



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 132022019265-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede o presente CERTIFICADO DE ADIÇÃO DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular propriedade do aperfeiçoamento ou desenvolvimento introduzido na invenção patenteada, conforme discriminado neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dele decorrentes, previstos na legislação em vigor.



(21) Número do Depósito: BR 132022019265-0

(22) Data do Depósito: 26/09/2022

(61) Pedido Principal: BR 102014029870-3 de 28/11/2014

(43) Data da Publicação Nacional: 28/02/2023

(51) Classificação Internacional: C08J 11/04; C07C 51/00; B29B 17/02; C09K 3/22.

(52) Classificação CPC: C08J 11/04; C07C 51/00; B29B 17/02; C09K 3/22.

(54) Título: RESINA SUPRESSORA DE PÓ E USO DA RESINA

(73) Titular: VALE S.A., Pessoa Jurídica. CGC/CPF: 33592510000154. Endereço: PRAIA DE BOTAFOGO Nº 186, SALAS 701, 1101, 1601, 1701, 1801, 1901, BOTAFOGO, Rio de Janeiro, RJ, BRASIL(BR), 22250-145, Brasileira; UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES, Órgão Público. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AVENIDA FERNANDO FERRARI, Nº 514, CAMPUS I, GOIABEIRAS, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29075-910, Brasileira

(72) Inventor: RENATA ELINE FRANK VASCONCELOS; ELOI ALVES DA SILVA FILHO; CARLOS VITAL PAIXÃO DE MELO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/11/2014, observadas as condições legais

Expedida em: 18/07/2023

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“RESINA SUPRESSORA DE PÓ E USO DA RESINA”**Certificado de Adição da Patente BR102014029870-3, depositada em 28/11/2014****CAMPO DO CERTIFICADO DE ADIÇÃO E DESCRIÇÃO RESUMIDA**

[001] A patente BR102014029870-3, depositada em 28/11/2014 e aqui incorporada por referência, está inserida nos setores técnicos de mineração, logística, granéis sólidos não alimentícios e de reciclagem de materiais poliméricos. Mais especificamente a invenção refere-se um processo de obtenção de uma resina, utilizada como supressora de pó. O processo deriva da reciclagem química do polímero termoplástico politereftalato de etileno (ou PET). É revelado um método para a obtenção da resina supressora de pó, utilizando-se da metodologia de reação de despolimerização do polímero politereftalato de etileno obtido de garrafas PET pós-consumo (PETpc), em presença de um tensoativo catiônico, quaternário de amônio. Também faz parte da invenção um processo para inibição da emissão de particulados através do uso da resina supressora de pó conforme obtida na presente invenção.

[002] O presente certificado de adição trata de um método para a obtenção da resina supressora de pó, conforme revelado na patente BR102014029870-3, em que, visando a redução de custos operacionais, a resina é produzida na ausência de correção de pH da solução reacional, de modo que a formação de sal não ocorre e, por sua vez, não se faz necessário realizar a extração com solvente alcoólico. Ainda, a produção da resina do presente certificado de adição é feita sob resfriamento passivo (temperatura ambiente). O presente certificado de adição também trata da resina assim obtida e do seu uso.

ESTADO DA TÉCNICA

[003] A indústria de mineração é de grande importância para a economia de muitos países. De acordo com o conhecimento comum ao estado da técnica os minérios são comercializados (principalmente o minério de ferro) em sua forma natural ou comprimidos como, por exemplo, na forma de pelotas. No segundo caso, antes de serem transportadas, estas pelotas são submetidas a tratamento por calor nos fornos das fábricas e só então são manipuladas, embaladas e transportadas. Apesar de este procedimento ser regularmente utilizado é do conhecimento comum que existem

muitas desvantagens oriundas deste processo de produção, entre elas a formação de grandes quantidades de partículas finas, ou pó de minério, ou particulados de minérios, devido ao constante atrito entre as pelotas.

[004] Este pó de minério é liberado no ambiente e acaba atingindo as facilidades dos portos e as comunidades que ficam próximas a portos ou fábricas, nas cidades onde os processos de mineração e pelletização de minérios possuem um papel econômico relevante. A emissão destes particulados causa, além de problemas à saúde, transtornos à vida cotidiana dos moradores das comunidades do entorno e problemas ambientais.

[005] Diversos inibidores da emissão de particulados já foram descritos pelo estado da técnica, como água, polímeros, óleos minerais e derivados alcoólicos, entretanto, o desenvolvimento de supressores de pó que sejam eficientes, ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis permanece um desafio atual.

[006] O politereftalato de etileno é um polímero termoplástico integrante de uma categoria de polímeros que contém o grupo funcional éster na sua cadeia principal, denominada poliésteres. Ele é amplamente utilizado na fabricação de embalagens plásticas, principalmente para bebidas, em função de sua alta transparência e resistência. Nos últimos anos a demanda por estes plásticos tem crescido de forma significativa, o que resulta em dois grandes problemas potenciais na cadeia produtiva do PET. O primeiro destes problemas refere-se à origem da matéria-prima para a produção do PET, visto que como todos os polímeros, os poliésteres são feitos de materiais derivados do refinamento e da reforma do petróleo (matéria-prima petroquímica), tendo a matéria prima os impactos do alto custo e do fato de sua origem ser de fonte não renovável. O segundo problema é ambiental e se refere ao descarte dos produtos feitos com PET, especialmente as garrafas e outros utensílios plásticos que se tornam sérios agentes de poluição, pois são produzidos e descartados em imensas quantidades. O descarte dos resíduos de plástico é um problema crônico mundial. Assim, motivações econômicas, ambientais e de sustentabilidade mobilizam a busca por melhorias e inovações relacionadas à reciclagem do PET e ao aproveitamento de seus subprodutos. A patente BR102014029870-3

surpreendentemente revela que é possível a obtenção de uma resina supressora de pó utilizando-se subprodutos da reciclagem de plásticos, particularmente do PET pós-consumo (PETpc).

[007] São conhecidos do estado da técnica alguns processos de reciclagem de plásticos, ou materiais poliméricos, que buscam tanto a reutilização destes materiais quanto a sua decomposição, a fim de se obter matérias-primas recicladas que possam retornar à cadeia produtiva de fabricação de polímeros ou serem utilizadas para outras finalidades com interesse comercial.

[008] Para cada tipo de material polimérico existem metodologias específicas de reciclagem. Em geral, a separação dos plásticos dá início ao processo de reciclagem e deve ser feita considerando-se as propriedades físicas dos polímeros, como densidade, condutividade térmica, temperatura de amolecimento, entre outras propriedades.

[009] A classificação dos plásticos é feita em função dos tipos de transformações necessárias para a reciclagem, que são definidas em quatro tipos: primária ou pré-consumo, direcionada ao reaproveitamento de resíduos poliméricos industriais e obtendo produtos com características equivalentes às dos produtos originais; secundária ou pós-consumo, direcionada à transformação de resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos e obtendo produtos que tenham menor exigência que o polímero virgem e que são utilizados na produção de outros materiais; terciária, também conhecida como reciclagem química, envolvendo a produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos e onde plásticos pós-consumo são transformados em monômeros e reutilizados na produção de novos plásticos com qualidade semelhantes a do polímero original; e, por fim, reciclagem quaternária, também conhecida como reciclagem energética, onde ocorre recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. Além destes tipos de reciclagem também existe a reciclagem mecânica, que é realizada através do reprocessamento dos plásticos por extrusão, obtendo-se material polimérico transformado em *pellets* (grãos de plásticos).

[0010] No caso de plásticos pós-consumo do tipo PET o principal tipo de transformação atualmente utilizado para sua decomposição é a reciclagem terciária ou química, também conhecida como despolimerização ou decomposição química. A decomposição química do PET se fundamenta na reversibilidade da reação de polimerização e pode ser realizada pelos processos químicos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise, podendo ser catalisada por ácidos, bases, ou catalisadores neutros.

[0011] Por meio de hidrólise o PET é despolimerizado em seus monômeros, o ácido tereftálico e o etilenoglicol. Após purificação estes materiais podem ser utilizados para repolimerização ou para outros fins de importância comercial, propiciando economia e diminuindo a demanda por derivados de petróleo, matérias-primas não-renováveis.

[0012] Alguns trabalhos da literatura utilizam apenas soluções de hidróxido de sódio e metanol na reação de despolimerização, e outros trabalhos utilizam acetato de zinco como catalisador, mas em geral os processos se caracterizam por um tempo médio reacional longo, de 3 a 6h, o que representa um alto custo de energia.

[0013] A patente BR102014029870-3 revela que o uso de tensoativos catiônicos, no processo de obtenção da resina supressora de pó a partir da decomposição química do PET demonstrou resultados surpreendentes em relação às características do processo e do produto final obtido. Já no presente certificado de adição, resultados promissores foram também obtidos utilizando-se, preferivelmente, quaternário de amônio, como tensoativo catiônico.

[0014] No artigo de revisão de Daniel Paszun and Tadeusz Spychaj [*Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, vol.36, p.1373-1383, 1997] são apresentados os avanços para a reciclagem do PET iniciados na década de 80. Tais avanços foram importantes para a diminuição dos custos do processo, entretanto, outros catalisadores são também citados, mas nenhum processo utilizou tensoativos como catalisador.

[0015] SOUZA *et.al.*, buscando otimizar o processo de despolimerização do PET fez uso do tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (DDS) e de tensoativos não-iônicos do tipo TweenTM (ésteres de sorbitam polietoxilados derivados de ácidos

graxos), buscando aumentar a eficiência da reciclagem química de PET, através de hidrólise em meio básico, visando a obtenção do ácido tereftálico para fins de repolimerização [SOUZA, L.; TORRES, M.C.M.; RUVOLLO FILHO, A.C. Despolimerização do Poli(Tereftalato de Etileno) – PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.18, nº4, p.334-341, 2008]. O resultado observado foi que o uso de tensoativos não resultou em aumento da eficácia do processo e ainda adicionou impurezas ao ácido tereftálico recuperado.

[0016] Os processos até então apresentados para a despolimerização do PET proporcionavam o inconveniente de demandar longos períodos de reação e elevado consumo de energia para obter como produto final o ácido tereftálico e o etilenoglicol, o que acabava demandando um custo significativo na cadeia de reciclagem.

[0017] A patente brasileira PI0200325, por exemplo, descreve a obtenção de ácido tereftálico por meio de reciclagem química de PET realizada a partir de uma reação do polímero com hidróxido de sódio, sob uma pressão máxima de 15 atm e temperatura de até 198°C, obtida com uma taxa de aquecimento entre 15 e 25°C/min. Ao final da reação, o reator é resfriado e o tereftalato dissódico, produto sólido da reação, é separado por filtração. A solução de tereftalato dissódico é posta para reagir com ácido sulfúrico até o pH da solução atingir o valor 3, quando todo o ácido tereftálico precipita, sendo necessária sua filtração, secagem, moagem e peneiramento.

[0018] A invenção descrita no pedido de patente BR102013001662-4, descreve a reação de despolimerização de garrafa PET pós-consumo utilizando o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), em hidrólise alcalina, visando a obtenção do monômero ácido tereftálico.

[0019] A patente BR102014029870-3 revela um processo que, através do uso de catalisadores e condições reacionais específicos, permite que a decomposição química do PET seja realizada através de uma metodologia rápida, eficiente e de baixo custo para a obtenção de uma resina intermediária, contendo etilenoglicol, sendo que a partir desta resina intermediária é então possível obter a resina supressora de pó de interesse.

[0020] Surpreendentemente, na patente BR102014029870-3, a decomposição química do PET é realizada em temperaturas inferiores às descritas no estado da técnica, não havendo a necessidade de um controle da pressão e da taxa de aquecimento. Além disso, o processo da presente invenção utiliza um sistema reacional simples que necessita apenas de um conector de refluxo para resfriar o processo durante a reação e evitar perdas por volatilização dos reagentes. Outro fator interessante na presente invenção é o uso do tensoativo CTAB como catalisador e a redução no tempo de reação de despolimerização.

[0021] A relevância da invenção descrita na patente BR102014029870-3 também pode ser destacada pelo fato de que uma tonelada de PET decomposta gera em média 300 litros de etileno glicol.

OBJETIVOS E VANTAGENS DA INVENÇÃO, SOLUÇÃO PROPOSTA PARA O PROBLEMA EXISTENTE, VANTAGENS EM RELAÇÃO AO ESTADO DA TÉCNICA.

[0022] A invenção descrita na patente BR102014029870-3 trata de um processo de obtenção de resina supressora de pó por meio da reciclagem química do polímero termoplástico PET. O processo do presente certificado de adição utiliza a metodologia de reação de despolimerização do polímero PET obtido principalmente a partir de resíduos de garrafa PET pós-consumo, na presença de um tensoativo catiônico, conforme revelado na patente BR102014029870-3, porém utilizando, preferivelmente, quaternário de amônio.

[0023] Assim como na patente BR102014029870-3, um dos objetivos do presente certificado de adição é a recuperação e reciclagem sustentável de materiais poliméricos visando a obtenção de uma resina supressora de pó.

[0024] O processo descrito na patente BR102014029870-3 consiste na produção de uma resina intermediária contendo etilenoglicol, que é obtida como produto derivado do processo de reciclagem química do PET pós-consumo, tal resina sendo utilizada para a subsequente obtenção de um supressor de pó, ou seja, com o objetivo de solucionar o inconveniente ocasionado pela geração de pó no processo logístico, por exemplo transporte de minério em vagões.

[0025] Não obstante, o processo de despolimerização da patente BR102014029870-3, que ocorre na presença de tensoativo catiônico como catalisador, além das vantagens técnicas apresentadas ainda proporciona a geração do ácido tereftálico como subproduto da decomposição do PET, cabendo ressaltar que o ácido tereftálico possui considerável valor comercial agregado após sua extração.

[0026] Vantajosamente, o processo de despolimerização do presente certificado de adição é realizado sem correção de pH da solução reacional, não havendo, assim, formação de sal e, por sua vez, isento da etapa de extração com solvente alcoólico realizada na patente BR102014029870-3.

[0027] Outra vantagem da invenção descrita na patente BR102014029870-3 é a obtenção de um produto comercialmente viável como resultado de um processo de reciclagem o que representa uma alternativa de destinação rentável para resíduos de empresas e de comunidades. Cabe também ressaltar que, assim como no processo da patente BR102014029870-3, no presente certificado de adição o PET pode se apresentar na forma de grânulos do material virgem, flocos de resíduos industriais ou pós-consumo, bem como nos mais variados tamanhos de partícula e cores. Também é irrelevante a cor do PET de origem, podendo-se utilizar, por exemplo, tanto garrafas PET de cor verde ou transparentes, sem prejuízo ao tempo reacional e à qualidade ou pureza do produto final. Este aspecto também contribui para a rapidez no processo, por não serem necessárias etapas adicionais de separação do PET de acordo com sua cor de origem.

[0028] Adicionalmente a patente BR102014029870-3 permite a agregação do valor comercial ao produto da reciclagem uma vez que os valores de mercado do supressor de pó de minérios resultante do processo, ou mesmo dos produtos intermediários ácido tereftálico e etilenoglicol, são muito superiores ao valor de mercado da matéria-prima original (massa bruta de polímero, principalmente PET, oriundo de processos de seleção e reciclagem sem beneficiamentos adicionais).

[0029] Outra vantagem da patente BR102014029870-3 é a sua contribuição para o desenvolvimento ambiental e sustentabilidade, uma vez que seu processo utiliza como matéria-prima resíduos plásticos e que a utilização deste processo também

permite a qualificação de catadores de materiais recicláveis (mão-de-obra geralmente desqualificada) para a obtenção da matéria-prima, oferecendo-lhes condições básicas de trabalho e geração de renda.

[0030] Também outra vantagem da patente BR102014029870-3 é que, através do uso do processo objeto da invenção é possível promover o desenvolvimento da comunidade do entorno de grandes empresas e comunidades produtoras de grandes volumes de resíduos poliméricos como descarte, além de beneficiar comunidades e cooperativas de catadores envolvidos em coleta seletiva e na cadeia de reciclagem, através da venda dos produtos derivados da reciclagem e do supressor de pó.

[0031] Ainda outra vantagem do processo da patente BR102014029870-3 é o fato dele ser um processo de simples execução, possibilitando ser utilizado por qualquer empresa que utilize pátios de pilhas de materiais a granel, como o minério e/ou transporte do granel não alimentício por ferrovias, especialmente projetos instalados em áreas remotas, distantes dos centros industriais, onde custos logísticos representam um entrave para a remoção de resíduos poliméricos poderão se beneficiar da presente invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0032] A Figura 1 é uma representação das reações químicas de despolimerização do PETpc que ocorrem no processo objeto da patente BR102014029870-3, demonstradas sem a adição de CTAB (Reação I) e com a adição de CTAB (Reação II).

[0033] A Figura 2 ilustra a caracterização da resina de PET por espectroscopia no infravermelho, no modo transmissão, segundo a patente BR102014029870-3.

[0034] A Figura 3 ilustra a caracterização da resina de PET por espectroscopia no infravermelho, no modo transmissão, de acordo com o presente certificado de adição.

[0035] A Figura 4 ilustra a análise termogravimétrica (TGA) do produto segundo a patente BR102014029870-3, sendo os experimentos realizados a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de N_2 e oxidante (ar sintético) em um

intervalo de temperatura de 30 a 450°C. A figura 4(a) se refere ao TPA e a figura 4(b) ao PETpc.

[0036] A Figura 5 ilustra as curvas de DSC para as amostras de (a) PETpc e (b) TPA, segundo a patente BR102014029870-3.

[0037] A Figura 6 ilustra a análise termogravimétrica (TGA) do produto segundo o presente certificado de adição, sendo os experimentos realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte de argônio e oxidante (ar sintético) em um intervalo de temperatura de 30 a 800°C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0038] A matéria requerida no presente certificado de adição de invenção será detalhada doravante, a título de exemplo e não limitativo, uma vez que os materiais e métodos aqui revelados podem compreender diferentes detalhes e procedimentos, sem fugir ao escopo da invenção.

[0039] Para a realização da invenção descrita na patente BR102014029870-3 é comum que o plástico PET pós-consumo (PETpc) seja submetido a um processo preliminar de reciclagem e limpeza antes da sua reação de despolimerização, caracterizado por compreender i) a seleção resíduos plásticos compostos por PETpc a partir de coleta seletiva; ii) a remoção de partes de materiais distintos ao PETpc dos resíduos plásticos (como, por exemplo, bico e fundo de garrafas); iii) lavagem; iv) secagem; v) moagem e uniformização do tamanho dos fragmentos.

[0040] Após o processo de limpeza se inicia o processo de reciclagem química do PETpc propriamente dito segundo o presente certificado de adição, compreendendo as seguintes etapas: i) despolimerização dos fragmentos limpos de PETpc na presença de um tensoativo catiônico e em meio alcalino; ii) diluição em água para solubilização do monômero de ácido tereftálico (TPA); iii) filtração do meio remanescente contendo resina intermediária, PETpc residual e demais impurezas; iv) submissão da solução obtida da etapa iii) a um processo de resfriamento passivo, obtendo-se a resina intermediária; v) adição de um agente de incremento de viscosidade à resina intermediária obtida na etapa iv), obtendo-se uma resina de supressão de pó e vi)

adição de um agente para aumento da hidrofobicidade da resina de supressão de pó obtida na etapa v).

[0041] Diferentemente do procedimento realizado na patente BR102014029870-3, não há correção de pH da solução reacional, apenas de diluição em água, visando a redução de custo operacional do processo com a compra de ácido. Como a etapa ii) de neutralização realizada na patente BR102014029870-3 não ocorre no processo do presente certificado de adição, não há formação de sal e, portanto, não há a necessidade de realizar a extração com solvente alcoólico. Ainda, a etapa iv) de evaporação de água realizada na patente BR102014029870-3 não é realizada no processo do presente certificado de adição, sendo feito apenas um resfriamento passivo (temperatura ambiente) do tanque que armazena a resina supressora.

[0042] O tensoativo catiônico utilizado na etapa i) trata-se, preferivelmente, de quaternário de amônio.

[0043] A reação de despolimerização conforme descrita na etapa i) é realizada de 1 a 3 horas, sendo que a temperatura é mantida dentro de uma faixa de 90 a 110°C.

[0044] O agente de incremento de viscosidade adicionado na etapa v) é selecionado do grupo constituído por substâncias hidrofílicas.

[0045] O agente para aumento da hidrofobicidade adicionado na etapa vi) é selecionado do grupo constituído por lignina obtida de vegetais e cera de polietileno, sendo preferivelmente a lignina obtida de folhas e galhos de árvores através de extração com mistura hidroalcoólica a 50%. Esse reagente está relacionado com a estabilidade do filme formado na superfície de aplicação do supressor, sendo que, quanto mais hidrofóbica for a resina, mais eficiente ela será na supressão de pó.

[0046] O produto de resina foi caracterizado, em termos estruturais, como descrito abaixo.

[0047] A caracterização da resina de PET por espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrômetro de FTIR, FTLA 2000-102 (ABB-BOMEM), no modo transmissão. As análises foram registradas com resolução de 4 cm^{-1} , em um intervalo de comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1} e média de 32 varreduras. O espectro obtido segundo a patente BR102014029870-3 é mostrado na Figura 2, onde foi

observado que a resina é composta por grupos funcionais característicos nos cinco picos de absorção 3373, 1457, 1296, 1075 e 1037 cm^{-1} respectivamente. O espectro obtido segundo o presente certificado de adição é mostrado na Figura 3.

[0048] As atribuições dos picos são para deformações axiais nas regiões de 3373 cm^{-1} para o grupo O-H; 1639 cm^{-1} para o grupo C=O; 1457 e 1296 para o etileno glicol (EG) e 1075 para o grupo (C=O)-O, onde as diferenças são observadas no aparecimento de absorção intensa e larga na região de 3373 cm^{-1} . Este espectro mostra a especificidade da resina PET, onde foi possível observar os produtos de despolimerização do PET.

[0049] No espectro obtido segundo o presente certificado de adição (Figura 3) é mostrado o espectro vibracional no infravermelho para a resina PETpc atual, que é produzida no reator de 2000 litros. Neste caso, é possível observar o mesmo comportamento com ou sem aditivos, o que mostra que não há diferença quando os aditivos são adicionados na resina original, revelada na patente BR102014029870-3. No espectro da Figura 3, foi feita uma complementação da presença do etilenoglicol puro usando um produto comercial puro da marca UNION para comparar com os produtos da despolimerização. Foi possível verificar que o espectro do etilenoglicol puro é bem diferente quando comparado com a resina obtida no presente certificado de adição, demonstrando que a resina contém um percentual mínimo de etilenoglicol em sua composição.

[0050] A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu TG-50, onde 10 mg da amostra foi utilizada para a análise, sendo os experimentos realizados a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de N_2 e oxidante (ar sintético) em um intervalo de temperatura de 30 a 450°C , mostrado na Figura 4 (a,b).

[0051] A análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foi realizada em um equipamento Q100 (TA Instruments) controlado pelo software Universal V4.7 (TA Instruments). Os dados foram obtidos a taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto, com fluxo de N_2 de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 260°C , mostrado nas Figuras 5 e 6.

[0052] Estes resultados mostram que a Figura 4 (a,b) apresentou uma faixa de decomposição térmica na faixa de 250 e 350°C. No entanto, o PETpc apresentou uma maior estabilidade térmica na faixa de 310 a 600 °C em atmosfera oxidante e de 370 a 500°C em atmosfera inerte. A primeira perda de massa se deve a presença de comônômeros como dietileno glicol (DEG). A segunda perda de massa é a presença de EG na cadeia carbônica do PETpc.

[0053] Os resultados da Calorimetria DSC, Figura 4 e 5, representam as curvas de resfriamento e aquecimento para o PETpc e TPA respectivamente.

[0054] A resina obtida foi originada do PETpc e, portanto, em sua composição gerou o TPA após reação de despolimerização, onde a curva de resfriamento não apresenta um pico de cristalização (T_c) definido, logo, o material possui uma cinética de cristalização lenta, justificando a sua alta massa molar e a presença de copolímeros que retardam o processo de cristalização (propriedade que fornece ao PET a transparência desejada durante o processamento por injeção-sopro), Figura 4(a). A cristalização do PETpc só se completa quando a segunda curva de aquecimento é realizada, sendo observado um $T_c = 158^\circ\text{C}$, Figura 4(a). A segunda curva de aquecimento mostrou uma temperatura de transição vítrea, $T_g = 81^\circ\text{C}$ e temperatura de fusão, $T_m = 247^\circ\text{C}$ para PETpc concordando com os trabalhos publicados pelo grupo do Prof. De Paoli (Spinace, M.A.; De Paoli, M-A., J. Appl. Polym. Sci, **78**, p.20 (2001)). Por outro lado, na Figura 4(b), observou-se um pico de $T_c = 190^\circ\text{C}$ e $T_m = 225^\circ\text{C}$ que são característicos para as amostras de TPA recuperados na despolimerização do PETpc e presentes produtos da preparação da resina.

[0055] Também foi determinado o ponto de Fluidez da resina, pelo método manual, em que o valor determinado do ponto de fluidez para a resina PETUFES foi de -22°C , e isto mostra que a resina PET demonstra uma boa estabilidade em condições críticas de baixas temperaturas.

[0056] Em uma concretização preferida a reação de despolimerização descrita na etapa i) do processo da patente BR102014029870-3 é realizada em meio alcalino (NaOH 7,5 Mol/L) a uma temperatura de 100°C , em reator de aço inox sob controle de temperatura, pressão, tempo e pH.

[0057] Os exemplos a seguir são apresentados para melhor compreensão de concretizações preferidas da patente BR102014029870-3 e do presente certificado de adição, não sendo estes limitantes do escopo de proteção.

Exemplo 1: reação de despolimerização do PETpc na presença do tensoativo CTAB.

[0058] A reação de despolimerização na patente BR102014029870-3 é realizada utilizando-se o PETpc previamente limpo com água e detergente e seco, posteriormente moído em tamanhos de 1cm X 1cm. Os fragmentos de PETpc são adicionados em um balão de fundo chato com três juntas com capacidade para 1000mL, em presença de 650 mL da solução de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração de 7,5 mol/L e na presença de 160 mL do tensoativo catiônico CTAB, mantidos sob agitação constante por 60min na temperatura de 100°C.

[0059] Após 60min da reação de despolimerização adicionou-se ácido clorídrico concentrado para a neutralização do NaOH e precipitação do monômero de ácido tereftálico (TPA) juntamente com sal cloreto de sódio (NaCl), que são removidos por filtração. O meio remanescente, contendo etilenoglicol, é filtrado a vácuo e adiciona-se o álcool isopropílico para retirada do excesso de sal cloreto de sódio (NaCl). A solução obtida é novamente submetida a um processo de evaporação a 100°C para a retirada do excesso de água, obtendo-se 200 mL da resina intermediária.

Exemplo 2: elaboração da resina supressora de pó.

[0060] A 200 mL da resina intermediária obtida conforme a descrição do Exemplo 2 da patente BR102014029870-3 adicionou-se 10g do produto PVP K-90 (polivinilpirrolidona) a fim de aumentar sua viscosidade final, obtendo-se a resina supressora de pó descrita na patente BR102014029870-3, com densidade $d=1,17\text{g/mL}$ e viscosidade de $\eta=55,6\text{ mm}^2/\text{s}$ ou 55,6 cSt.

[0061] Os resultados apresentados nos Exemplos 1 e 2 comprovam a relevância e inventividade da patente BR102014029870-3, ao demonstrarem que a presença do tensoativo catiônico no meio reacional permite que a reação para obtenção da resina intermediária seja realizada em um tempo muito inferior (2h de acordo com o Exemplo 1), quando comparado ao tempo reacional da reação sem a presença do tensoativo catiônico (tempo médio de 6h, de acordo com o estado da técnica). Além da

significativa redução do tempo reacional destaca-se que produtos de alta pureza são obtidos através do processo da presente invenção. A Figura 1 representa os esquemas das reações químicas de despolimerização do PETpc, com ou sem o uso do tensoativo CTAB como catalisador.

[0062] Alternativamente, ainda como parte da invenção da patente BR102014029870-3, à resina supressora de pó poderão ser adicionados outros componentes a fim de tornar a resina mais hidrofóbica. Como exemplo de aditivo, mas sem limitar a compreensão do escopo da presente invenção, poderá ser adicionada lignina de vegetais (como folhas e galhos de árvores) obtida através de extração com uma mistura de 50% de álcool etílico e 50% de água destilada.

Exemplo 3: reação de despolimerização do PETpc na presença do tensoativo quaternário de amônio (cloreto de dodecil trimetilamônio).

[0063] A reação de despolimerização no presente certificado de adição é realizada utilizando-se o PETpc previamente limpo com água e detergente e seco, posteriormente moído. Os fragmentos de PETpc são adicionados em um reator com capacidade para 2000 L, em presença de 300kg da solução de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração de 50% (p/v) e na presença de 7 a 8 kg do tensoativo catiônico quaternário de amônio (cloreto de dodecil trimetilamônio), mantidos sob agitação constante de 1 a 3 horas na temperatura de 97 a 103 °C.

[0064] Após o tempo da reação de despolimerização, adicionou-se água para dissolução do monômero de ácido tereftálico (TPA). O meio remanescente, contendo resina intermediária, PETpc residual e demais impurezas é filtrado e a solução obtida é submetida a um processo de resfriamento passivo até a temperatura ambiente, obtendo-se 6000 L da resina intermediária.

Exemplo 4: elaboração da resina supressora de pó.

[0065] A 3000 L da resina intermediária obtida conforme a descrição do Exemplo 3 do presente certificado de adição adicionou-se 4,5 kg da substância hidrofílica (hidrogel) a fim de aumentar sua viscosidade final, obtendo-se a resina supressora de pó, com densidade $d=1,17\text{g/mL}$ e viscosidade de $\eta=55,6\text{ mm}^2/\text{s}$ ou 55,6 cSt.

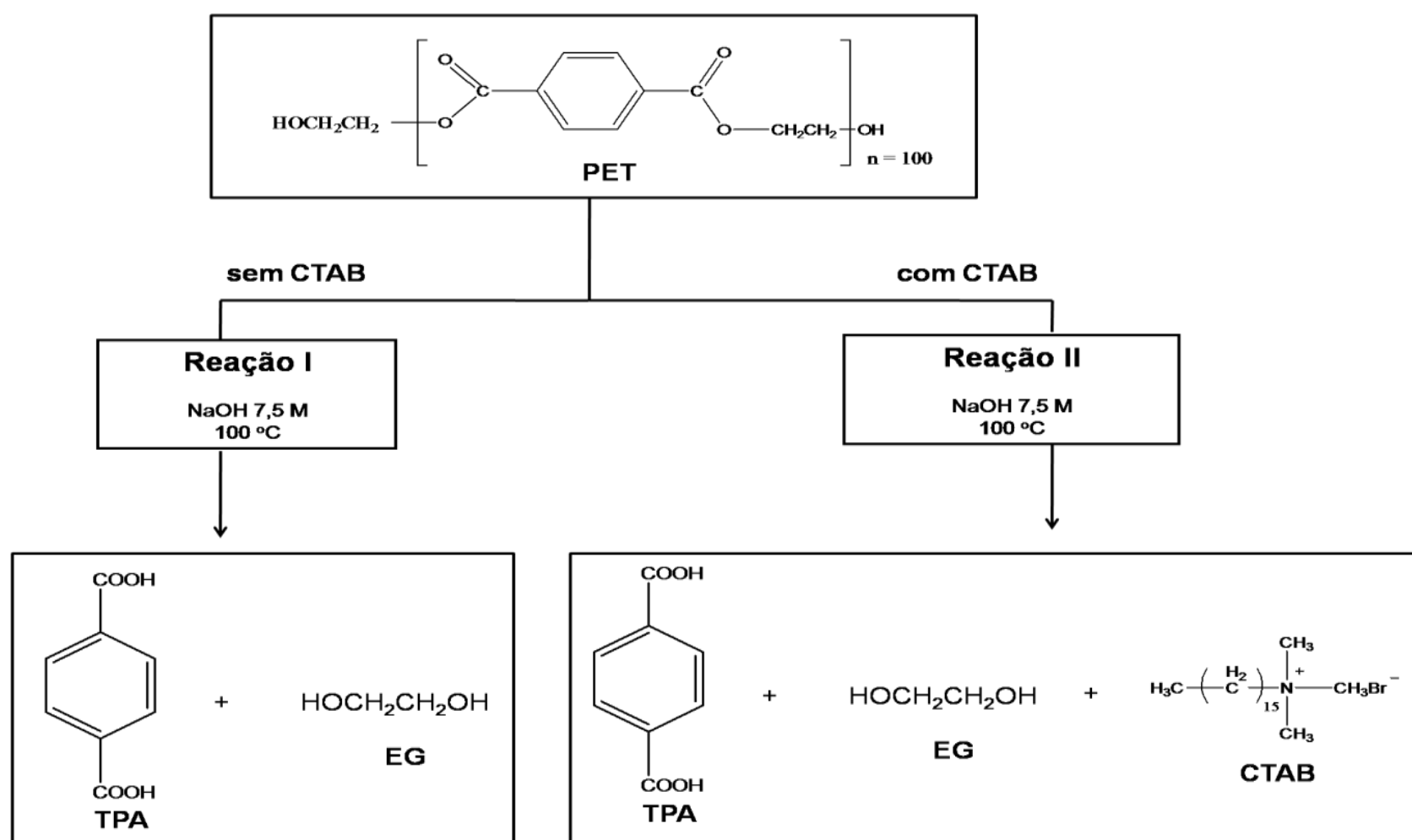
[0066] Assim como na patente BR102014029870-3, os resultados apresentados nos Exemplos 3 e 4 comprovam a relevância e inventividade da invenção descrita no presente certificado de adição, ao demonstrarem que a presença do tensoativo catiônico no meio reacional permite que a reação para obtenção da resina intermediária seja realizada em um tempo muito inferior (2h de acordo com o Exemplo 3), quando comparado ao tempo reacional da reação sem a presença do tensoativo catiônico (tempo médio de 6h, de acordo com o estado da técnica. A Figura 1 representa os esquemas das reações químicas de despolimerização do PETpc, com ou sem o uso do tensoativo catiônico como catalisador.

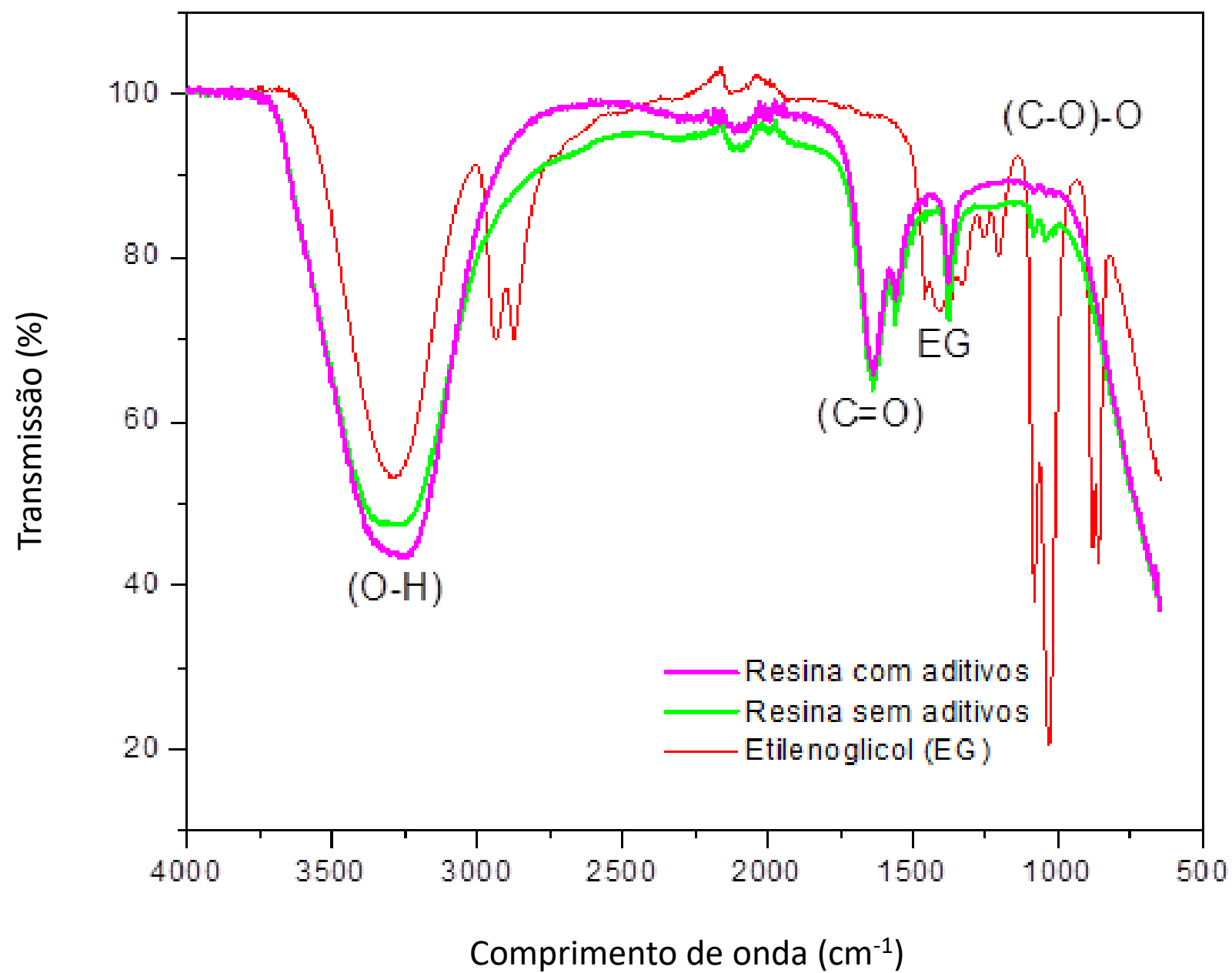
[0067] Ainda como parte da invenção do presente certificado de adição, à resina supressora de pó poderão ser adicionados outros componentes a fim de tornar a resina mais hidrofóbica, assim como na patente BR102014029870-3. Como exemplo de aditivo, mas sem limitar a compreensão do escopo da presente invenção, poderá ser adicionada lignina de vegetais (como folhas e galhos de árvores) obtida através de extração com uma mistura de 50% de álcool etílico e 50% de água destilada.

[0068] Tendo sido a presente invenção descrita na forma de suas concretizações preferidas e exemplos deve-se compreender que outras possíveis variações estão cobertas pelo escopo da presente invenção, sendo este limitado apenas pelo conteúdo de suas reivindicações, incluindo possíveis modificações equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. RESINA SUPRESSORA DE PÓ, caracterizada pelo fato de que a resina é obtida a partir de um processo de despolimerização de politereftalato de etileno obtido de garrafas PET pós-consumo (PETpc) que compreende as etapas de:
 - i) despolimerização dos fragmentos limpos de PETpc na presença de um tensoativo catiônico e em meio alcalino;
 - ii) diluição em água para solubilização do monômero de ácido tereftálico (TPA);
 - iii) filtração do meio remanescente contendo resina intermediária, PETpc residual e demais impurezas;
 - iv) submissão da solução obtida da etapa iii) a um processo de resfriamento passivo, obtendo-se a resina intermediária;
 - v) adição de um agente de incremento de viscosidade selecionado de um grupo constituído por substâncias hidrofílicas à resina intermediária obtida na etapa iv), obtendo-se uma resina de supressão de pó;
 - vi) adição de um agente para aumento da hidrofobicidade selecionado de um grupo constituído por lignina obtida de vegetais e cera de polietileno à resina de supressão de pó obtida na etapa v).
2. RESINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tensoativo catiônico é quaternário de amônio.
3. RESINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente para aumento de hidrofobicidade é selecionado da lignina obtida de folhas e galhos de árvores.
4. RESINA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser composta por grupos funcionais característicos em cinco picos de absorção na região do infravermelho (IV) de 3373, 1457, 1296, 1075 e 1037 cm^{-1} respectivamente.
5. USO DA RESINA, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser na supressão de pó.



**Figura 3**

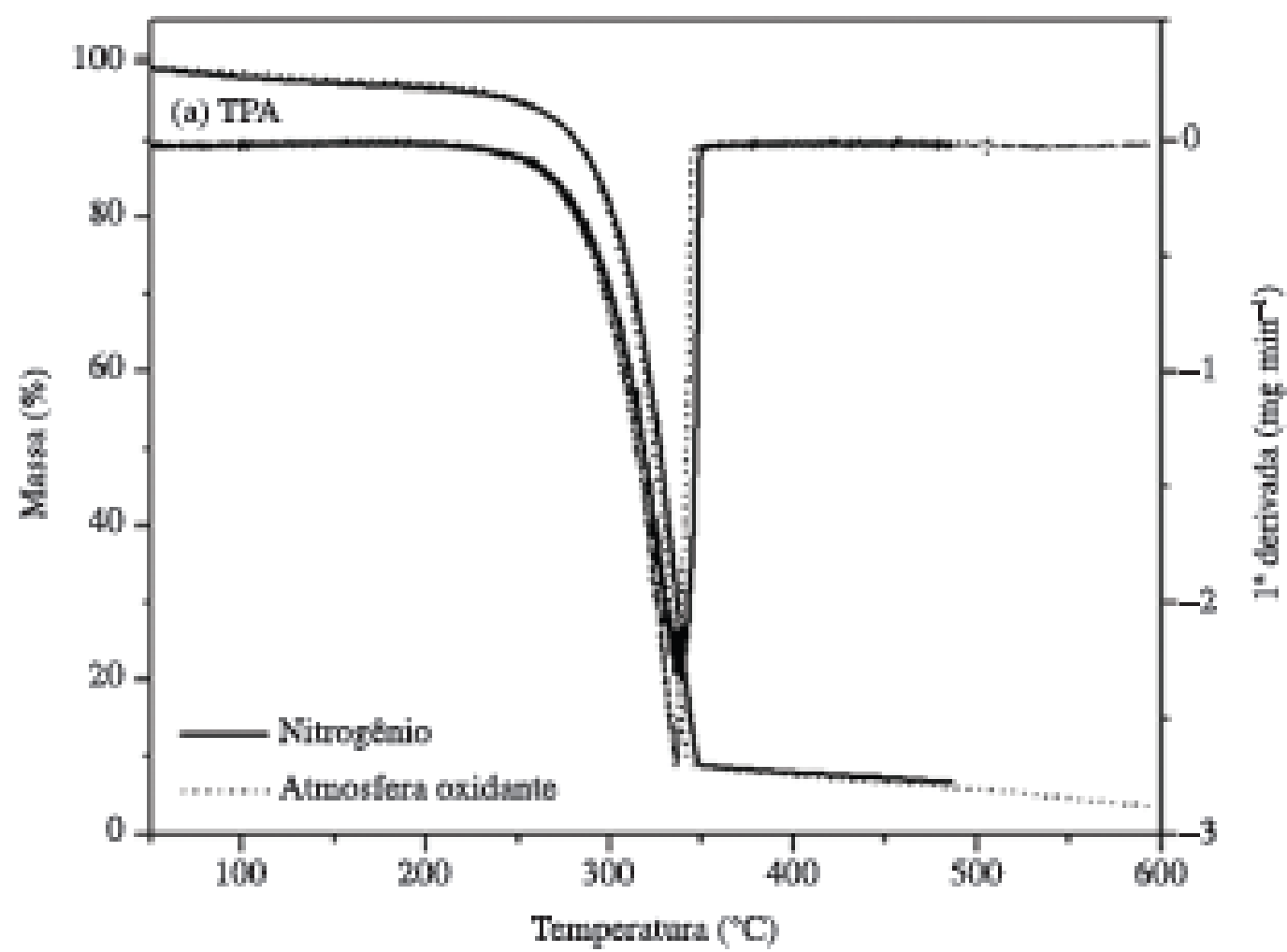


Figura 4 (a)

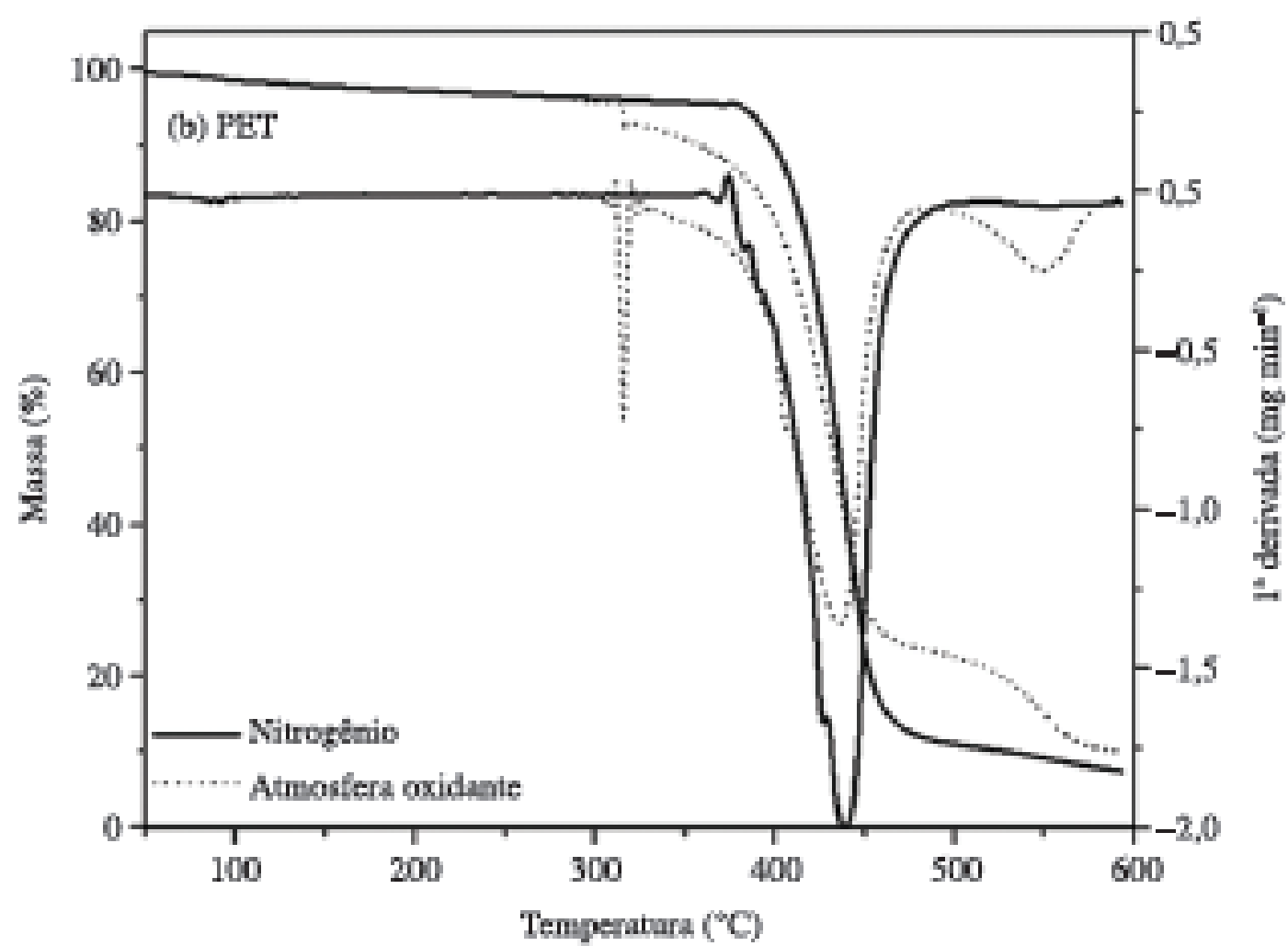


Figura 4 (b)

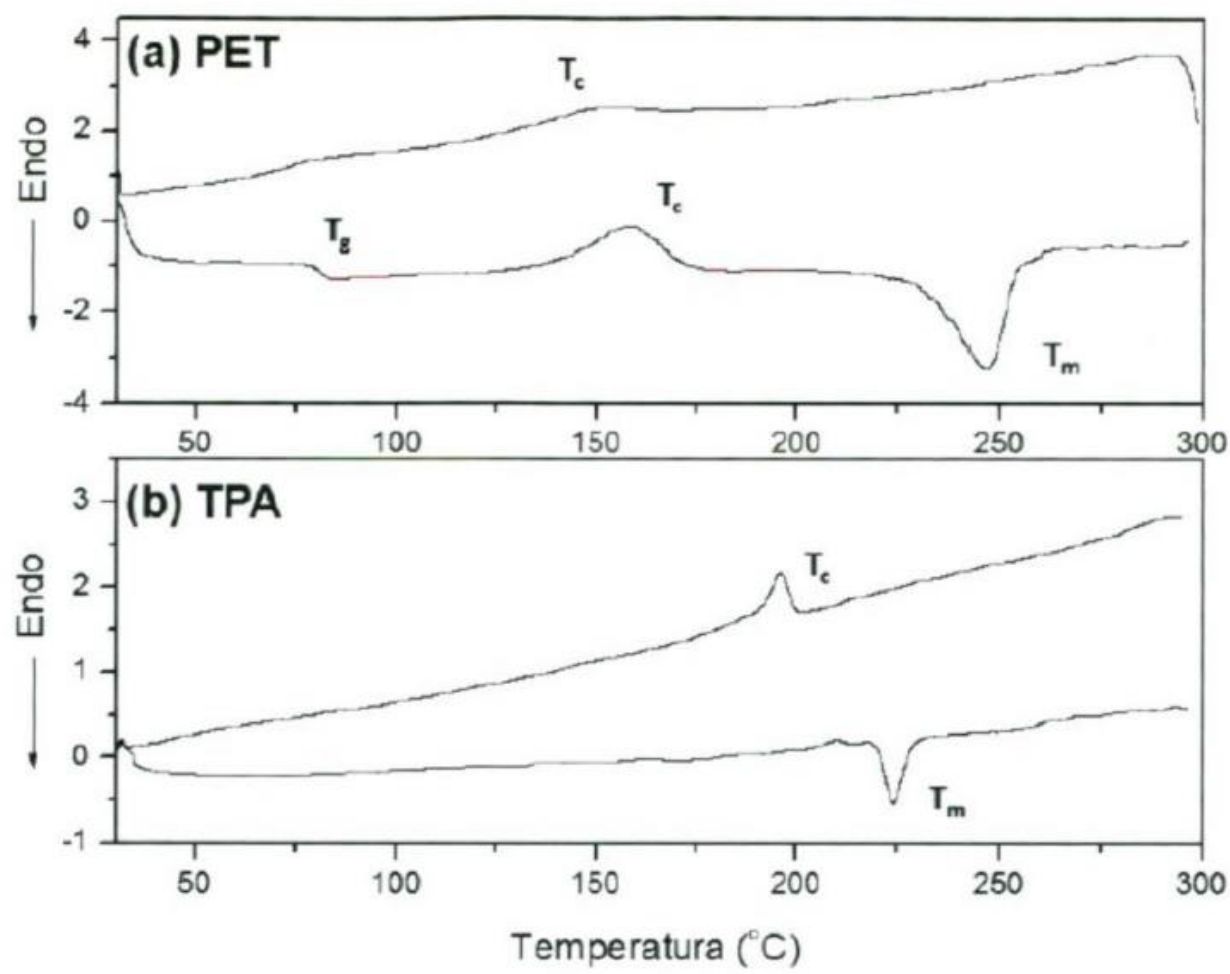


Figura 5

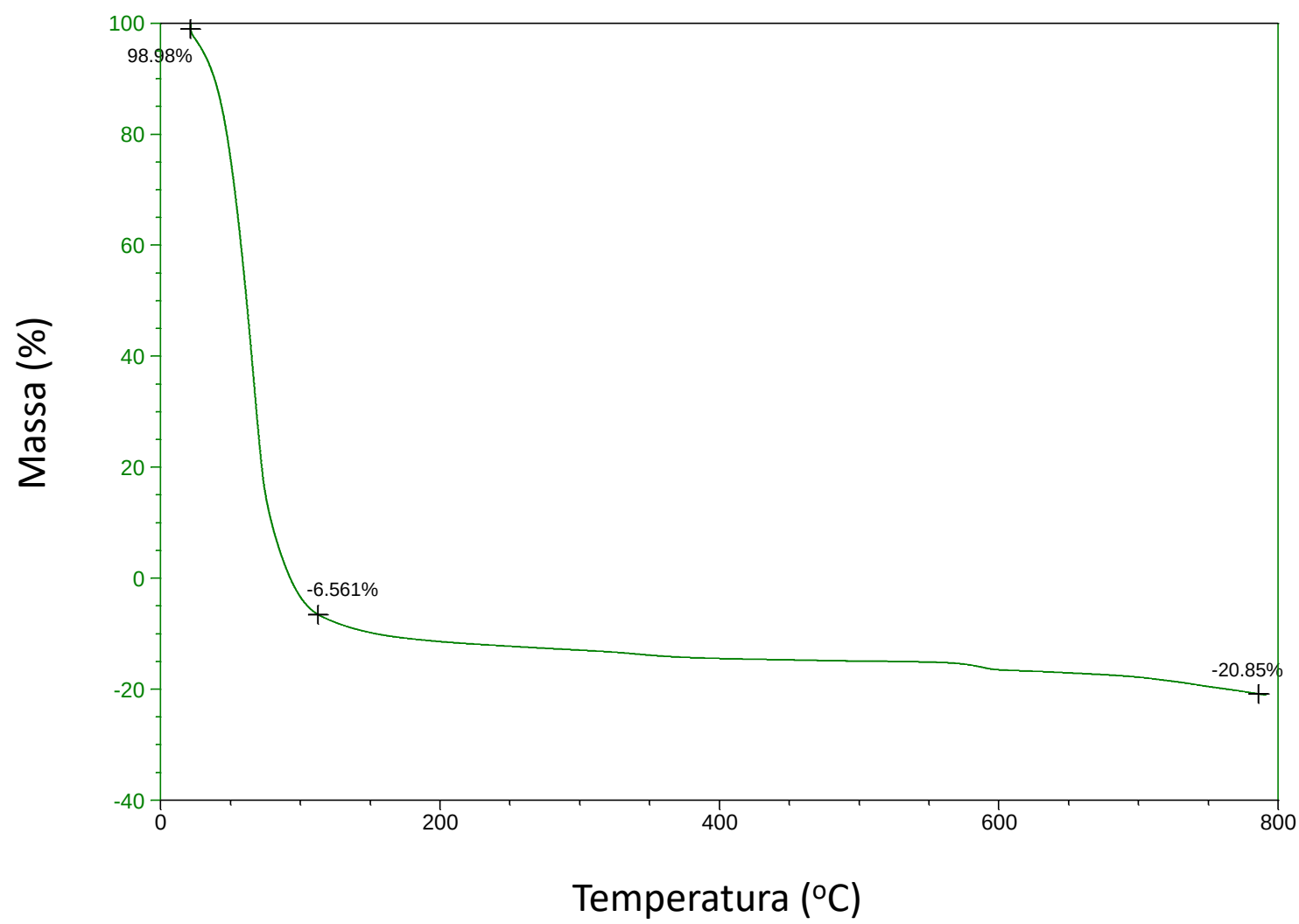


Figura 6