

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
19 de Março de 2020 (19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2020/051665 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:

C08K3/22 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01) C08G 63/83 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:

PCT/BR20 19/050392

(22) Data do Depósito Internacional:

12 de Setembro de 2019 (12.09.2019)

(25) Língua de Depósito Internacional:

Português

(26) Língua de Publicação:

Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:

PI 102018068454-0

12 de Setembro de 2018 (12.09.2018) BR

(71) Requerentes: PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, RJ, 20031-912 Rio de Janeiro (BR). UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ [BR/BR]; Avenida Pedro Calmon, 550, Cidade Universitária, Ilha do Fundão. RJ, 21941-901 Rio de Janeiro (BR). UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE [BR/BR]; Av. Professor Moraes Rego, 1235 -Cidade Universitária. PE, 50670-901 Recife (BR).

(72) Inventores: DE OLIVEIRA DA SILVA, Wellington; Rua Iracema Alves de Moura 135 Apto. 101 - Austin. RJ, 26087-070 Nova Iguaçu (BR). HALLEN LIMA, Stevie; R. Muniz de Aragão, 360 - Bloco 1 - ILHA DO GOVERNADOR. RJ, 21941-594 Rio de Janeiro (BR). LOPES DIAS, Marcos; Av. Horácio Macedo, 2030 - Ilha do Fundão. RJ, 21498-590 Rio de Janeiro (BR). SIRELLE, Lys; Rua Ba-

(54) Title: CATALYSTS AND METHOD FOR PRODUCING RECYCLED POLYESTER

(54) Título: CATALISADORES E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIÉSTER RECICLADO

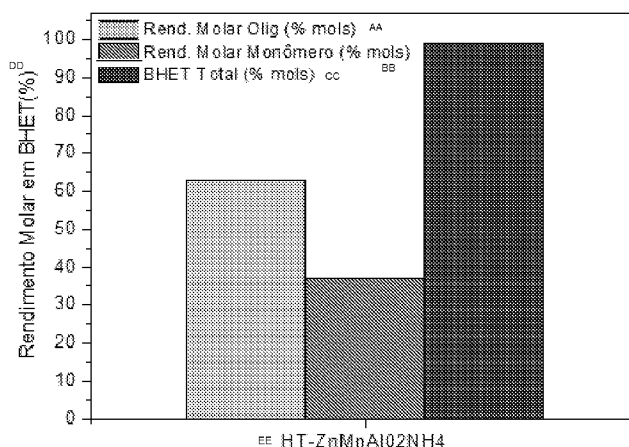


Figura 9

AA Olig. molar yield (% mols)
BB Monomer molar yield (% mols)
CC Total BHET (% mols)
DD Molar yield in BHET (%)
EE HT-ZnMnAlO₂NH₄

(57) Abstract: The invention relates to the production of heterogeneous catalysts of mixed oxides based on niobium and mixed oxides of zinc, manganese, nickel, cobalt and/or aluminum, from hydrotalcites (HTs), as the precursor phase of heterogeneous catalysts, and to the application thereof in the Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) for the production of metal-free bis(hydroxy)ethylene (BHET) monomers and oligomers with a process performance similar to that of the System in homogeneous catalysis.

(57) Resumo: A presente invenção descreve o preparo de catalisadores heterogêneos de óxidos mistos à base de nióbio e de óxidos mistos de zinco, manganês, níquel, cobalto e/ou alumínio, provenientes de hidrotalcitas (HTs) como fase precursora de catalisadores heterogêneos, e sua aplicação na reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) (PET) para a produção de monômeros e oligômeros

(Continua na página seguinte)

baçu, 271/106 - Ilha do Governador. RJ, 2193 1-230 Rio de Janeiro (BR). **DE ANDRADE PACHECO FILHO, Jose Geraldo**; Av. Prof. Artur de Sá, S/N - Cidade Universitária. RJ, 50740-521 Rio de Janeiro (BR). **NASCIMENTO DE ANDRADE, Jacicleide**; R. Muniz de Aragão, 360 - Bloco 1 - ILHA DO GOVERNADOR. RJ, 21941-594 Rio de Janeiro (BR). **DO NASCIMENTO JÚNIOR, Hezrom Saulo**; Av. Prof. Artur de Sá, S/N - Cidade Universitária. RJ, 50740-521 Rio de Janeiro (BR). **BASTOS LOPES, Daniela Emilia**; Av. Henrique Valadares, 28, Torre A - 9º andar - Centro. RJ, 2023 1-030 Rio de Janeiro (BR). **CIPRIANO DE ARCANJO, Ana Paula**; Av. Prof. Artur de Sá, S/N - Cidade Universitária. RJ, 50740-521 Rio de Janeiro (BR). **MACHADO DE CASTRO, Aline**; Av. Horácio Macedo, 950 - Cidade Universitária. RJ, 50740-521 Rio de Janeiro (BR).

(74) **Mandatário: RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos et al.**; Praça Floriano, 19, 28º andar, Centro, 2003 1-050 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17:

- relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(H))
- relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))

Publicado:

- com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))
- antes da expiração do prazo para modificar as reivindicações e a republicar na eventualidade de recepção de tais modificações (Regra 48.2(h))
- em preto e branco; o pedido internacional tal como depositado contém cores ou níveis de cinza e pode ser baixado do PATENTSCOPE

“CATALISADORES E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIÉSTER RECICLADO.”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção está relacionada à produção de poliéster reciclado com catalisadores heterogêneos. Mais especificamente, a presente invenção está relacionada ao preparo de catalisadores heterogêneos de óxidos mistos à base de nióbio e de óxidos mistos de zinco, manganês, níquel, cobalto e/ou alumínio, provenientes de hidrotalcitas (HTs) como fase precursora de catalisadores heterogêneos, e sua aplicação na reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) (PET) para a produção de monômeros e oligômeros de bis(hidroxi)etileno (BHET) isento de metais e com desempenho de processo semelhante ao de sistema em catálise homogênea.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um produto amplamente empregado na indústria na fabricação de garrafas e fibras de alta resistência. Em consequência desta demanda, a geração de PET pós-consumo tem aumentado em ritmo vertiginoso na atualidade e em todo o mundo, especialmente devido ao aumento da demanda por embalagens de PET.

[003] Por outro lado, a indústria de petróleo utiliza esse material em larga escala em cabos de grandes diâmetros feitos com fibras de PET, os quais são colocados fora de uso após alguns anos de serviço, gerando, assim, grande passivo ambiental.

[004] Entre os métodos existentes para a reciclagem do PET, a reciclagem química é vantajosa, pois leva à formação das matérias-primas utilizadas para a fabricação do PET, estando de acordo com os princípios de desenvolvimento sustentável. Os catalisadores

tradicionalmente usados para a reciclagem química de PET são à base de acetatos de metais (Zn^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2}), sendo o acetato de zinco aquele que apresenta maior atividade na despolimerização de PET. Todavia, o uso de acetato de zinco nesta reação traz como inconveniente o tempo de reação necessário para despolimerização deste poliéster em seus monômeros e oligômeros, o qual pode ser superior a 8 h de reação. No entanto, esse tempo pode ser reduzido mantendo o PET pós-consumo em contato com o etileno glicol previamente antes da reação de glicólise.

[005] Embora os catalisadores homogêneos à base de acetato de zinco levem a uma conversão completa de PET em BHET em cerca de 60 minutos de reação, há um grande inconveniente na separação deste catalisador do produto final, devido à sua solubilidade em etileno glicol, o que requer processos adicionais de separação. Ademais, tais catalisadores homogêneos são de difícil reciclagem e não podem ser reutilizados em um novo processo, podendo também afetar a pureza dos produtos gerados.

[006] Neste contexto, a catálise heterogênea figura como alternativa aos catalisadores existentes no estado da técnica, uma vez que o processo de separação entre catalisador e produto se torna de fácil execução quando comparado ao sistema homogêneo. Além disso, o catalisador heterogêneo pode ser facilmente regenerado e reinserido posteriormente na planta em um novo processo de glicólise de PET. Ainda, o BHET obtido da reciclagem química com catalisadores homogêneos pode conter metais em concentrações incompatíveis com o uso do PET na indústria de alimentos.

[007] Portanto, o desenvolvimento de um processo de reciclagem química de PET, bem como de catalisadores heterogêneos adequados para esta reação, com desempenho de

processo semelhante ao de sistema em catálise homogênea, se mostra fundamental para a produção de BHET.

[008] Neste sentido, o documento CHEN F., *et al.*, *Calcined Zn/Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, 131, 41053. doi: 10.1002/app.41053, descreve a glicólise de PET utilizando catalisadores de óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas à base de Zn/Al. Os catalisadores propostos por este documento apresentam a desvantagem de necessitarem de elevado pH na síntese, bem como de aquecimento para o envelhecimento do material preparado e de elevada temperatura de calcinação. Além disso, os melhores catalisadores obtidos neste estudo apresentam baixa área específica, e não alcançam 100% de conversão de PET, o que pode ter sido influenciado pela utilização de reagentes precipitantes contendo sódio em sua composição. Foram testados, ainda, catalisadores do tipo óxido misto de Ni/Al, os quais apresentaram baixa conversão de PET (15,7%), o que inviabiliza sua utilização na reação de glicólise.

[009] Por sua vez, o documento PRADO, R.M.K., *et al.*, "Short-time glycolysis of post-consumer PET catalyzed by different metal complexes", *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, Vol. 24, No. 3, **2008**, pp. 183-198, aborda acetatos e acetilacetonatos metálicos como catalisadores de glicólise de PET. Os catalisadores deste estudo são solúveis no meio de glicólise, o que permite maior contato com os reagentes e, portanto, facilita a conversão. Contudo, sua remoção do meio reacional prejudica a pureza do produto formado e, ainda, o catalisador não pode ser reutilizado no processo.

[0010] Já o documento MARIANO, R.G.B., *et al.*, "Avaliação do

Potencial de Catalisadores à Base de Nióbio em Reações de Glicólise do PET-Poli(Tereftalato de Etileno)", *XXVI Jornada de Iniciação Científica, Artística e Cultural*, Apresentação Oral (Livro de Resumos, p.1 64) relata o uso de fosfato de nióbio como catalisador de glicólise, aplicado à glicólise de propileno glicol. Apesar de se tratar de um catalisador sólido, este não origina BHET. Além disso, não há indícios sobre a atividade do fosfato de nióbio como catalisador de glicólise com etileno glicol para obtenção de BHET.

[001 1] Sendo assim, não há relatos no estado da técnica que antecipem catalisadores heterogêneos de óxidos mistos à base de nióbio e de óxidos mistos de zinco, manganês, níquel, cobalto e/ou alumínio, provenientes de hidrotalcitas (HTs) como fase precursora de catalisadores heterogêneos, e nem um processo de reciclagem química de PET que utilize tais catalisadores para a produção de monômeros e oligômeros de BHET isentos de metais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] A presente invenção está relacionada a catalisadores heterogêneos de óxidos mistos e sua aplicação na reciclagem química de PET para a produção de monômeros e oligômeros de BHET.

[0013] Um primeiro objetivo da presente invenção é preparar catalisadores óxidos mistos à base de nióbio e de hidrotalcitas como fase precursora de catalisadores heterogêneos para a reciclagem química de PET, por glicólise, com desempenho semelhante ao de sistema homogêneo e visando a obtenção de monômeros e oligômeros de BHET isentos de metais.

[0014] Um segundo objetivo da presente invenção é realizar um processo de produção de monômeros e oligômeros de BHET isentos de metais a partir de reciclagem química de PET, em condições reacionais relativamente brandas, com atividade catalítica elevada,

reutilizando o catalisador no processo de glicólise, minimizando assim os custos processuais, além de gerar valor a partir de resíduos de PET com uma rota alternativa para o destino adequado deste material após sua vida útil.

[0015] De forma a alcançar os objetivos acima descritos, a presente invenção propõe o preparo de catalisadores heterogêneos de óxidos mistos à base de nióbio e catalisadores à base de hidrotalcitas de óxidos mistos de zinco, manganês, níquel, cobalto e/ou alumínio, na tentativa de se conseguir elevada atividade catalítica, menor concentração de catalisador possível e reutilização do catalisador empregado no processo.

[0016] Os catalisadores assim obtidos não teriam nenhuma interferência sobre processos de polimerização posteriores que utilizem BHET como monômero, apresentando, como vantagens adicionais, fácil separação e reutilização dos catalisadores no mesmo processo.

[0017] Tal processo viabilizaria a separação e reutilização do catalisador no processo, bem como reduziria a demanda por p-xileno e ácido tereftálico purificado (PTA), reduzindo assim o custo processual e contribuindo para a redução na emissão de dióxido de carbono fóssil e no consumo de energia, em virtude de um menor número de processos para produção do PET.

[0018] Por essa razão, novos métodos para reciclagem química de PET para geração de seu monômero, o tereftalato de bis(hidroxi)etileno (BHET), ensejariam em inovações de interesse tecnológico, sob o ponto de vista ambiental e estratégico para a indústria de polímeros. Como efeito desta rota de reciclagem química na indústria de fabricação de PET cita-se

- (i) a produção do PET reciclado com características do

PET virgem para viabilizar sua aplicação na produção de fibras industriais especiais, sem o risco de obter uma fibra com resistência diminuída;

- (ii) obtenção de um PET reciclado com pureza equivalente ao PET virgem para uso na indústria de alimentos;
- (iii) promoção da economia de processos, uma vez que o principal insumo para a produção de PET é o BHET proveniente da glicólise do PET pós-consumo, o que acarretaria em uma redução na demanda por derivados de petróleo para produzir o para-xileno e o ácido tereftálico purificado (PTA);
- (iv) contribuição com a redução na emissão de dióxido de carbono fóssil e redução no consumo de energia, em virtude de um menor número de processos para produção do PET.

[0019] Logo, a presente invenção pode proporcionar uma economia significativa na indústria, e adicionalmente, agregar maior valor ao PET residual pós-consumo, que antes poderia ter como destino a reciclagem mecânica, incineração ou estocagem em aterros.

[0020] Esses objetivos e demais vantagens da presente invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição que se segue e dos desenhos anexos.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0021] A descrição detalhada apresentada adiante faz referência às figuras anexas, nas quais:

[0022] A Figura 1 representa os resultados de conversão de PET em BHET com catalisador óxido ZnAl.

[0023] A Figura 2 representa o rendimento molar de BHET obtido a partir da despolimerização de PET com catalisador óxido ZnAl.

[0024] A Figura 3 representa a Conversão de PET em BHET com catalisador óxido ZnMnAl.

[0025] A Figura 4 representa o rendimento molar de BHET obtido a partir da despolimerização de PET com catalisador óxido ZnMnAl.

[0026] A Figura 5 representa as conversões de PET dos catalisadores óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas de Ni, Al e Mn.

[0027] A Figura 6 representa os resultados de conversões de PET e rendimento molar (oligômero, monômero e BHET total), em função da concentração do catalisador em relação à massa de PET.

[0028] A Figura 7 representa os resultados de conversões de PET e rendimento molar (%) dos produtos, para 1% de catalisador óxido NiMnAl :2Al_{0,2}NH₄ em relação à massa de PET.

[0029] A Figura 8 representa a conversão de cabos de poliéster em BHET com catalisador óxido ZnMnAl ("Re" = repetição do experimento).

[0030] A Figura 9 representa o rendimento molar dos produtos provenientes da despolimerização de cabos de poliéster, obtidos com o catalisador óxido ZnMnAl.

[0031] A Figura 10 representa a conversão de PET (% wt) e rendimento a BHET (% mol), para os diversos catalisadores à base de zinco testados.

[0032] A Figura 11 representa a conversão de PET (% p/p) para os demais sistemas contendo Zn.

[0033] A Figura 12 representa a distribuição de produtos (% mol) para os sistemas catalíticos contendo Zn.

[0034] A Figura 13 representa um esquema geral do processo de reciclagem de PET acordo com a presente invenção.

[0035] A Figura 14 representa a conversão de PET, rendimento

molar de BHET monômero, rendimento molar de BHET oligômero e rendimento molar de produtos (BHET monômero + oligômero) nos testes com os catalisadores à base de cobalto.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0036] A presente invenção refere-se a um processo de preparação de catalisadores heterogêneos baseados em óxidos mistos e de estruturas de hidróxidos duplos lamelares ou hidrotalcitas para a produção de monômeros e/ou oligômeros de BHET a partir da reciclagem de poliéster, bem como aos catalisadores assim obtidos.

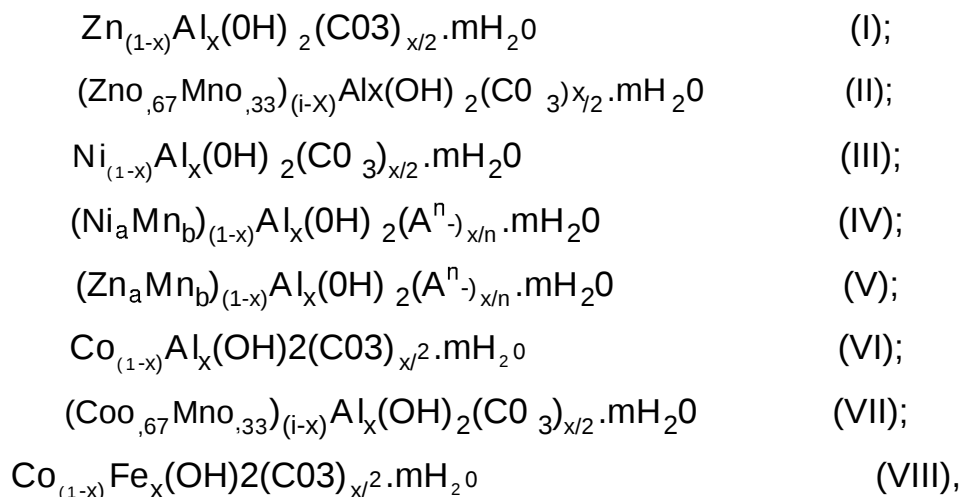
[0037] A presente invenção refere-se, ainda, a um processo para a produção de BHET cristalino monomérico e/ou oligomérico, isento de metais, a partir de poliéster reciclado, utilizando tecnologia de glicólise que utilize os referidos catalisadores.

[0038] No âmbito da presente invenção, entende-se como “reciclagem de poliéster” a reciclagem de qualquer material à base de PET selecionado do grupo consistindo de fibras têxteis, filmes para adesivos, embalagens de bebidas, papéis revestidos, tapetes, mantas de TNT, cordas, vassouras, resinas, roupas, calçados, malas, cabos, forros, revestimentos, telhas, tubos, entre outros. Preferencialmente, a reciclagem de poliéster é realizada com materiais selecionados dentre embalagens de PET pós-consumo e/ou cabos de grandes diâmetros para aplicações *offshore* (feitos com fibras de PET).

[0039] Em uma modalidade da presente invenção, os catalisadores heterogêneos são baseados em óxidos mistos derivados a partir óxidos de nióbio com outros óxidos metálicos (preferencialmente óxidos de zinco) e de estruturas de hidróxidos duplos lamelares ou hidrotalcitas à base de zinco, manganês, níquel e/ou alumínio com outros hidróxidos e sais.

[0040] Preferencialmente, o dito catalisador que é baseado na

reação dos sais dos metais de zinco, manganês, níquel, cobalto e/ou alumínio com outros hidróxidos e sais é preferencialmente obtido pelo processo co-precipitação, formando sólidos cristalinos insolúveis em solventes aquosos e etileno glicol, com as fórmulas gerais (I) a (VIII) a seguir:



em que

$$0,1 \leq x < 0,9, \text{ preferencialmente } 0,2 < x < 0,5$$

$$0,1 < a/b < 5, \text{ preferencialmente } 0,5 < a/b < 2,$$

A^{n-} = ânion de compensação, que pode ser carbonato, tereftalato ou outro ânion, e

$$m = n = 1 - (3/2)x + 0,125.$$

[0041] Preferencialmente, o dito catalisador que é baseado na reação de óxidos de nióbio com outros óxidos metálicos é obtido pelo processo hidrotérmico, formando sólidos cristalinos insolúveis em solventes aquosos e etileno glicol, compreendendo a fórmula geral (IX) a seguir



em que x , y e $z = x = 3$ a 5 .

[0042] Deste modo, de acordo com uma forma de realização preferencial, o processo de obtenção dos catalisadores de acordo com a presente invenção compreende as seguintes etapas:

Catalisadores à base de hidrotalcitas

[0043] Duas séries de precursores do tipo hidrotalcita foram preparadas utilizando-se matérias primas isentas de sódio, seguindo a metodologia empregada por LIMA, Stevie Hallen, *in* “Produção Direta de DME a Partir de Gás de Síntese em Sistema Catalítico Misto” - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), 2014.

[0044] Para a primeira série, partiu-se da fórmula geral $[(Zn)_{(1-x)}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$, enquanto que, para a outra série, partiu-se da fórmula geral $(Zn_{0,53}Mn_{0,26})_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$. Em ambos os casos se definiu $x = 0,20$. A preparação foi realizada em condições de baixo grau de supersaturação pelo método de co-precipitação a pH constante, partindo de uma solução dos nitratos dos metais, dissolvidos em 100 mL de água (denominada solução A), e outra contendo $(NH_4)_2CO_3$ e NH_4OH , em 100mL de água (denominada solução B). Ambas foram adicionadas gota a gota, simultaneamente, em 400 mL de água, à temperatura de 65° C, sob agitação vigorosa, de forma que o pH se mantivesse em $6,5 \pm 0,3$ durante a adição. Os tempos de precipitação (de 0,5 a 2 h, preferencialmente 1 h) e de envelhecimento (de 12 a 30 h, preferencialmente 20 h), foram os mesmos em todos os casos. Posteriormente, os precipitados foram lavados e filtrados com água previamente fervida, até que o pH fosse neutro. Em seguida, cada sólido obtido foi seco a 100°C por 4 h. A seguir, os precursores foram calcinados a uma taxa de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 350°C, na qual permaneciam por 3 h, a fim de obter o óxido misto.

[0045] O método de preparação dos catalisadores óxidos mistos à base de cobalto (CoAl, CoMnAl e CoFe) foi similar ao método de síntese do catalisador ZnMnAl aqui anteriormente descrita, sendo

com pH variável (sem controle de pH) ou com pH fixo, controlado pela velocidade de adição das soluções de metais e de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_4OH . Para estes catalisadores, o pH (com ou sem controle) ficou na faixa entre 5 e 11, preferencialmente entre 6 e 10.

[0046] Também foram sintetizadas hidrotalcitas de níquel (Mil), manganês (Mil) e alumínio (MIM)) variando-se a fração molar (X_{Al}^{+3}) e utilizando reagentes livres ou não de sódio, com base na fórmula geral de precursores tipo hidrotalcita, ou seja, $[\text{MII}_{(1-x)}\text{MIIX}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Para tanto, foram preparadas duas soluções mistas, as quais se denominaram A e B. A solução A é constituída dos nitratos de níquel e/ou manganês e alumínio. A solução B é constituída de carbonato de amônio ou sódio, e hidróxido de amônio ou sódio, respectivamente. Todos os reagentes foram dissolvidos em água deionizada em quantidade suficiente para 100 ml. O vaso de síntese continha 400 ml de água e foi monitorado durante todo o processo por medidor pHmetro e termómetro. Desta forma, adicionaram-se de forma controlada as Soluções A e B, mantendo as condições de $\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$, temperatura de $65 \pm 3^\circ\text{C}$ e agitação até o consumo das soluções, o que durava em média de 30 a 60 minutos. Após isso, mantinha-se o sistema sob agitação e mesma temperatura de síntese durante um período entre 2 e 7 horas, preferencialmente 4 horas, seguidas de envelhecimento do precipitado sob agitação por um período entre 12 e 24 horas, preferencialmente 18 horas, e à temperatura ambiente. Por fim, a suspensão resultante foi filtrada em sistema a vácuo e lavada com cerca de 1 L de água fervente para a eliminação de íons nitratos. O filtrado foi posto para secagem a 100°C , em seguida, macerado e calcinado a 350°C em atmosfera de ar estático.

[0047] Nesse trabalho, ao referir-se aos

catalisadores/precursores será adotada a nomenclatura Mil, MIM, X e A^{n-} , em que M é o metal do grupo II e III, X a fração molar do metal trivalente e A^{n-} é o ânion de compensação, que neste caso é o carbonato, porém, tendo duas fontes, ou seja, $(NH_4)_2(CO_3)$ que será representado como NH_4 , ou $Na_2(CO_3)$ que será representado por Na. Deste modo, foram preparadas as seguintes fases precursoras: $NiAl_{0,2}NH_4$, $NiAl_{0,5}NH_4$, $NiAl_{0,2}Na$, $NiAl_{0,5}Na$, $NiMn(1:2)Al_{0,2}NH_4$ e $NiMn(2:1)Al_{0,2}NH_4$. No caso de metais trivalentes, X é mantido constante e a proporção em parênteses se refere a razão molar entre os metais.

Catalisadores de óxidos mistos à base de nióbio

[0048] Foram preparados catalisadores de óxido de zinco (ZnO) e nióbio (Nb_2O_5 - HY 340) em meio básico (NaOH 10 M) a 180°C, sob agitação de 120 rpm por 1 h. O sólido obtido foi então lavado com água, para total retirada do NaOH, e seco em estufa. A quantidade de ZnO na formulação variou entre 10 e 70%, preferencialmente entre 20 e 60% de ZnO.

Processo de obtenção de poliéster reciclado (despolimerização/glicólise de PET)

[0049] As reações de despolimerização de PET foram realizadas com poliéster reciclado (preferencialmente, flocos de garrafas incolores de PET, com granulometria entre 2 e 6 mm, preferencialmente 3 mm, obtidos por moagem a temperatura ambiente em moinho de facas 2), excesso de etileno glicol 4 e o catalisador heterogêneo de interesse 3, de acordo com a presente invenção.

[0050] As reações de despolimerização de PET foram realizadas utilizando-se 5 g de PET, 25 ml de etileno glicol (EG) na proporção molar EG/PET= 5/1, 0,025 g de catalisador (0,5% em massa, considerando a massa de PET) para o sistema de

catalisadores a base Zn, Mn, Co e Al; 0,050 g de catalisador (1% em massa, considerando a massa de PET) para os sistemas de catalisadores contendo níquel.

[0051] Os catalisadores heterogêneos testados nesta reação foram previamente uniformizados quanto à sua granulometria, sendo escolhida a faixa de tamanho de partícula entre 125 e 88 μm (170 a 120 Tyler mesh). Em todos os casos, os catalisadores foram novamente calcinados na mesma condição da primeira calcinação (taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 350°C , permanecendo nesta temperatura por 3 h), antes de cada teste catalítico (primeira utilização ou reutilização), com exceção do catalisador $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, usado como referência.

[0052] Desta forma, de acordo com uma forma de realização da invenção (Figura 13), o processo de obtenção de poliéster reciclado de acordo com a presente invenção compreende as seguintes etapas:

- Moagem opcional de uma massa poliéster **1** em um moinho **2**;
- Pesagem de uma massa de poliéster **1**, do catalisador **3** e do etileno glicol **4**;
- Adição da massa de poliéster **1**, do catalisador **3** e do etileno glicol **4** a um reator **5** e contato por uma noite (*overnight*),
- Aquecimento da mistura reacional até que a mesma entre em refluxo, contando, a partir desse ponto, o início do tempo de reação por um período de tempo entre 30 min e 3h, preferencialmente 1 h;
- Filtração, ainda quente (temperatura $> 100^{\circ}\text{C}$), da solução obtida ao término do período de tempo da reação;
- Secagem do produto retido à temperatura ambiente e

depois a uma temperatura entre 70 e 120°C, preferencialmente 80°C, para o término da secagem, por um período de tempo entre 20 e 30 h, preferencialmente 24h;

- Após o resfriamento da solução filtrada à temperatura ambiente, adição de água (cerca de 0,2 L) ao produto e, em seguida, nova filtração para separação do sólido precipitado;
- Posteriormente, o líquido filtrado foi resfriado a uma temperatura entre -10°C e 5°C, preferencialmente -5°C, por uma noite (*over night*), para cristalização do monômero BHET, insolúvel em água gelada;
- Filtração do líquido resfriado para separação do BHET monômero;
- Secagem do BHET 9 retido à temperatura ambiente por um período de tempo entre 20 e 30h, preferencialmente 24h, e depois a uma temperatura entre 70 e 120°C, preferencialmente 80°C, para o término da secagem, por um período de tempo entre 20 e 30 h, preferencialmente 24h;
- Secagem dos materiais sólidos, pesagem e cálculo do rendimento da reação.

[0053] Opcionalmente, é realizada a reciclagem 6 do catalisador e a reciclagem 8 do etilenoglicol.

Processo de obtenção de poliéster reciclado (despolimerização/alicólise de PET) em reator tipo Parr

[0054] Os experimentos de glicólise de PET foram realizados utilizando-se um reator Parr para avaliar condições de melhor desempenho dos catalisadores preparados na obtenção de BHET

com características semelhantes àsquelas utilizadas no processo de produção de PET utilizado industrialmente.

[0055] As condições de reação foram as mesmas conforme descritas anteriormente, em duplicata, porém, partindo de uma massa maior de PET, e respeitando a razão PET/CAT e PET/EG usadas nos experimentos anteriores.

[0056] A determinação da conversão de PET (%) e o rendimento molar de BHET (%) foi feita através das fórmulas a seguir:

$$\text{Conversão de PET (\%)} = \left(\frac{W_{\text{PET},i} - W_{\text{PET},f}}{W_{\text{PET},i}} \right) * 100\%$$

$$\text{Rendimento molar BHET (\%)} = \left[\frac{\left(\frac{W_{\text{BHET},o}}{MW_{\text{BHET}}} \right)}{\left(\frac{W_{\text{PET},i}}{MW_{\text{PET}}} \right)} \right] * 100\%$$

em que $W_{(\text{PET},i)}$ e $W_{(\text{PET},f)}$ se referem à massa de PET inicial e PET final não reagida, respectivamente. O $W_{(\text{BHET},o)}$ se refere à massa de BHET total obtido, MW_{PET} e MW_{BHET} , são as massas molares de PET (192 g mol⁻¹) e BHET (254 g mol⁻¹).

[0057] A descrição que se segue partirá de concretizações preferenciais da invenção. Como ficará evidente para qualquer técnico no assunto, a invenção não está limitada a essas concretizações particulares.

EXEMPLOS:

[0058] Para ilustrar a maior eficiência dos processos e dos catalisadores de acordo com a presente invenção, foram realizados ensaios conforme descritos nos exemplos a seguir:

Exemplo 1: Catalisador ZnAl

[0059] Na Figura 1, são exibidos os resultados de despolimerização de PET realizados no Reator Parr, em grande quantidade para posterior repolimerização. Nota-se uma boa

reprodutibilidade para os testes em batelada (Teste 1 e 2), usando o catalisador de óxido misto proveniente da fase precursora hidrotalcita HT-ZnAl. Para o óxido misto virgem (Teste 1 e 2), houve uma conversão média de $99,7 \pm 0,1 \%$, após 1h de reação, partindo de 40 g de PET (médias dos Teste 1 e 2). Para o sistema “Cat Rec.” (conversão de PET = 76,89%), trata-se do mesmo catalisador usado no “Teste 2”, porém, recuperado e reutilizado em outra reação sem passar por nenhum processo de regeneração. Embora não tenha sido regenerado, o catalisador ainda se mostrou ativo na reação de despolimerização, apesar de exibir uma queda de aproximadamente de 22% na atividade catalítica. Na Figura 2, são exibidos os resultados de rendimento molar dos testes da Figura 1. As quantidades obtidas de BHET oligômero e monômero se diferenciam entre os “Teste 1” e “Teste 2”, quando são comparados entre si. Porém, quando se compara o “Teste 2” com o “Cat. Rec.”, que se trata do reuso do catalisador do “Teste 2”, o rendimento molar decresce em uma proporção próxima da conversão (ca. 38% de decréscimo).

Exemplo 2: Catalisador ZnMnAl para glicólise de PET e de fibras de cabos de poliéster

[0060] Na Figura 3, são exibidos os gráficos de conversão de PET em BHET para o catalisador do tipo óxido misto obtido da fase precursora HT-ZnMnAl, com a incorporação do manganês na estrutura do ZnAl. O óxido misto virgem e o reutilizado (“Cat. Rec.”) apresentaram praticamente a mesma conversão. É importante ressaltar que, neste caso, o catalisador recuperado do Teste 1 foi reutilizado em uma nova reação de despolimerização de PET, porém, sem tratamento térmico de secagem ou de calcinação, e respeitando a mesma proporção PET/CAT. Observa-se que o resultado de

conversão de PET em BHET foi perfeitamente reproduzido (100% no Teste 1 e 99,9% no Cat. Rec.), quando se compara o resultado do catalisador reutilizado com o resultado do catalisador virgem (Teste 1). É importante ressaltar que após a realização do “Teste 1”, o catalisador retido no papel de filtro foi transferido para um dessecador com umidade controlada, e antes da realização do novo teste, foi realizado um experimento de TGA (*Thermogravimetric analysis*) em atmosfera de N₂, a fim de obter a massa de catalisador recuperado livre de EG fisicamente adsorvido e/ou BHET misturado ao catalisador. Desta forma, a razão PET/CAT usada no novo teste respeitou a massa de catalisador recuperada livre de umidade, de EG fisicamente adsorvido e/ou BHET misturado.

[0061] Na Figura 4 são exibidos os resultados de rendimento molar em BHET do teste de despolimerização de PET da Figura 3. Verifica-se uma boa reprodutibilidade do resultado de rendimento molar com o catalisador reciclado (“Cat Rec.”), corroborando a ideia que o catalisador obtido do sistema HT-ZnMnAl não sofreu modificações em sua estrutura de modo afetar a sua performance catalítica. Desta forma, nas condições de reação em batelada (80 g de PET, 400 ml de EG, 200°C, 500 rpm, 17 psi e 1h de reação), o catalisador exibiu uma boa estabilidade térmica e mecânica.

Tabela 1: Cinética da conversão do PET para os catalisadores ZnMnAl e ZnAl

Catalisador / Conversão	1 min	5 min	10 min	15 min	60 min
ZnAl	2	8	19	30	50
ZnMnAl	4	6	26	96	97

[0062] A Tabela 1 mostra os resultados de conversão de cabos de poliéster usados para amarração de plataformas de produção de

petróleo. Os resultados mostram que em 60 minutos a conversão do catalisador ZnAl para glicólise do poliéster foi apenas 50% contra 98,5% de conversão na glicólise de flocos de PET (Figura 1). Este resultado mostra a dificuldade em promover a glicólise de cabos de fibras de poliéster em comparação com flocos de garrafas PET. Conforme é de conhecimento da literatura, os cabos são provenientes de grau PET Fibra Industrial. Esse material é bem diferente do grau fibra têxtil e grau garrafa, pois possui índice de viscosidade (I.V.) superior aos grades garrafa, na ordem de 1,0. Isso significa que o PET dos cabos possui maior massa molar. A dispersão de I.V. aceitável nestes grades é bem mais estreita, ou seja, as moléculas poliméricas são uniformemente maiores. Além disso, o PET grau fibra industrial não é produzido com adição de comonômeros, o que faz com que o polímero seja mais cristalino. Por não ser produzido com aditivos, a reciclagem dos cabos sofre menor interferências de aditivos, sendo mais interessante para ao uso do BHET que retorna para o processo industrial.

[0063] Continuando a análise da Tabela 1, observa-se que a conversão de fibras de poliéster com o catalisador ZnMnAl foi de 97% em 60 minutos de reação. Este resultado mostra uma forte sinergia do manganês com o zinco e alumínio. Esta sinergia continua evidente quando se compara os catalisadores ZnMnAl e ZnAl para a cinética de conversão da fibra em diferentes tempos de reação. Os resultados mostram que em apenas 15 minutos de reação a conversão do catalisador ZnMnAl foi 96%, enquanto que no catalisador ZnAl foi de apenas 30%. A conversão próximo de 100 % em 15 minutos é um resultado muito importante para diminuir o custo do processo, já que vai necessitar de menor tempo de reação e menor tamanho do reator de despolimerização.

[0064] Apesar de as fibras serem mais cristalinas que as garrafas, ambos o catalisador heterogêneo de ZnMnAl foi efetivo na sua despolimerização. A literatura não apresenta nenhum resultado de glicólise de fibras de poliéster, confirmando o ineditismo destes resultados.

Exemplo 3: Catalisador óxido NiAl e NiMnAl para glicólise de PET

[0065] Em um vaso reacional de perfluoroalcóxido revestido de manta metálica foram adicionados 25 ml de etilenoglicol, 5 g de PET e 25mg do catalisador previamente calcinado em uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 350°C , permanecendo nesta temperatura por 3 h. Esse sistema foi mantido durante 18 horas sob temperatura ambiente, para haver o contato prolongado e prévio dos reagentes. Após isso, o vaso reacional foi submetido a aquecimento a uma taxa de $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ até 200°C , permanecendo na temperatura final por 1 hora, sob agitação mecânica e pressão autógena. As condições listadas foram atingidas utilizando Reator de micro-ondas com controle de temperatura e leitor de pressão, modelo Mars Synthesis 6 da CEM Corporation. Esta etapa foi dividida em duas fases: Primeiro a fase de ensaios de *screening* de catalisadores de Ni com o objetivo de otimizar e detectar catalisador de maior conversão. A segunda fase foi um estudo dos fatores que influenciam o rendimento do melhor catalisador. Nessa segunda fase foram feitas alterações na metodologia do teste catalítico. Ao invés do reator micro-ondas utilizou-se balão de fundo redondo aquecido por manta, agitado magneticamente e sob refluxo. Além disso, para garantir maior recuperação de BHET monômero lavou-se o filtrado da 1ª filtração com água fervida, uma vez que o catalisador não é solúvel em água. A vantagem foi confirmada com teste prévio. Após a reação, os materiais filtrados foram secos para obter as conversões de PET,

conforme listadas na Figura 5. Pode-se concluir que o melhor catalisador entre os testados foi o $\text{NiMn}(1:2)\text{Al}_{0,2}\text{NH}_4$. Há um aumento na conversão de PET em maiores proporções de Mn quando combinado com Ni ($\text{Ni/Mn} = 1/2$). A junção de Ni e Mn mostrou maior atividade quando comparados com os catalisadores contendo esses metais isolados. Nota-se um aumento de 5 e 3 vezes, respectivamente, que revela uma clara sinergia entre estes metais para a conversão do PET. A temperatura de calcinação de 500°C mostrou diminuição da atividade catalítica, possivelmente devido ao efeito de sinterização. Outro aspecto relevante foi a conversão 4 vezes maior do catalisador de precursor NiAl_5NH_4 quando este não fora calcinado, apenas secado a 110°C como se fazia com todos os demais precursores.

[0066] O catalisador de maior atividade catalítica foi aplicado em uma maior concentração em relação a massa de PET, e exibiu o dobro da conversão, alcançando 81% de conversão de PET conforme é exibido na Figura 6. O rendimento molar de BHET total atingiu valores de 60%, sendo notado que o catalisador é mais seletivo ao monômero em detrimento do oligômero. As concentrações na Figura 6 são dadas em porcentagem mássica, em que 0,5% corresponde a 25mg de catalisador/5 g de PET, e 1% corresponde a 50mg de catalisador/5 g de PET. Na Figura 7, são exibidos com mais detalhe a conversão de PET e rendimentos molares dos produtos para o caso em que se usou 1,0% de catalisador. Nota-se que esse sistema catalítico tem maior tendência a conversão em BHET monômero do que em oligômero.

Exemplo 4: Detalhamento da reciclagem de fibras de cabos de poliéster com o catalisador $\text{ZnMnAl}_{0,2}\text{NH}_4$

[0067] 10 g de fibras de poliéster pós-consumo advindos de

aplicação *off shore* foram introduzidas em um balão de 1 L com sistema de refluxo, juntamente com 50ml_ de etilenoglicol e 50 mg de catalisador calcinado ($\text{ZnMnAl}_{0,2}\text{NH}_4$). Todos os componentes permaneceram previamente em contato por 18h antes da reação de despolimerização. Posteriormente, o sistema foi aquecido até 196°C, onde permaneceu por 60 min. Após esse período, toda a fibra foi despolimerizada em BHET, e em seguida, filtrada ainda quente para separação do catalisador. Na Figura 8 são exibidos os resultados de conversão, feitos em duplicata, das fibras de poliéster pós-consumo em BHET. Em ambos os casos a conversão foi de cerca de 100%.

Na Figura 9, são exibidos os resultados de rendimento molar dos produtos BHET oligômero e BHET monômero, e nota-se uma maior seletividade para a fração oligomérica.

Exemplo 5: Preparação do catalisador de óxido misto de nióbio e zinco

[0068] Em reator autoclave revestido internamente com copo de teflon foram adicionados 180 ml_ de solução aquosa de NaOH 10 M, 2,7g de óxido de nióbio, Nb_2O_5 (HY 340), e 0,6 g de óxido de zinco (ZnO). Os componentes da reação foram aquecidos até 180°C e o sistema reacional mantido sob agitação de 120 rpm por 1h. Após término do tempo de reação, o aquecimento foi interrompido, permitindo-se que a temperatura atingisse lentamente a temperatura ambiente. O sólido obtido foi então submetido a 4 lavagens com água para total retirada do NaOH, sendo que em cada lavagem foi submetido a centrifugação de 2.000 rpm para a separação do produto. Após secagem em estufa, obteve-se um sólido na forma de cristais fibrosos (Catalisador 20% ZnONb_2O_5). A mesma metodologia foi utilizada para produzir outros dois catalisadores, apenas modificando a quantidade de ZnO na formulação, que foram 1,2 e 2,4 g,

produzindo os catalisadores $40\%ZnONb_2O_5$ e $60\%ZnONb_2O_5$, respectivamente.

Exemplo 6: Reciclagem de PET com catalisadores baseados em nióbio

[0069] Cerca 5 g de PET proveniente de garrafas na forma de flocos foram colocados em contato com 25 ml de etileno glicol (EG) na proporção molar EG/PET= 5/1 e 0,025 g de catalisador de morfologia em agulhas do tipo niobato de sódio e de zinco (0,5% em massa, considerando a massa de PET). A dispersão foi mantida em repouso por aproximadamente 16 h. Após esse tempo de contato, o sistema foi aquecido ao refluxo, iniciando a contagem do tempo de 3 h. Terminado esse tempo de glicólise, o material foi submetido a uma filtração, sendo adicionados em seguida 200 ml de água ao líquido filtrado, formando um precipitado. O produto precipitado foi filtrado, sendo o material que passou pelo filtro recolhido e posto em freezer, onde permaneceu por 12 h. Passado esse tempo, o material foi retirado do freezer e filtrado uma terceira vez. Os produtos sólidos retidos nos filtros foram secos, recolhidos e pesados e analisados por difração de raios X (DRX) e DSC. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se ácido nióbico (óxido de nióbio hidratado) tratado termicamente (calcinado) em diferentes temperaturas como catalisador homogêneo. As conversões em BHET e produto oligomérico são mostradas na Tabela 2. Os niobatos que possuem uma morfologia em forma de fibras apresentaram rendimentos superiores àqueles obtidos pelo ácido nióbico calcinado em diversas temperaturas, com conversões de até 95% de conversão total, contra 60% do melhor catalisador baseado em ácido nióbico.

Tabela 2: Reações de despolimerização de PET

Catalisador	Conversão (%)	
	Oligômero	BHET
20%ZnO Nb ₂ O ₅	-	85,6
Na ₂ O Nb ₂ O ₅	5,21	89,8
20% ZnO Nb ₂ O ₅	0,82	87,3
40% ZnO Nb ₂ O ₅	-	65,3
60% ZnO Nb ₂ O ₅	83,6	16,2
ZnO	1,04	33,6
Ácido nióbico HY340	-	67,0
Ácido nióbico HY340 (300°C por 6h)	1,57	58,6
Ácido nióbico HY340 (400°C por 6h)	15,8	45,0
Ácido nióbico HY340 (500°C por 6h)	13,4	15,1
Ácido nióbico HY340 (600°C por 6h)	-	44,0

[0070] Foram também realizados testes comparativos da despolimerização de PET com catalisador homogêneo de acetato de zinco (Zn(Ac)₂), com óxido de zinco puro (ZnO) e com catalisadores à base de zeólitas, alumina e zircônia impregnados com ZnO (ZnO/Al₂O₃, ZnO/HZSM e ZnO/ZrO₂, respectivamente). Os resultados estão demonstrados na Figura 10.

[0071] Da mesma forma testes de despolimerização de catalisadores à base de alumina e hidrotalcitas foram realizados e comparados com a despolimerização com ZnO. Os resultados estão evidenciados nas Figuras 11 e 12.

Exemplo 7: Reciclagem em fibras de cabos de poliéster com o catalisador 40%ZnONb₂O₅

[0072] Cerca de 5 g de fibras de PET provenientes de cabos pós-consumo advindos de aplicação *off shore*, 0,025 g do catalisador 40%ZnONb₂O₅ e 70 mL de etileno glicol foram colocados em reator de vidro, onde permaneceram em contato por aproximadamente 12 h. Após esse tempo em contato, o sistema foi aquecido até entrar em refluxo, iniciando a contagem do tempo de reação de glicólise. A

reação foi conduzida até que toda a fibra fosse totalmente consumida. Terminada a etapa de despolimerização, o material foi submetido a uma primeira filtração, sendo adicionados em seguida 200 ml de água destilada ao líquido filtrado. O material precipitado foi então filtrado uma segunda vez, sendo o material que passou pelo filtro recolhido e posto em freezer, onde permaneceu por 12 h. Passado esse tempo, o material foi retirado do freezer e filtrado uma terceira vez. Os produtos sólidos retidos nos filtros foram secos, recolhidos e pesados e analisados por difração de raios X (DRX). O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) como catalisador homogêneo. Obteve-se uma conversão de 62 % para a reação feita com o catalisador $40\%\text{ZnONb}_2\text{O}_5$, enquanto que o catalisador homogêneo apresentou uma conversão de 54%. Este resultado de conversão de 62% com o catalisador heterogêneo de $40\%\text{ZnONb}_2\text{O}_5$ pode ser significativamente melhorado com o aumento da massa de catalisador.

[0073] A presente invenção apresenta exemplos que mostram a excelente atividade desses catalisadores na reciclagem dos cabos por glicólise com etileno glicol, o que não pode ser antecipado, considerando que a morfologia das fibras de poliéster apresenta diferenças de característica com relação à morfologia das garrafas.

[0074] Conforme é de conhecimento, os cabos são provenientes de PET grau Fibra Industrial. Esse material é bem diferente do grau fibra têxtil e do grau garrafa, pois possui viscosidade intrínseca (I.V.) superior aos *grades* fibra e garrafa (na ordem de 1,0). Isso significa que o PET dos cabos possui maior massa molar. A dispersão de I.V. aceitável nestes *grades* é bem mais estreita, ou seja, as moléculas poliméricas são uniformemente maiores. Além disso, o PET grau fibra industrial não é produzido com adição de

comonômeros, o que faz com que o polímero seja mais cristalino. Por não ser produzido com aditivos, a reciclagem dos cabos sofre menor interferência de aditivos, sendo mais interessante para ao uso do BHET que volta para o “meio do processo” (ver abaixo). Apesar de as fibras serem mais cristalinas que as garrafas, ambos os catalisadores heterogêneos foram efetivos na sua despolimerização.

[0075] Insta salientar também que as fibras dos cabos usados apresentam incrustações provenientes de sua exposição à água do mar por longos períodos, o que poderia resultar em interferências no desempenho do catalisador empregado. No entanto, no exemplo apresentado, os catalisadores empregados mantiveram sua eficiência alta mesmo nessas condições.

Exemplo 8: Catalisadores óxidos mistos de CoAl, CoMnAl e CoFe para glicólise de PET

[0076] Foram preparados catalisadores óxidos mistos de CoAl, CoMnAl e CoFe a partir da calcinação de hidrotalcitas com as seguintes formulações:

$\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,i} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores CoAl (pH variável e pH fixo = 6,6);

$\text{Co}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,i} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores CoMnAl (pH variável e pH fixo = 6,6);

$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,i} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores CoFe (pH variável e pH fixo = 10),

em que $x = 0,20$ e $m = 1 - (3/2)x + 0,125$.

[0077] O pH variável (sem controle de pH) ou o pH fixo foram controlados pela velocidade de adição das soluções de metais e de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_4OH .

[0078] No teste de despolimerização, foi utilizado um reator de refluxo constituído de um balão de duas bocas conectado a um

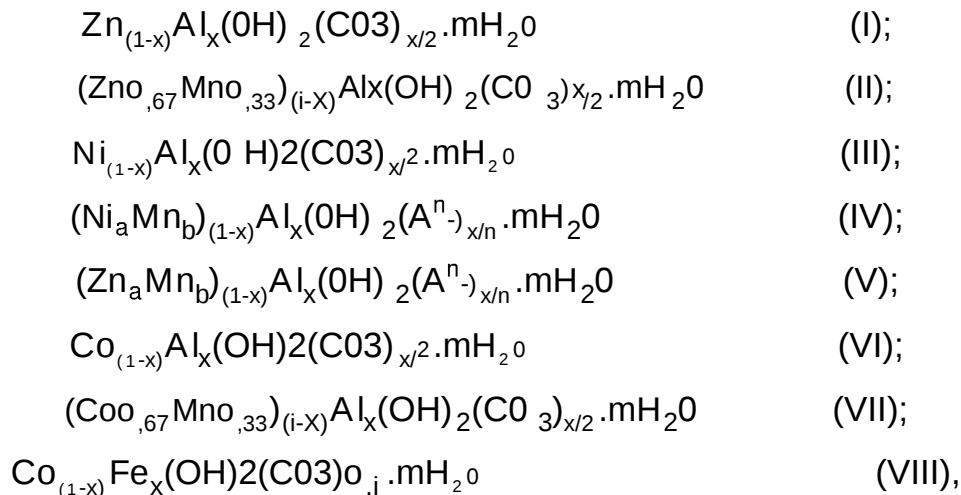
condensador (para proporcionar o refluxo do etilenoglicol), um termopar e uma manta de aquecimento. No reator foram adicionados 25ml_ de etilenoglicol, 5g de flocos de PET provenientes de garrafas e 0,025 g de catalisador. Inicialmente foi estabelecido um tempo de contato entre os reagentes e o catalisador a temperatura ambiente por 18 horas. O vaso reacional foi em seguida submetido a aquecimento a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 200°C , sob agitação mecânica e pressão de $1,01 \times 10^{-5}$ Pa (1 atm). Os reagentes permaneceram por 60 minutos aquecidos à temperatura final de 200°C . Testes de *screening* de catalisadores proporcionaram a comparação entre os catalisadores sintetizados por meio da conversão e do rendimento em produtos.

[0079] A Figura 14 mostra que o catalisador $\text{CoAl}_{(\text{pH variável})}$ apresentou 40,2% de conversão de PET, no entanto, o CoAl sintetizado com pH controlado igual a 6,6 apresentou conversão uma conversão maior, igual a 57,6%. A introdução do Mn no catalisador $\text{CoMnAl}_{(\text{pH variável})}$ levou a um aumento na conversão para 97,5%. O catalisador $\text{CoFe}_{(\text{pH variável})}$ resultou numa conversão de 70%, enquanto o $\text{CoFe}_{(\text{pH i q})}$ resultou em numa conversão de 95,9%.

[0080] A descrição que se fez até aqui do objeto da presente invenção deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi escrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para obtenção de poliéster reciclado, caracterizado por compreender as seguintes fórmulas gerais



em que

$$0,1 \leq x < 0,9,$$

$$0,1 < a/b < 5,$$

A^{n-} = ânion de compensação, selecionado dentre carbonato, tereftalato ou outro ânion, e

$$m = 1 - (3/2)x + 0,125.$$

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes fórmulas gerais:

$\text{NiAl}_{0,2}\text{NH}_4$, $\text{NiAl}_{0,5}\text{NH}_4$, $\text{NiAl}_{0,2}\text{Na}$, $\text{NiAl}_{0,5}\text{Na}$, $\text{NiMn}(1:2)\text{Al}_{0,2}\text{NH}_4$ e $\text{NiMn}(2:1)\text{Al}_{0,2}\text{NH}_4$, em que a proporção em parênteses se refere à razão molar entre os metais.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes fórmulas gerais:

$\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,5} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores CoAl ,

$\text{Co}_{0,54}\text{Mn}_{0,26}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,5} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores CoMnAl ,

$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3^{2-})_{0,5} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, para os catalisadores

CoFe,

em que $x = 0,20$ e $m = 1 - (3/2)x + 0,125$.

4. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o pH variável ou o pH fixo serem controlados pela velocidade de adição das soluções de metais e de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_4OH , em que o pH está na faixa entre 5 e 11.

5. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por NH_4^+ e Na^+ estarem combinados com o ânion de compensação $(\text{CO}_3)^{-2}$ na forma $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ e $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$, respectivamente.

6. Catalisador para obtenção de poliéster reciclado, caracterizado por compreender a seguinte fórmula geral



em que x , y e $z = x = 3$ a 5.

7. Catalisador de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a quantidade de ZnO na formulação variar entre 10 e 70%, preferencialmente entre 20 e 60% de ZnO.

8. Processo de obtenção de poliéster reciclado, caracterizado por compreender pelo menos as seguintes etapas:

- Moagem opcional de uma massa de poliéster (1) em um moinho (2);
- Pesagem de uma massa de poliéster (1), do catalisador (3) e do etileno glicol (4);
- Adição da massa de poliéster (1), do catalisador (3) e do etileno glicol (4) a um reator (5) e contato por uma noite (*over night*);
- Aquecimento da mistura reacional até que a mesma entre em refluxo, contando, a partir desse ponto, o início do tempo de reação por um período de tempo entre 30 min e

3h;

- Filtração, ainda quente (temperatura $> 100^{\circ}\text{C}$), da solução obtida ao término do período de tempo da reação;
- Secagem do produto retido à temperatura ambiente e depois a uma temperatura entre 70 e 120°C , para o término da secagem, por um período de tempo entre 20 e 30 h;
- Após o resfriamento da solução filtrada à temperatura ambiente, adição de água ao produto e, em seguida, nova filtração para separação do sólido precipitado;
- Posteriormente, o líquido filtrado foi resfriado a uma temperatura entre -10°C e 5°C , por uma noite *{over night}*, para cristalização do monômero BHET, insolúvel em água gelada;
- Filtração do líquido resfriado para separação do BHET monômero;
- Secagem do BHET retido à temperatura ambiente por um período de tempo entre 20 e 30 h, e depois a uma temperatura entre 70 e 120°C , para o término da secagem, por um período de tempo entre 20 e 30 h,

em que o catalisador (3) é um catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o poliéster para reciclagem ser selecionado dentre qualquer material à base de poli(tereftalato de etileno) (PET) selecionado do grupo consistindo de fibras têxteis, filmes para adesivos, embalagens de bebidas, papéis revestidos, tapetes, mantas de TNT, cordas, vassouras, resinas, roupas, calçados, malas, cabos, forros, revestimentos, telhas, tubos, entre outros.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o

poliéster ser selecionado dentre embalagens de PET pós-consumo e/ou cabos de grandes diâmetros para aplicações *off shore* (feitos com fibras de PET).

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado por utilizar proporção molar etilenoglicol para PET (EG/PET) = 5/1 e quantidade em massa de catalisador entre 0,5 e 1%_{m/m}.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado por utilizar catalisadores com faixa de tamanho de partícula entre 125 e 88 μm .

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado por realizar a reciclagem (6) do catalisador e a reciclagem (8) do etilenoglicol.

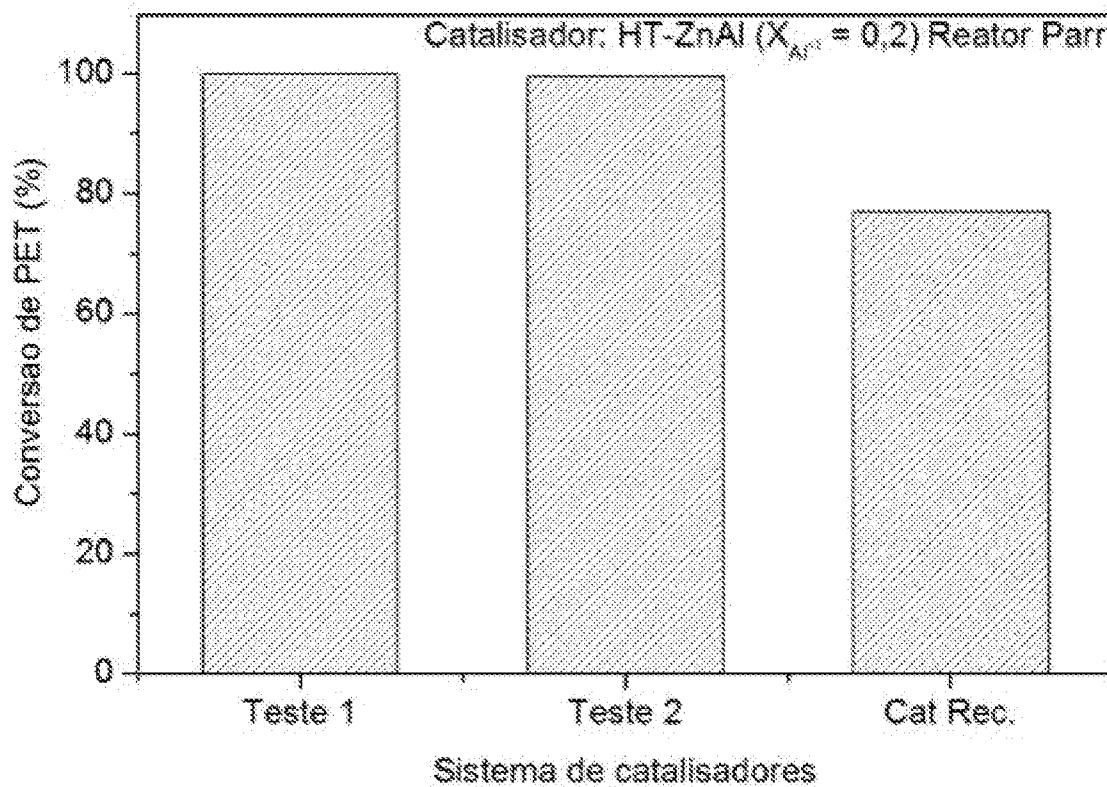


Figura 1

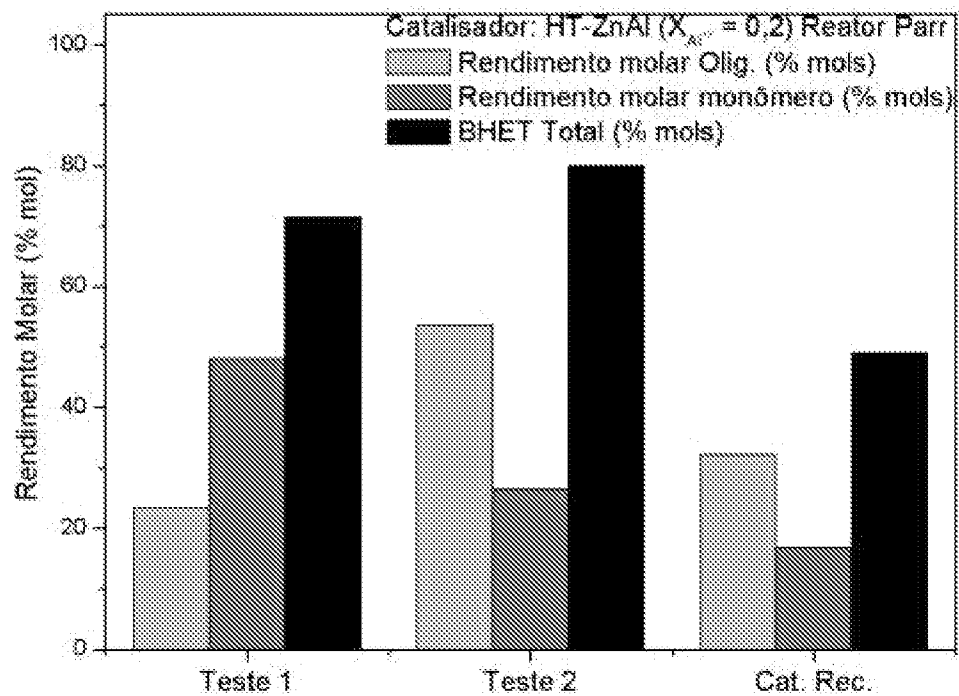


Figura 2

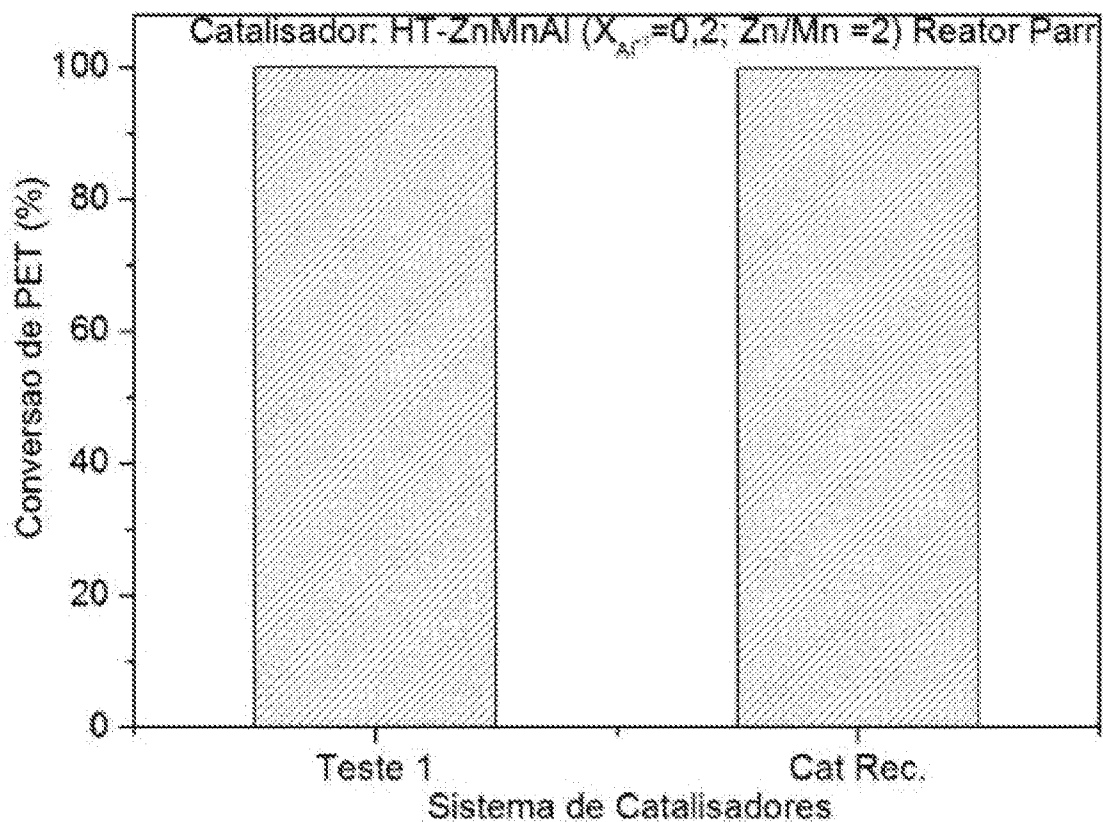


Figura 3

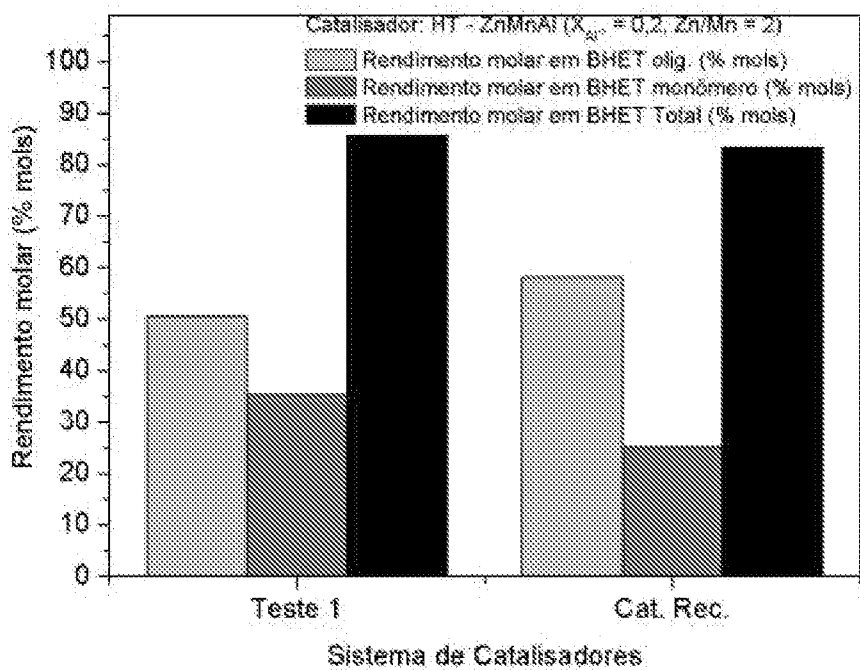


Figura 4

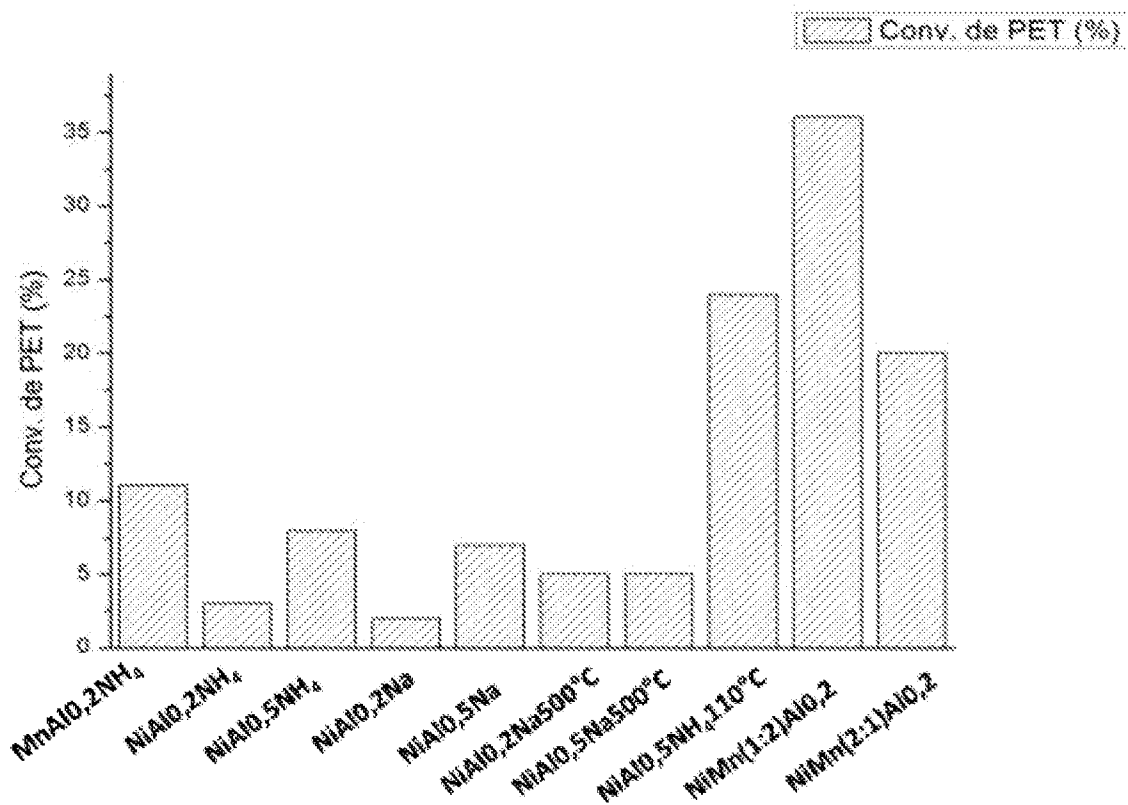


Figura 5

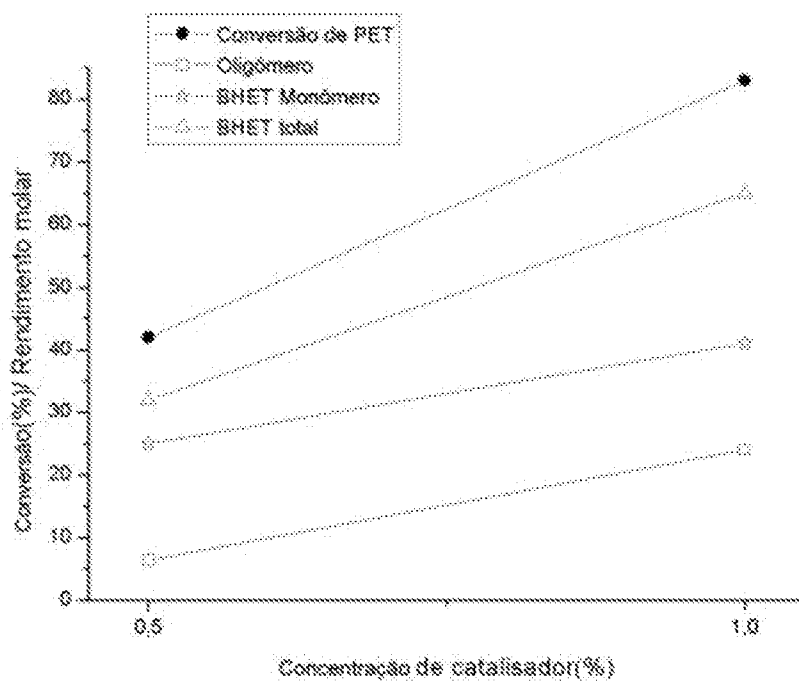


Figura 6

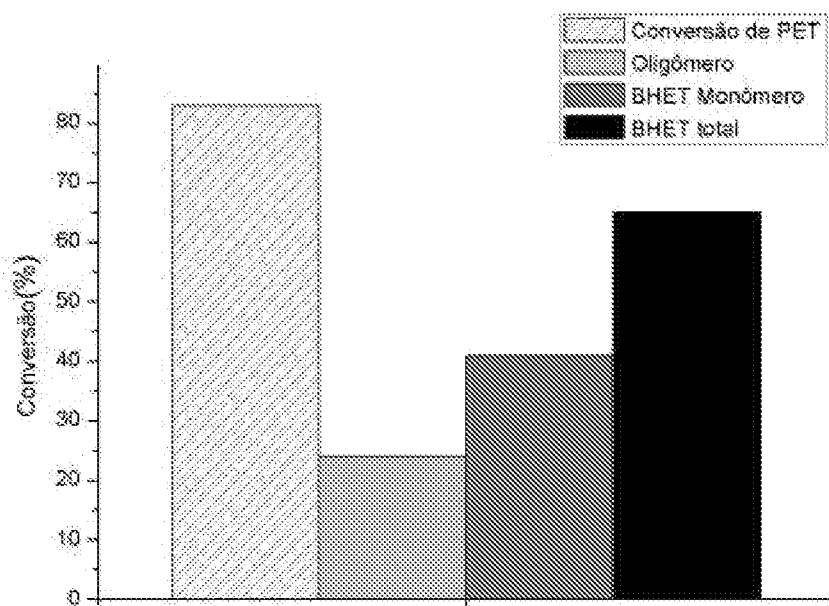


Figura 7

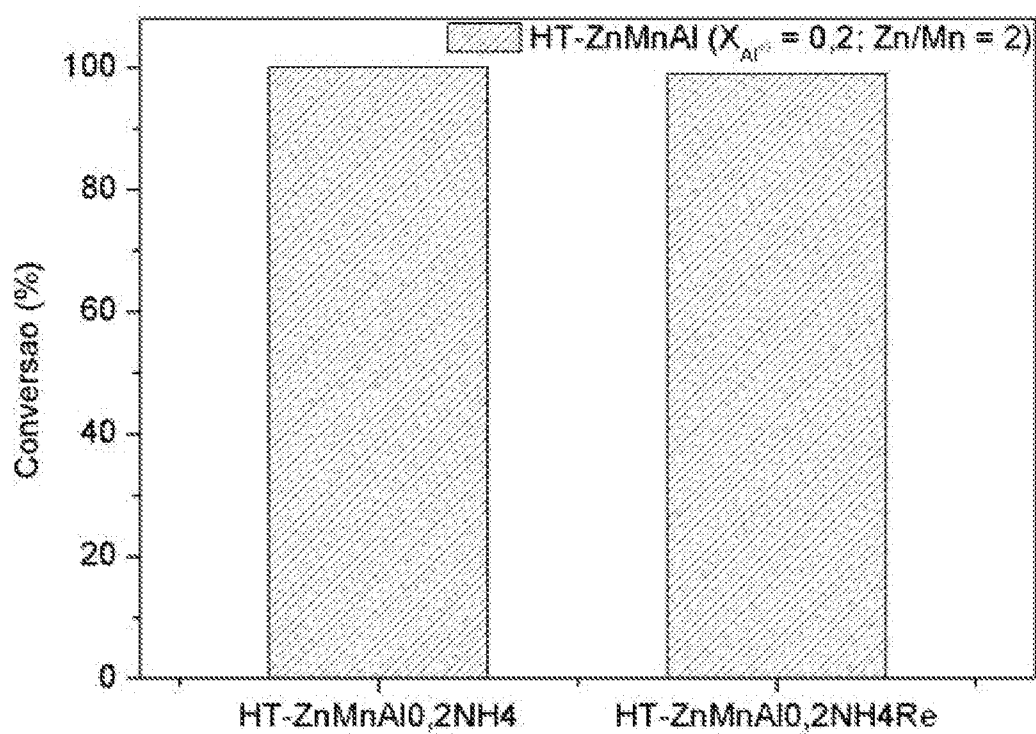


Figura 8

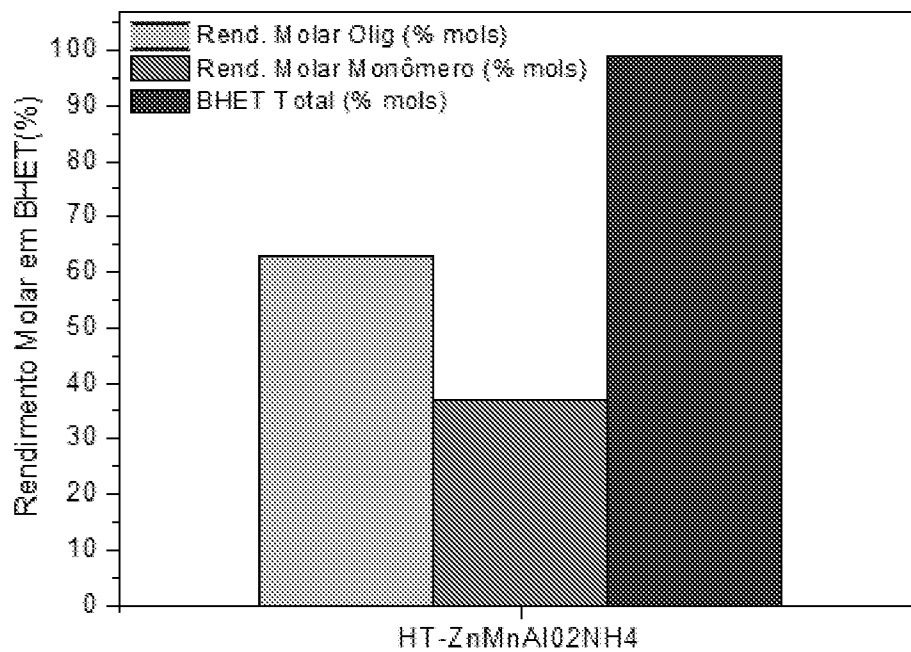


Figura 9

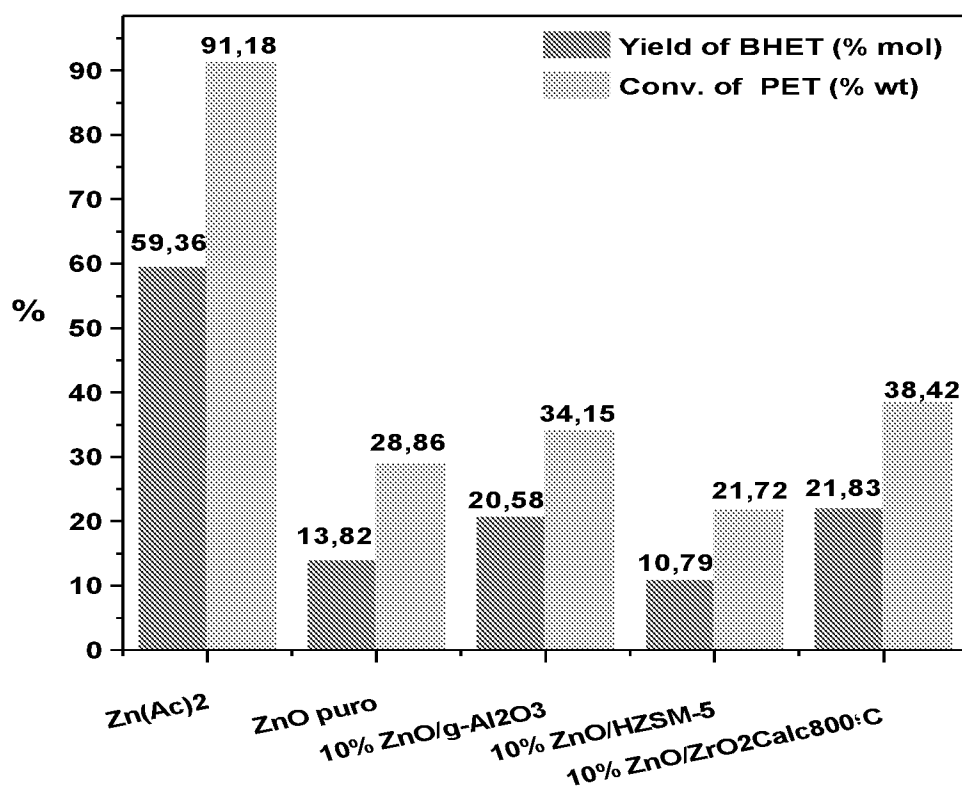
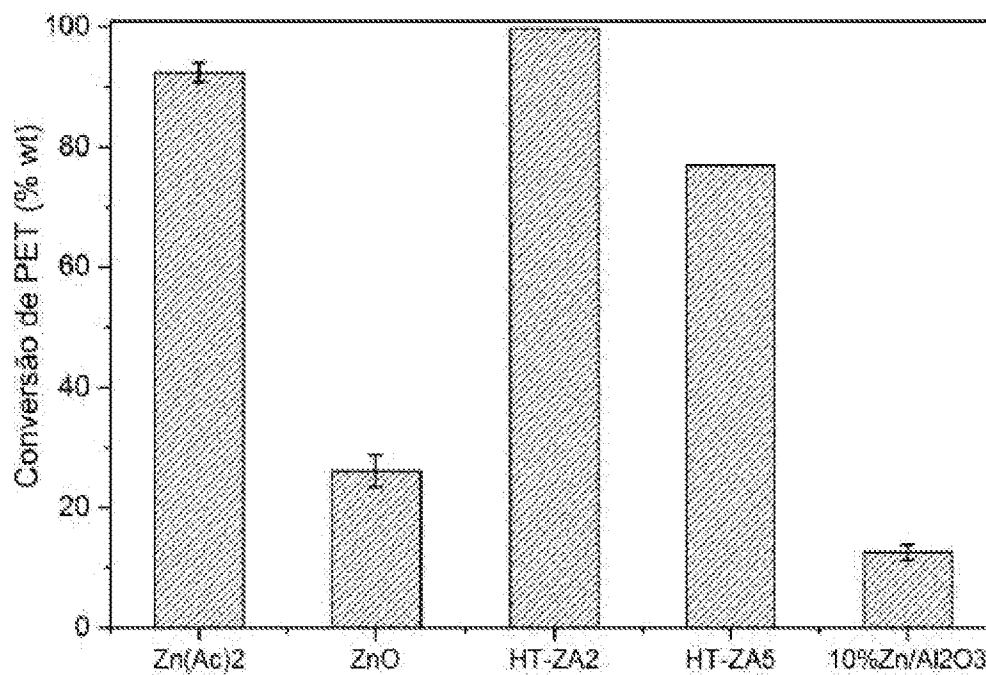
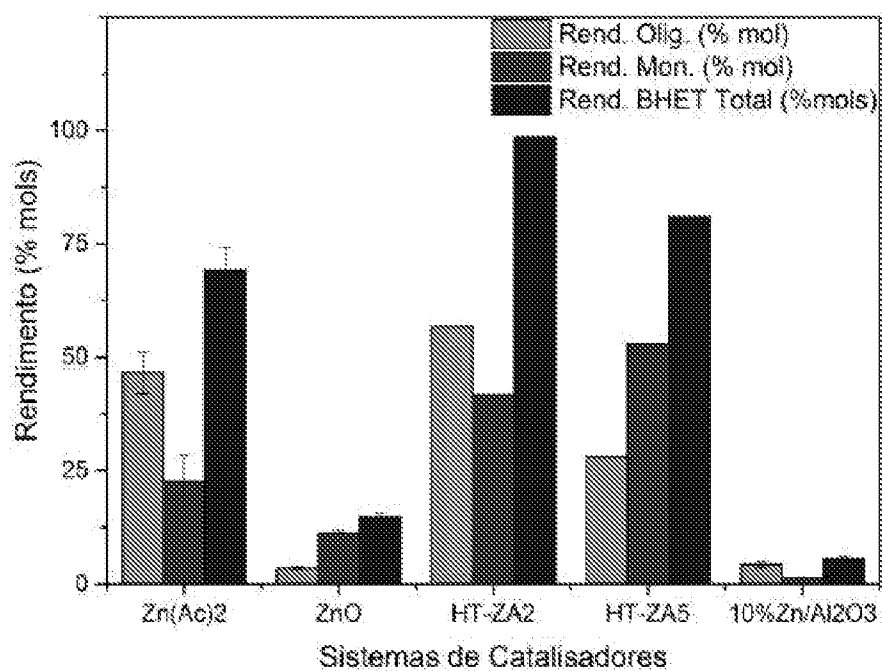


Figura 10

**Figura 11****Figura 12**

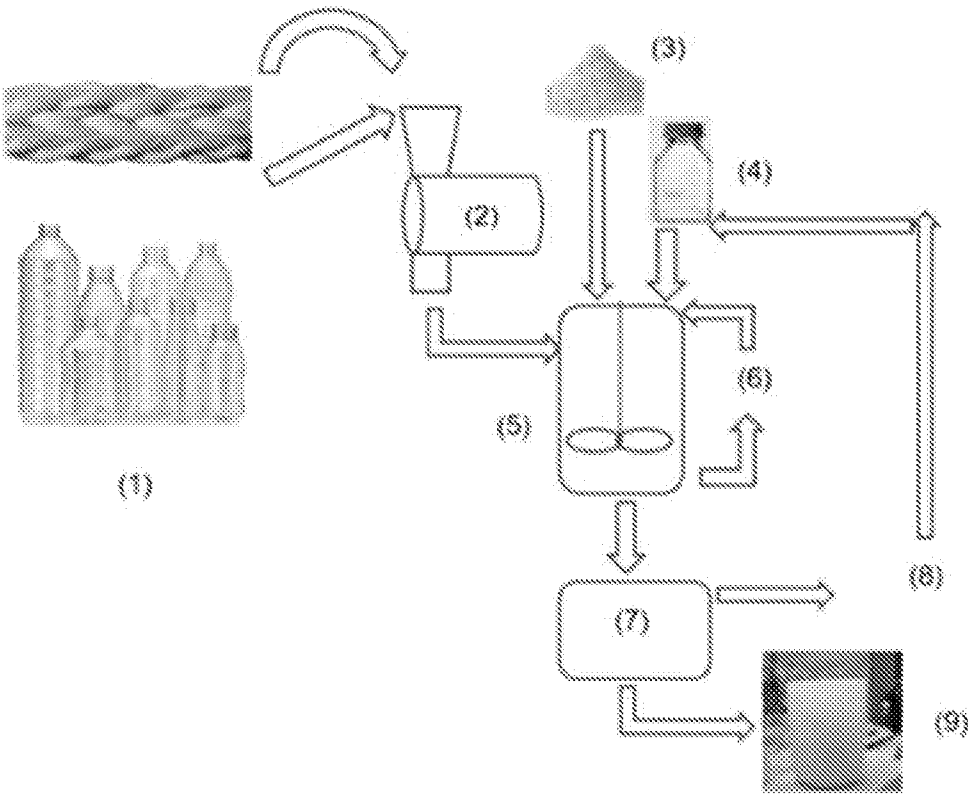


Figura 13

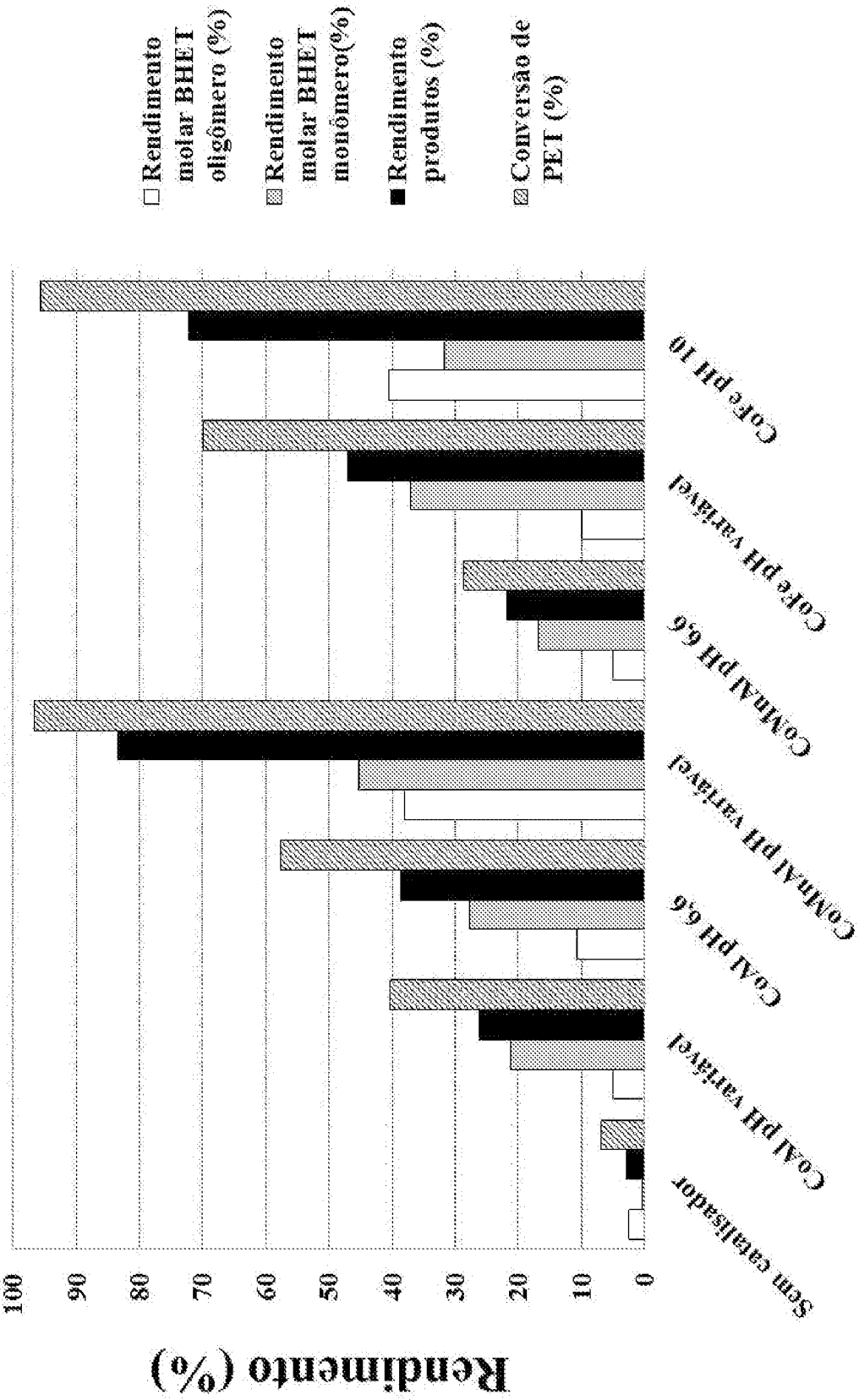


Figura 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C08K3/22 (2006.01), C08J1/24 (2006.01), C07C63/26 (2006.01), C08G63/183 (2006.01), C08G63/83 (2006.01) CPC: C08K3/22, C08J1/24, C07C63/26, C08G63/183, C08G63/83 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J1/24, C08G63/183 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Banco de Patentes Brasileiro INPI-BR, The Lens Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPODOC, STN (base CAPLUS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2184309 B1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO [JP]) 26 June 2013 (2013-06-26) see whole document	1
X	US 2010041913 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO [JP]) 18 February 2010 (2010-02-18) see whole document	1
X	WO 2016096767 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 June 2016 (2016-06-23) see whole document	1 and 3
X	F. Chen, F. Yang, G. Wang, W. Li, "Calcined Zn/Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)", J. Appl. Polym. Sci., 131, 41053, doi:10.1002/app.41053 11 June 2014 (2014-06-11) see whole document	1, 8 to 13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. 0 See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "F" earlier application or patent but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29/10/2019		Date of mailing of the international search report 19/02/2020
Name and mailing address of the ISA/ BR  INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Marink Veiga nº 9, 6º andar cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ +55 21 3037-3663		Authorized officer Mariana Moura Sampaio de Arruda Telephone No. +55 21 3037-3493/3742

EP 2184309 B1	2013-06-26	EP 2184309 A1	2010-05-12
		CA 2696089 A1	2009-02-26
		CN 101815742 A	2010-08-25
		CN 102633998 A	2012-08-15
		DK 2184309 T3	2013-07-08
		ES 2420687 T3	2013-08-26
		JP 2009046593 A	2009-03-05
		JP 5374846 B2	2013-12-25
		KR 20100066507 A	2010-06-17
		KR 101507627 B1	2015-03-31
		TW 200911875 A	2009-03-16
		TW 1453230 B	2014-09-21
		US 2010152413 A1	2010-06-17
		US 8247345 B2	2012-08-21
		US 2012136133 A1	2012-05-31
		US 9074047 B2	2015-07-07
		WO 2009025312 A1	2009-02-26
-----	-----	-----	-----
US 2010041913 A1	2010-02-18	US 9981248 B2	2018-05-29
		CA 2632998 A1	2008-01-03
		CN 101389688 A	2009-03-18
		DK 1972650 T3	2012-05-21
		ES 2383701 T3	2012-06-25
		HK 1132000 A1	2012-07-27
		KR 20080098361 A	2008-11-07
		KR 100970685 B1	2010-07-15
		NO 20084520 L	2008-10-27
		US 2015258530 A1	2015-09-17
		US 10035132 B2	2018-07-31
		WO 2008001473 A1	2008-01-03
-----	-----	-----	-----
WO 2016096767 A1	2016-06-23	FR 3030540 A1	2016-06-24
-----	-----	-----	-----

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

IPC: C08K3/22 (2006.01), C08J11/24 (2006.01), C07C63/26 (2006.01), C08G63/183 (2006.01), C08G63/83 (2006.01)

CPC: C08K3/22, C08J11/24, C07C63/26, C08G63/183, C08G63/83

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C08J11/24, C08G63/183

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes Brasileiro INPI-BR, The Lens

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, STN (base CAPLUS)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	EP 2184309 B1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO [JP]) 26 junho 2013 (2013-06-26) Ver documento inteiro	1
X	US 2010041913 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO [JP]) 18 fevereiro 2010 (2010-02-18) Ver documento inteiro	1
X	WO 2016096767 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 23 junho 2016 (2016-06-23) Ver documento inteiro	1 e 3
X	F. Chen, F. Yang, G. Wang, W. Li, "Calcined Zn/Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)", J. Appl. Polym. Sci., 131, 41053, doi:10.1002/app.41053 11 junho 2014 (2014-06-11) Ver documento inteiro	1, 8 a 13

☐ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

29/10/2019

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

19/02/2020

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

Mariana Moura Sampaio de Arruda

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional N°

PCT/BR201 9/050392

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
EP 2184309 B1	2013-06-26	EP 2184309 A1	2010-05-12
		CA 2696089 A1	2009-02-26
		CN 101815742 A	2010-08-25
		CN 102633998 A	2012-08-15
		DK 2184309 T3	2013-07-08
		ES 2420687 T3	2013-08-26
		JP 2009046593 A	2009-03-05
		JP 5374846 B2	2013-12-25
		KR 20100066507 A	2010-06-17
		KR 101507627 B1	2015-03-31
		TW 2009 11875 A	2009-03-16
		TW 1453230 B	2014-09-21
		US 2010152413 A1	2010-06-17
		US 8247345 B2	2012-08-21
		US 2012136133 A1	2012-05-31
		US 9074047 B2	2015-07-07
		WO 20090253 12 A1	2009-02-26
-----	-----	-----	-----
US 2010041913 A1	2010-02-18	US 9981248 B2	2018-05-29
		CA 2632998 A1	2008-01-03
		CN 101389688 A	2009-03-18
		DK 1972650 T3	2012-05-21
		ES 2383701 T3	2012-06-25
		HK 1132000 A1	2012-07-27
		KR 20080098361 A	2008-11-07
		KR 100970685 B1	2010-07-15
		NO 20084520 L	2008-10-27
		US 2015258530 A1	2015-09-17
		US 10035132 B2	2018-07-31
		WO 2008001473 A1	2008-01-03
-----	-----	-----	-----
WO 2016096767 A1	2016-06-23	FR 3030540 A1	2016-06-24
-----	-----	-----	-----