar entre 150 e 450 minutos, sendo preferível uma faixa entre 180 e 400 minutos, sendo mais preferível ainda entre 200 e 350 minutos. Decorrido este tempo, o meio reacional foi neutralizado até pH 7 e filtrado. O produto deve ser isolado por precipitação do filtrado por adição de ácido sulfúrico concentrado até pH 3. O sólido resultante deve ser filtrado e seco em estufa à vácuo em uma temperatura menor que 70°C.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA HIDRÓLISE BÁSICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET, **caracterizado pelo** ácido tereftálico ser formado a partir da hidrólise básica de PET através da utilização de catalisadores da classe dos sais de amônio quaternários BROMETO DE N-HEXADECIL-N,N-DIMETIL-N-ETILAMÔNIO.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA HIDRÓLISE BÁSICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** ácido tereftálico ser formado na faixa de temperatura entre 20 e 180°C.

3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA HIDRÓLISE BÁSICA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** ácido tereftálico ser formado na faixa de tempo entre 150 e 450 minutos.

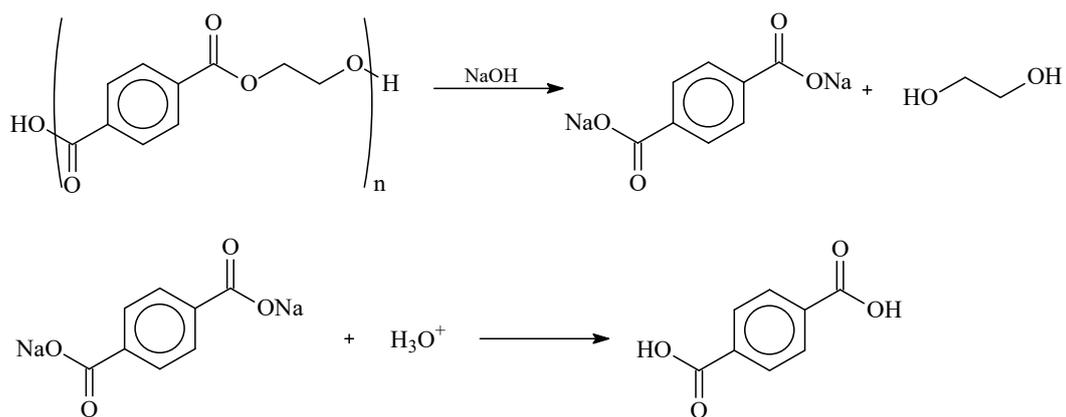
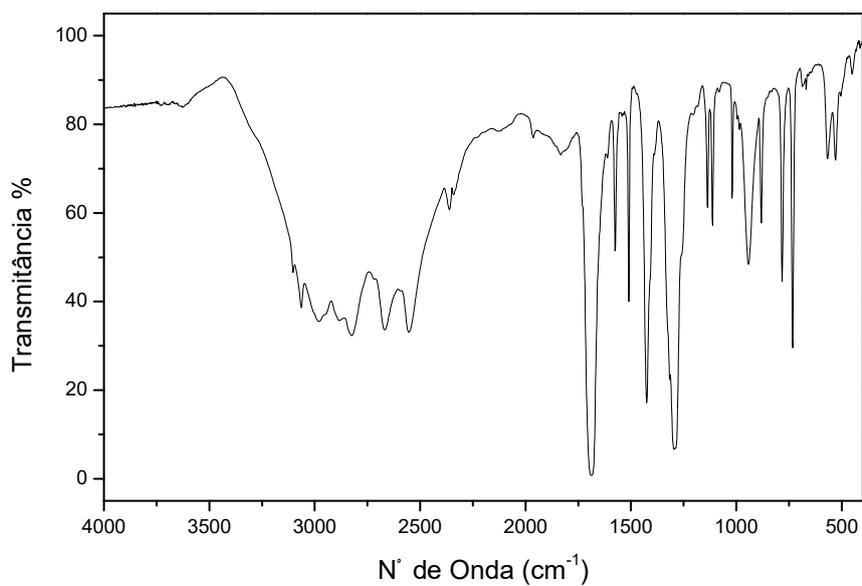


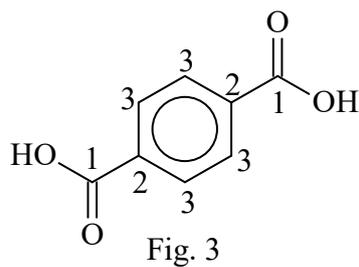
Fig. 1



5

Fig.2

10



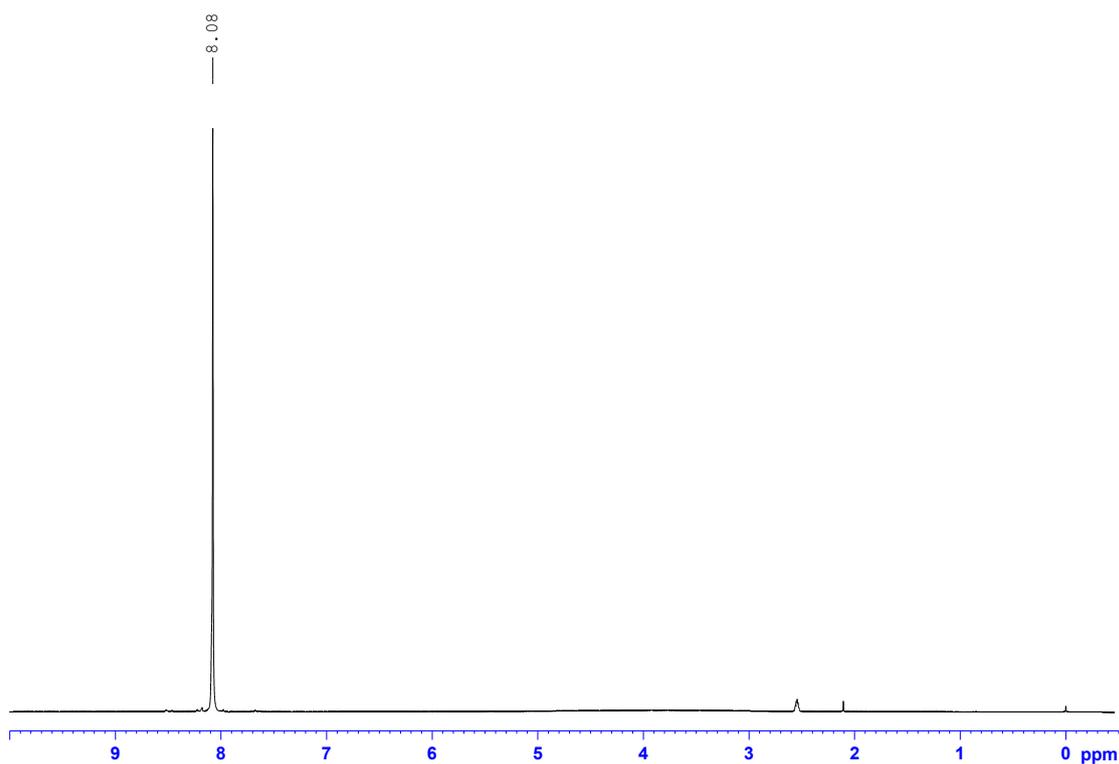


Fig. 4

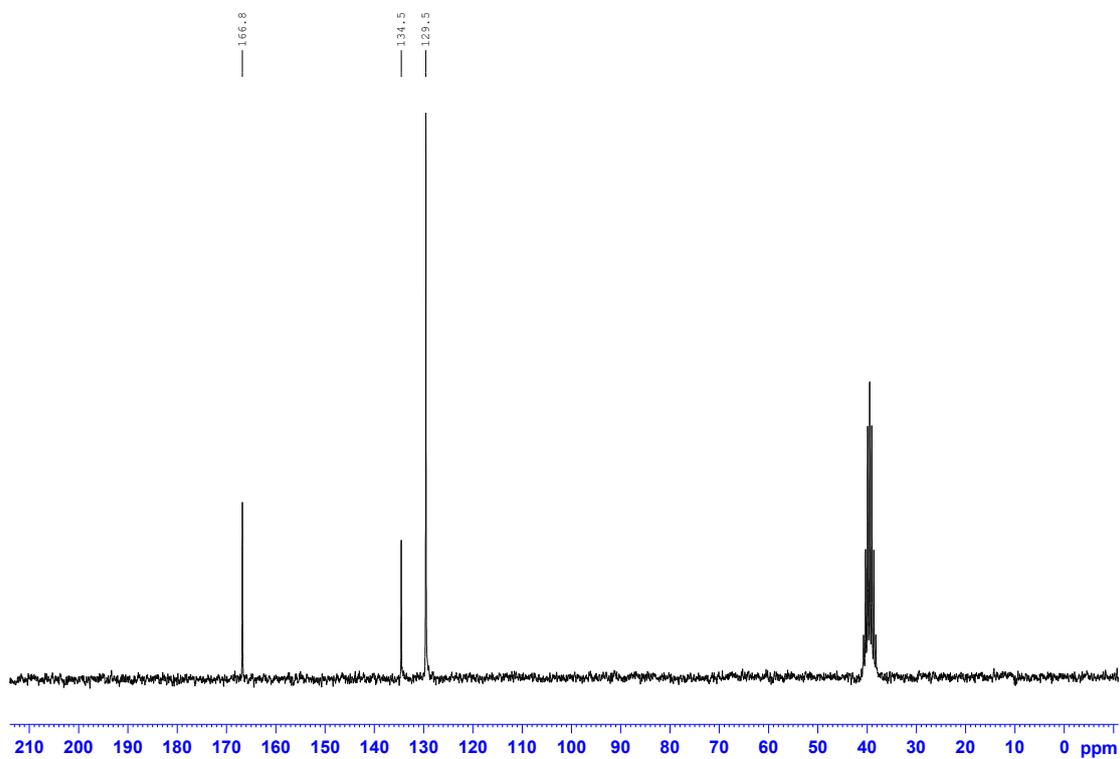


Fig. 5

5