



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



ESTUDO DE ALTERNATIVAS DE SOLVENTE PARA O POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ATRAVÉS DO MODELO TERMODINÂMICO COSMO-SAC

Autor: Ícaro Piacini

Orientadora: Paula Bettio Staudt

Porto Alegre, junho de 2018

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 <i>Propriedades do Poli (tereftalato de etileno)</i>	2
2.2 <i>Processo de Polimerização do PET</i>	2
2.3 <i>Mercado mundial e processamentos do PET</i>	3
2.4 <i>Solubilização de polímeros e suas aplicações</i>	4
2.5 <i>Modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases sólido-líquido</i>	5
2.6 <i>O modelo COSMO-SAC</i>	7
2.7 <i>Equacionamento do equilíbrio sólido-líquido</i>	11
3 Metodologia	13
3.1 <i>Construção dos perfis sigma para o PET e solventes</i>	13
3.2 <i>Propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema binário PET-solvente</i>	13
3.3 <i>Ajuste dos parâmetros do modelo COSMO-SAC para o PET</i>	14
3.3.1 <i>Parâmetros globais do modelo COSMO-SAC</i>	14
3.3.2 <i>Dados empíricos utilizados e parâmetros manipulados</i>	14
3.3.3 <i>Equilíbrio sólido-líquido para ajuste de parâmetros do modelo COSMO-SAC</i>	15
3.4 <i>Equilíbrio sólido-líquido aplicado a alternativas de solvente para o PET</i>	16
4 Resultados e discussão	17
4.1 <i>Aproximação da molécula de PET por oligômero</i>	17
4.2 <i>Proposta de novos parâmetros para o modelo COSMO-SAC</i>	18
4.3 <i>Avaliação da compatibilidade do modelo ajustado com dados empíricos</i>	18

4.4	<i>Avaliação das superfícies de carga e perfis sigma do ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético</i>	20
4.5	<i>Resultados da solubilidade do PET em solventes alternativos</i>	22
4.5.1	Candidatos a solvente halogenados.....	22
4.5.2	Candidatos a solvente não halogenados	25
4.6	<i>Avaliação da toxicidade dos candidatos à alternativa de solvente</i>	26
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	29
6	Referências	30
	Apêndice A	33

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à Escola de Engenharia e ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me proporcionarem não só um crescimento intelectual, como também um crescimento pessoal através de uma educação de excelência.

Aos meus exemplos, meus incríveis pais, Karin e Claudionei, sou eternamente grato pelo amor incondicional e incentivo à superação de obstáculos ao longo de minha jornada acadêmica.

Aos meus irmãos, Cristian e Vinícius, pelo afeto, pelos ótimos conselhos ao longo de minha jornada e pelo acolhimento em momentos de dificuldade.

Aos meus queridos amigos, em especial à Joana, à Aline e ao Carlos, pelo carinho e compreensão imprescindíveis ao longo de minha formação. Considero-os minha segunda família.

A minha amiga e orientadora, professora Paula, pela paciência, pelos inúmeros conselhos e pela disponibilidade não apenas durante a elaboração do presente estudo, mas ao longo de toda minha trajetória acadêmica.

Resumo

No presente estudo, foi avaliada a solubilidade do poli (tereftalato de etileno) (PET) em cerca de 120 solventes através do modelo termodinâmico preditivo COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model for Real Solvent Segment Activity Coefficient*). Procurou-se encontrar alternativas aos atuais solventes halogenados utilizados para solubilizar o polímero. Nesse contexto, avaliou-se primeiramente a compatibilidade do modelo COSMO-SAC a dados empíricos de solubilidade do PET da literatura, propondo-se ajustes nos parâmetros do modelo para sua adequação aos resultados experimentais. Posteriormente, foram analisadas as principais características dos bons solventes halogenados para solubilização do polímero, destacando-se a alta densidade de cargas superficiais induzidas negativas. Sendo assim, os candidatos a solvente não halogenados selecionados para o teste foram moléculas com os grupos funcionais cetona, nitrila, ácido carboxílico, álcool, amina, amida, fenil, éter e éster. Apesar da maior parte dos solventes apenas conseguirem solubilizar o PET próximos à temperatura de fusão do polímero, foram obtidos resultados promissores para m-cresol, fenol e anilina, que apresentaram alta solubilização do PET em baixas temperaturas de processamento. Além desses, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido fenilacético, ácido 4-aminobenzoico, ácido decanoico e ciclohexanol também foram capazes de solubilizar o PET satisfatoriamente, no entanto requerem temperaturas mais elevadas. A análise foi feita de forma semi-quantitativa para seleção preliminar de candidatos a solvente para posteriores testes empíricos.

Palavras-chave: PET, Modelo COSMO-SAC, equilíbrio sólido-líquido.

Abstract

In the present work, the solubility of poli (ethylene terephthalate) in around 120 solvents was evaluated through the thermodynamic model COSMO-SAC (Conductor-like Screening Model for Real Solvent Segment Activity Coefficient). It was aimed to find alternative solvents for the current halogenated solvents used to dissolve the polymer. In this context, it was first evaluated the compatibility of the COSMO-SAC model with empirical data for PET solubility in the literature, adjustments in the parameters from the model were suggested in order to fit the experimental data. Posteriorly, the main characteristics of the good halogenated solvents for the polymer solubilization were analysed, being highlighted the presence of highly negative superficial charges. Therefore, the selected candidates for not halogenated solvents for the test were molecules with the functional groups ketone, nitrile, carboxylic acid, alcohol, amine, amide, phenyl, ether and ester. Despite the fact that most of the solvents were only able to dissolve PET when close the polymer melting temperature, promising results were obtained for m-cresol, phenol and aniline, which presented high solubility of PET in low processing temperature. Besides these solvents, 3-hidroxybenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, decanoic acid and cyclohexanol were also able to dissolve PET satisfactorily, however, they require higher processing temperatures. The analysis was performed in a semi-quantitative way for preliminary selection of solvent candidates for posterior empirical tests.

Key words: PET, COSMO-SAC model, solid-liquid equilibria.

Lista de Figuras

Figura 1 – Processo de polimerização do PET por esterificação direta e transesterificação.	3
Figura 2 – Processo de dissolução de polímeros em solventes.	4
Figura 3 – Diagrama conceitual do processo de solvatação utilizado na metodologia COSMO.	8
Figura 4 – Representação de superfícies de cargas induzidas da molécula de ácido tricloroacético.	9
Figura 5 – Diagrama de perfil sigma para molécula de ácido tricloroacético.	9
Figura 6 – Distribuições de cargas superficiais aparentes da unidade repetitiva central de moléculas de oligômeros de PET com 3, 5 e 7 unidades repetitivas, respectivamente.	17
Figura 7 – Perfis sigma da unidade repetitiva central de para moléculas de oligômeros de PET contendo 3, 5 e 7 unidades repetitivas.	17
Figura 8 – Representação da superfície de cargas induzidas no diclorometano e clorofórmio.	20
Figura 9 – Representação dos perfis sigma para o diclorometano e clorofórmio.	20
Figura 10 – Representação da superfície de cargas induzidas no ácido trifluoroacético e ácido tricloroacético.	21
Figura 11 – Comparação dos perfis sigma do ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e PET.	21
Figura 12 – Perfis sigma para clorofórmio, diclorometano e cloreto de metileno.	23
Figura 13 – Perfis sigma para ácido tricloroacético, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano e 1,1,2-tricloroetano.	23
Figura 14 – Perfis sigma para candidatos a solvente fluorados.	24
Figura 15 – Perfis sigma para os candidatos a solvente halogenados.	24
Figura 16 – Perfis sigma para fenol, m-cresol e anilina.	26

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais propriedades do PET cristalino.....	2
Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas do PET para estimativa de solubilidade.....	13
Tabela 3 – Relação de parâmetros utilizados no modelo COSMO-SAC antes do ajuste.....	14
Tabela 4 – Avaliação da solubilidade do PET em solventes orgânicos.....	15
Tabela 5 – Propriedades do ácido tricloroacético à 20 °C e pressão atmosférica.....	16
Tabela 6 – Parametrização do modelo COSMO-SAC para o sistema PET-solvente.....	18
Tabela 7 – Comparação da predição de solubilidade do PET em solventes calculada pelo modelo COSMO-SAC ajustado com dados empíricos de Mahalingam et al. (2015).....	19
Tabela 8 – Resultados da estimativa semi-quantitativa de solubilidade para solventes halogenados.....	22
Tabela 9 – Resultados positivos de solubilidade para solventes não halogenados.....	25
Tabela 10 – Resultados da estimativa de pressão de vapor para solventes não halogenados.....	26
Tabela 11 – Toxicidade LD50, avaliada em ratos, para candidatos a solvente halogenados..	27
Tabela 12 – Toxicidade LD50, avaliada em ratos, para candidatos a solvente não halogenados.....	27

Lista de Símbolos

- α' – constante de desajuste de carga, kcal. Å⁴/mol/e²
- σ_m – carga aparente na superfície do segmento m , e/Å²
- σ_n – carga aparente na superfície do segmento n , e/Å²
- σ_{acc} – maior valor de carga aparente na superfície do par de segmentos m e n , e/Å²
- σ_{HB} – valor de corte da ligação de hidrogênio, e/Å²
- σ_{don} – menor valor de carga aparente na superfície do par de segmentos m e n , e/Å²
- γ_i – coeficiente de atividade do componente i
- γ_i^{res} – parcela residual do coeficiente de atividade do componente i
- γ_i^{comb} – parcela combinatorial do coeficiente de atividade do componente i
- ϕ'_i – fração volumétrica normalizada do componente i
- ϕ_i – fração volumétrica normalizada do componente i – energia livre de formação da cavidade, kcal/mol
- θ_i – fração de área normalizada
- \widehat{f}_i^S – fugacidade do componente i na mistura na fase sólida, Pa
- \widehat{f}_i^L – fugacidade do componente i na mistura na fase líquida, Pa
- f_i^S – fugacidade do componente i puro na fase sólida, Pa
- f_i^L – fugacidade do componente i puro na fase líquida, Pa
- ΔG_i^{*sol} – energia livre de solvatação do componente i , kcal/mol
- ΔG_i^{*cav} – energia livre de formação de cavidade do componente i , kcal/mol
- ΔG_i^{*chg} – energia livre de carga do componente i , kcal/mol
- $\Delta G_{i/s}^{*res}$ – energia livre de restauração de cargas do componente i em solução, kcal/mol
- $\Delta G_{i/i}^{*res}$ – energia livre de restauração de cargas do componente i puro, kcal/mol
- $\Delta W_{m,n}$ – energia de contato, kcal/mol
- Δc_p – diferença entre capacidade calorífica das fases sólida e líquida, J/mol.K
- $\Delta c_{p,i}$ – diferença entre capacidade calorífica das fases sólida e líquida do componente i , J/mol.K

Δh^{fus} – entalpia de fusão, J/mol

Δh_i^{fus} – entalpia de fusão do componente i , J/mol

Δs^{fus} – entropia de fusão, J/K.mol

Δs_i^{fus} – entropia de fusão do componente i , J/K.mol

Δg_i^{fus} – energia livre de fusão do componente i , J/mol

$E_{m,n}^{HB}$ – energia de ligação de hidrogênio, kcal/mol. Å²

$LD50$ – *Lethal dose*, dose mínima necessária para falência de metade da população em teste toxicológico, mg/kg

P – pressão, Pa

R – constante universal dos gases, J/mol.K

T – temperatura, K

T_m – temperatura de fusão, K

$T_{m,i}$ – temperatura de fusão do componente i , K

c_p^S – capacidade calorífica da fase sólida, J/mol.K

c_p^L – capacidade calorífica da fase líquida, J/mol.K

c_{HB} – constante de ligação de hidrogênio, kcal/mol. Å⁴/e²

f_{pol} – fator de polarização

g_i^S – energia livre do componente i na fase sólida, kcal/mol

g_i^L – energia livre do componente i na fase líquida, kcal/mol

q – parâmetro da área superficial normalizada, Å²

q_i – volume normalizado

r_{eff} – raio efetivo do segmento de superfície padrão, Å

r – normalização de volume, Å³

x – composição da fase líquida

x_i – fração molar do componente i na fase líquida

z – número de coordenação

Lista de Abreviaturas e Siglas

BHET – Tereftalato de bis (2-hidroxietileno)

COSMO – *Conductor-like screening model*

COSMO-RS – *Conductor-like screening model for real solvent*

COSMO-SAC – *Conductor-like screening model for real solvent segment activity coefficient*

DMT – Tereftalato de dimetileno

GC-NRTL – *Group contribution – Non-random two liquid*

LPE – Polietileno linear

MOPAC – *Molecular Orbital Package*

NRTL – *Non-random two liquid*

P3HB – Poli (3-hidroxibutirato)

PCL – Policaprolactona

PDMS – Dimetil polissiloxano

PEO – Poli (óxido de etileno)

PET – Poli (tereftalato de etileno)

PIB – Poliisobutileno

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVA – Poli (acetato de vinila)

PVC – Poli (cloreto de vinila)

TPA – Ácido tereftálico

UNIFAC – *Universal functional-group activity coefficient*

1 Introdução

A utilização de materiais poliméricos está ganhando forte destaque no atual cenário industrial, sendo adotados como substitutos sintéticos para diversos materiais, como aplicação na forma de fibras ou produção de membranas. No entanto, para algumas etapas desse processamento é necessária sua solubilização em um solvente adequado, o que se mostra um empecilho para processamento de alguns polímeros, que apresentam dificuldade de solubilização em solventes comuns, sendo adotados solventes halogenados altamente polares.

Apesar de demonstrarem efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde humana, podendo ser altamente carcinogênicos, solventes halogenados continuam sendo amplamente utilizados em processos industriais. A toxicidade destes solventes apresenta acréscimos significativos quanto maior o grau de halogenação, o tamanho molecular e o número de insaturações (TEAF, GARBER e KUPERBERG, 2015). Entre suas aplicações, destaca-se a solubilização de polímeros como o poli (tereftalato de etileno) (PET), por exemplo.

Por se tratar um polímero com baixa densidade, boa resistência à temperatura e com excelentes propriedades mecânicas (LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2009), o PET se apresenta como bom candidato para produção de nanofibras e membranas. Para tanto, procura-se encontrar alternativas de solventes para o polímero que sejam de baixa toxicidade, tendo vista o vigente apelo a tecnologias industriais mais limpas. Visando à escolha de possíveis candidatos a solvente para o polímero, a utilização de modelos preditivos de equilíbrio sólido-líquido de soluções poliméricas vêm sendo estudada e, entre estes, pode-se destacar o modelo termodinâmico COSMO-SAC.

Por se tratar de um modelo preditivo, podendo ser aplicado a soluções complexas sem conhecimento prévio de dados empíricos (GERBER, 2010), o modelo COSMO-SAC se mostra uma alternativa atraente e prática para predição de equilíbrio sólido-líquido, sendo este o modelo adotado neste estudo para predição do comportamento do PET frente a uma gama de solventes. Assim, os objetivos desse estudo podem ser descritos como:

- Verificar a adequação do modelo COSMO-SAC na predição do equilíbrio sólido-líquido do PET frente a solventes já conhecidos na literatura;
- Estudar os principais parâmetros que afetam a solubilidade do PET;
- Propor candidatos a alternativas de solvente com menor toxicidade para o PET a partir da predição de solubilidade pelo modelo COSMO-SAC.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades do Poli (tereftalato de etileno)

Poliésteres são materiais poliméricos termoplásticos, apresentando maleabilidade quando aquecidos e rigidez quando resfriados, podendo ser processados desta forma sem sofrerem transformações químicas (LÓPEZ-FONSECA et al., 2009). Sua obtenção se dá através da reação de condensação entre grupos álcool e ácido carboxílico de uma molécula, sendo necessário que cada molécula envolvida possua mais de um grupo funcional cada, por exemplo, um diálcool e um ácido dicarboxílico (PANG, KOTEK e TONELLI, 2006).

Atualmente, entre os principais poliésteres utilizados comercialmente destaca-se o poli (tereftalato de etileno) (PET), que é obtido através da reação de esterificação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol ou através da reação de transesterificação entre dimetiltereftalato e etileno glicol, normalmente catalisada por um ácido (PANG, KOTEK e TONELLI, 2006). O PET é um polímero semicristalino, de baixa densidade, translúcido, com excelentes propriedades térmicas e mecânicas, além de baixa permeabilidade a gases, sendo vastamente utilizado nas indústrias de embalagens e indústria têxtil (LÓPEZ-FONSECA et al., 2009). Suas principais propriedades podem ser visualizadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Principais propriedades do PET cristalino.
Fonte: Adaptado de National Institute for Materials Science (2018).

Densidade [g/cm ³]	1,38
Temperatura de fusão [°C]	265
Temperatura de transição vítrea [°C]	76
Condutividade térmica [W/(m K)]	0,227
Tensão de ruptura por tração [GPa]	0,12

2.2 Processo de Polimerização do PET

Segundo Pang, Kotek e Tonelli (2006), o processo de polimerização do PET a partir do ácido tereftálico ou dimetiltereftalato e etileno glicol é dividido em duas etapas: pré-polimerização e policondensação. A pré-polimerização consiste de uma reação para formação de tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno), BHET. Esta etapa pode ocorrer de duas formas, conforme Figura 1, dependendo dos reagentes utilizados: através da reação de transesterificação, se utilizado tereftalato de dimetileno (DMT), ou através de esterificação direta, se utilizado ácido tereftálico (TPA).

No processo de transesterificação, os monômeros envolvidos são DMT e etileno glicol, reagindo a temperaturas entre 170 e 210 °C, sintetizando BHET como produto principal e gerando metanol como produto secundário. Outra alternativa para esta etapa é o processo de esterificação direta, no qual são utilizados como monômeros TPA e etileno glicol, reagindo a temperaturas entre 240 e 260 °C, havendo síntese de BHET como produto principal e água como produto secundário (TOMITA e IDA, 1972).

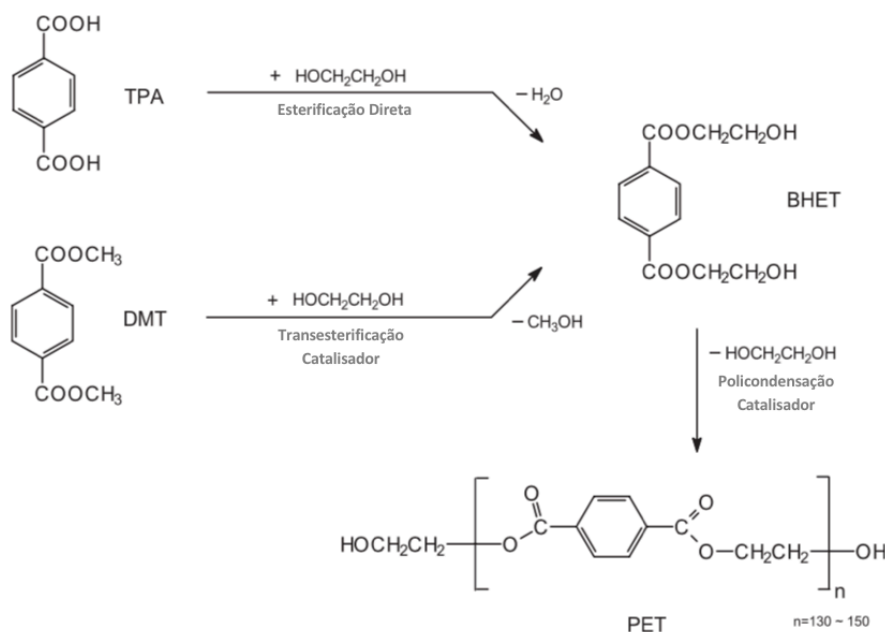


Figura 1 – Processo de polimerização do PET por esterificação direta e transesterificação.
Fonte: Adaptado de Pang, Kotek e Tonelli (2006).

A segunda etapa do processo, a policondensação, consiste no aquecimento do BHET formado a pressões reduzidas, abaixo de 1 mmHg, e à temperatura de 280 °C. Através da policondensação, obtém-se o poli (tereftalato de etileno) como produto principal e etileno glicol como produto secundário (PANG, KOTEK e TONELLI, 2006).

2.3 Mercado mundial e processamentos do PET

Ao final dos anos 90, a produção global do PET alcançou 24 milhões de toneladas, sendo estas utilizadas principalmente na forma de fibras (67%) e produção de garrafas plásticas por injeção (24%) (MACDONALD, 2002). Em 2008, o poliéster teve sua produção ampliada para 35 milhões de toneladas, sendo 63% destinados à produção de fibras enquanto que os 37% restantes eram destinados às indústrias de recipientes e filmes (LÓPEZ-FONSECA et al., 2009).

Apesar de produzidos a partir do mesmo monômero, os dois *grades* de PET dominantes no mercado, para produção de fibras ou para produção de recipientes, apresentam diferenças entre si, principalmente em relação a sua massa molecular, viscosidade intrínseca, aparência e receitas de produção, ressaltam Al-Sabagh et al. (2016). O polímero destinado à produção de fibras para indústria têxtil possui massa molar de 15.000 a 20.000 g/mol, com uma viscosidade intrínseca de 0,55 a 0,67 dL/g. Por outro lado, PET utilizado para produção de recipientes possui massa molar de 24.000 a 36.000 g/mol, com uma viscosidade intrínseca de 0,75 a 1,00 dL/g (SCHEIRS e LONG, 2015).

Frente ao grande mercado consumidor do PET e sua alta resistência a agentes atmosféricos e biológicos, modos de reciclagem e reutilização deste polímero vem sendo estudados (LÓPEZ-FONSECA et al., 2009). Wang et al. (2009) ressaltam que métodos de reciclagem química aplicados ao PET pós-consumidor estão em foco, destacando-se processos de despolimerização. Processamentos como metanólise, glicólise e hidrólise já foram testados para obtenção de monômeros e oligômeros, no entanto, estes processos apresentam algumas

desvantagens. Os autores ressaltam a necessidade de altas pressões e temperaturas de operação para a despolimerização por metanólise, havendo volatilização do metanol, enquanto no processo de glicólise é obtido bis(2-hidroxi-etileno) (BHET) além de oligômeros que apresentam dificuldade de purificação. O processo de hidrólise do polímero, em função da formação de TPA, ocasiona corrosão de equipamentos. Portanto, procura-se o desenvolvimento de tecnologias mais limpas para reciclagem do polímero.

2.4 Solubilização de polímeros e suas aplicações

A aplicação de soluções poliméricas na indústria é de especial interesse à ciência e engenharia de polímeros, tendo vasta aplicação industrial para produção de membranas e fibras, reciclagem de plásticos e indústria farmacêutica. Ao contrário de materiais não poliméricos, cuja dissolução é praticamente instantânea, a solubilização de polímeros ocorre de forma lenta, controlada pela resistência externa à transferência de massa na camada de solvente adjacente à interface sólido-líquido. (MILLER-CHOU e KOENIG, 2003).

Miller-Chou e Koenig (2003) descrevem a dissolução do polímero no solvente através de duas etapas, conforme Figura 2, a difusão do solvente até a superfície sólida e o desentrelaçamento da cadeia polimérica. Quando em contato com polímeros não reticulados, solventes compatíveis tendem a se difundir através da superfície do polímero formando uma região dilatada com aspecto de gel na interface entre a região de polímero cristalino e solvente. Através dessa dilatação há separação do polímero da fase sólida para a fase líquida, destacam os autores.

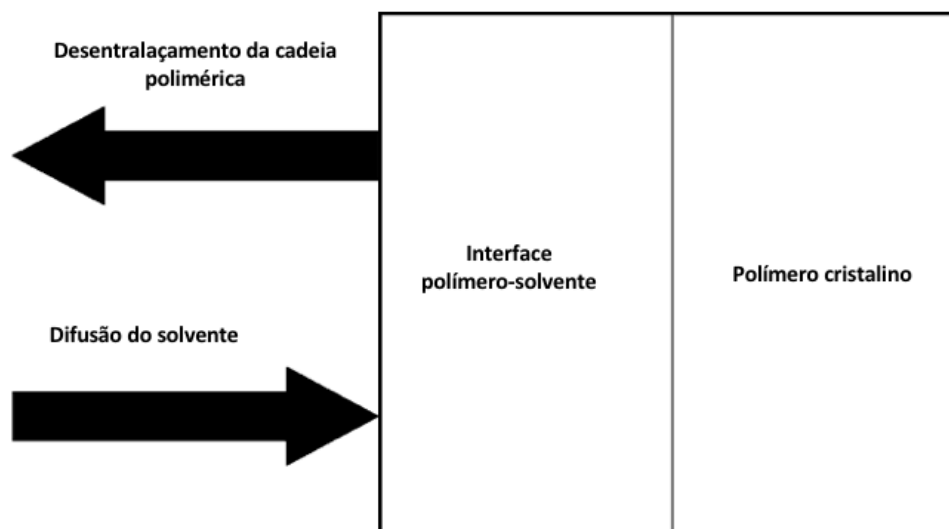


Figura 2 – Processo de dissolução de polímeros em solventes.

Fonte: Adaptado de Miller-Chou e Koenig (2003).

Na produção de membranas poliméricas por inversão de fases, a solução contendo o polímero é depositada sobre um substrato sendo em seguida imersa em um banho de coagulação composto por um não solvente, desta forma há precipitação do solvente sobre o substrato (MILLER-CHOU e KOENIG, 2003). Bhran et al. (2017) utilizaram o método para produção de membranas de poli (cloreto de vinila) e polivinilpirrolidona utilizando tetraidrofurano e n-metil-2-pirrolidona como solventes. Os autores sugerem a utilização das

membranas produzidas para dessalinização de água dos oceanos, em função da porosidade e tamanho dos poros obtidos.

Miller-Chou e Koenig (2003) descrevem o processo de solubilização de polímeros como uma alternativa promissora para reciclagem de misturas contendo diferentes polímeros. No processo, a utilização de um solvente, capaz de dissolver um ou mais componentes da mistura, entra em contato com a mistura, havendo dissolução do material polimérico. Em seguida, a solução é separada da fase sólida incompatível e o solvente é evaporado, restando o material polimérico puro.

Em seu estudo sobre produção de nanofibras de poli (tereftalato de etileno) por fiação pressurizada, Mahalingam et al. (2015) descrevem a dificuldade em solubilizar o PET à temperatura ambiente. Mahalingam et al. (2015) testaram vinte solventes distintos, encontrando altas solubilidades necessárias para produção de nanofibras poliméricas apenas para solventes halogenados: ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético. Dessa forma, os autores reportam a obtenção de nanofibras amorfas com baixa porosidade através do processamento com estes solventes.

2.5 Modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases sólido-líquido

A predição do equilíbrio sólido-líquido de soluções é de grande importância para analisar separações de fases em diversos processos químicos (ROCHA et al., 2014), sendo de especial interesse na fase de especificação de condições operacionais, por exemplo, para que se previna a precipitação de sólidos durante o processo (GMEHLING, ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978). Zhang, Bonilla-Petriciolet e Rangaiah (2011) alertam que o comportamento das fases em uma mistura tem impacto significativo no projeto de equipamentos e avaliação do custo energético de etapas de separação e purificação, como destilação reativa e destilação extrativa, por exemplo, sendo de especial importância para indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas.

O equilíbrio de fases para uma mistura pode ser calculado através de equações de estado ou modelos que envolvem a energia livre de Gibbs, no entanto, para ajuste desses modelos à mistura estudada são requeridos dados empíricos relativos ao equilíbrio desse sistema (GMEHLING, CONSTANTINESCU e SCHMID, 2015). Tendo em vista a escassez de dados experimentais disponíveis de alguns sistemas específicos para calibração desses modelos, Gmehling, Anderson e Prausnitz (1978) ressaltam a importância do estudo e desenvolvimento de modelos preditivos para equilíbrio de fases. Estes modelos são mais sofisticados, levando em consideração a estrutura molecular e interações intermoleculares para descrever a dependência do coeficiente de atividade com a temperatura e composição da mistura (GERBER, 2010).

Podendo ser aplicado para soluções binárias ou multicomponentes não-eletrolíticas, o modelo preditivo UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) se baseia na contribuição de grupos funcionais presentes nas moléculas do sistema para estimativa da não-idealidade da mistura através dos coeficientes de atividade de cada componente (PÖLLMANN e LÖBBECKE, 1996). Os dados adotados pelo modelo são relativos às estruturas dos grupos presentes bem como a sua interação com diferentes grupos que compõem as moléculas, sendo a mistura avaliada como uma mistura de diferentes grupos estruturais. No modelo UNIFAC, assume-se que o coeficiente de atividade é composto por duas parcelas: a

contribuição combinatorial, relacionada aos diferentes tamanhos e formas moleculares, e a contribuição residual, relativa às forças moleculares de atração (GMEHLING, ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978).

Noriega et al. (2016) utilizaram o modelo UNIFAC para representação do equilíbrio líquido-líquido de misturas ternárias envolvendo biodiesel, glicerol e álcool (metanol ou etanol). No estudo, os autores propõem uma adaptação nos parâmetros de interação entre grupos estruturais a partir de um banco de dados contendo 25 amostras distintas em temperaturas entre 20 e 60 °C. O modelo calibrado foi posteriormente testado comparativamente com outras 8 amostras, obtendo-se resultados satisfatórios, com desvio máximo observado de apenas 0,66%.

Gabas e Laguérie (1993) estenderam o modelo UNIFAC para avaliação da solubilidade de misturas ternárias envolvendo soluções de diferentes açúcares em água. Os autores testaram a aplicação do modelo para três soluções distintas: água/sacarose/glicose; água/sacarose/frutose e água/xilose/manose, adaptando os parâmetros de interação aos grupos presentes na xilose, frutose e glicose. Apesar do comportamento fortemente não-ideal de soluções contendo açúcares, o modelo UNIFAC foi capaz de descrever de forma eficiente a solubilidade dos açúcares na solução, apresentando desvios significativos apenas quando a composição das fases se aproximava do ponto de saturação, onde a interação entre os componentes é intensificada.

Entre os modelos termodinâmicos não-preditivos para simulação de equilíbrio de fases, o modelo NRTL (*Non-random two-liquid model*) é o mais utilizado para cálculo de coeficientes de atividade (GEBREYOHANNES, NEELY e GASEM, 2014). O modelo consiste no equacionamento da energia livre de Gibbs de excesso para misturas com múltiplos componentes, utilizando três parâmetros específicos para cada sistema binário na mistura: dois parâmetros de interação binária entre as moléculas da mistura, que descrevem a diferença entre o comportamento dos componentes puros e seu comportamento quando misturados, e um fator relacionado ao comportamento não-randômico da mistura (GEBREYOHANNES, NEELY e GASEM, 2014).

Frente à pouca disponibilidade de parâmetros de interação molecular para o modelo NRTL, Moudjari, Louaer e Meniai (2015) propuseram a introdução de parâmetros de contribuição por grupos no modelo. No modelo GC-NRTL (*Group Contribution NRTL*) sugerido, o coeficiente de atividade é composto por duas partes: a contribuição referente às diferentes formas e tamanhos moleculares e a segunda referente às interações moleculares. Moudjari, Louaer e Meniai (2015) testaram o modelo para diferentes misturas em equilíbrio sólido-líquido contendo hidrocarbonetos, comparando os resultados obtidos com os previstos pelo modelo UNIFAC e dados empíricos, sendo observada melhor adequação aos dados experimentais com a metodologia GC-NRTL em relação ao modelo UNIFAC.

Diferentemente de modelos baseados na contribuição por grupos, modelos baseados em metodologia COSMO (*Conductor-like Screening Models*) lançam mão de cálculos de mecânica quântica para predição de interações intermoleculares e estimativa de coeficientes de atividade em fase líquida (MULLINS et al., 2006). Segundo Han et al. (2018, p.1), “entre as maiores vantagens da metodologia COSMO, destaca-se a independência de dados empíricos,

podendo ser adotada para cálculos de interação intermolecular de sistemas novos com precisão qualitativa”.

Hadj-Kali et al. (2017) utilizaram o modelo COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) para seleção de solventes a serem utilizados na extração de etanol em misturas azeotrópicas contendo etanol e n-alcenos. Foram testados um total de dez solventes binários através de simulação com modelo COSMO-RS, sendo posteriormente selecionados três para testes empíricos: cloreto de colina e ureia, ChCl/Ur (1:2); cloreto de colina e 1,2 – propenodiol, ChCl/Prop (1:4) e brometo de tetrabutilamoníaco e ácido levulínico, TBAB/LA (1:2). A predição qualitativa dos melhores solventes a partir dos coeficientes de atividade em diluição infinita se mostrou adequada, sendo o TBAB/LA (1:2) o solvente mais adequado. No entanto, os autores destacam que o uso dos coeficientes de atividade em diluição infinita deve ser feito para seleção de potenciais solventes, mas pode não retratar quantitativamente o comportamento da solução em ampla faixa de composição.

Em um recente estudo, Auad (2015) utilizou o modelo COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient*) para propor alternativas de solventes para extração do biopolímero poli (3-hidroxiobutirato) (P3HB). A autora propôs ajustes nos parâmetros utilizados no modelo para adequação a dados empíricos de solubilidade de P3HB em diclorometano e clorofórmio. Posteriormente, Auad (2015) empregou o modelo parametrizado para avaliar solventes alternativos não halogenados, encontrando como possíveis candidatos a solventes do polímero P3HB o álcool tetrahidrofurfurilo, 1,2-propanodiamina e dimetilacetamida.

A extensão do modelo COSMO-SAC para soluções poliméricas também foi recentemente abordada por Staudt et al. (2018), que testaram a aplicação do modelo a soluções contendo PCL, PDMS, LPE, PEO, OS, PIB, PMMA, PVC e PVA. Os autores utilizaram o método para predição dos coeficientes de atividade em diluição infinita e equilíbrio solvente-polímero, obtendo bons resultados para sistemas com moléculas apolares.

2.6 O modelo COSMO-SAC

Modelos fundamentados na tecnologia COSMO utilizam cálculos de mecânica quântica para estimar a distribuição de cargas tridimensional em volta de uma molécula, que é apresentada através dos chamados perfis sigma. Por serem específicos para cada molécula, ao contrário da contribuição por grupos em modelos fundamentados em metodologia UNIFAC, a fase de geração de perfis sigma para a estrutura analisada representa a etapa mais laboriosa na aplicação do modelo (MULLINS et al., 2006).

Para estimativa da distribuição tridimensional de cargas, avalia-se a área da molécula de soluto que se encontra acessível ao solvente. Para isso, é criada uma cavidade de igual tamanho ao da molécula de soluto em um solvente homogêneo ideal, sendo então inserida a molécula de soluto nesta cavidade (MULLINS et al., 2006). Através desse método, pode-se estimar a energia livre de Gibbs envolvida na solvatação do soluto, ΔG_i^{*sol} . Para determinar a energia livre de Gibbs de solvatação, é adotado um procedimento em dois passos. Primeiramente, é feito o desligamento das cargas do soluto e inserção da partícula descarregada no solvente, e em seguida a configuração eletrônica do soluto é restaurada (LIN e SANDLER, 2002).

Em um solvente ideal, a condutividade é infinita e o campo elétrico é nulo, no entanto a molécula inserida no solvente apresenta cargas na superfície. Então, para que as condições de solvente ideal sejam mantidas, é feita a “blindagem” da superfície da molécula de soluto com cargas opostas às de sua superfície, sendo assim, a molécula em um solvente ideal não sente a presença de moléculas adjacentes, podendo ser tratada como isolada (GERBER, 2010). Esse processo simplificado está ilustrado na Figura 3.

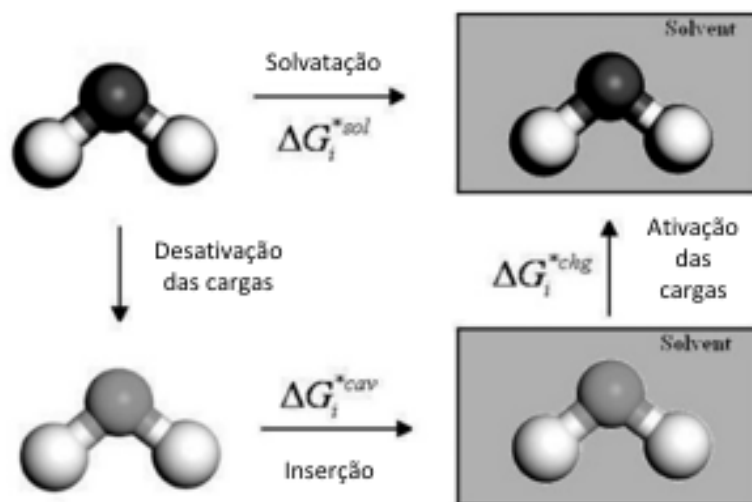


Figura 3 – Diagrama conceitual do processo de solvatação utilizado na metodologia COSMO.

Fonte: Adaptado de Mullins et al. (2006).

O cálculo da energia livre de Gibbs de solvatação é, portanto, realizado a partir da decomposição dessa energia em dois termos, conforme Equação 1:

$$\Delta G_i^{*sol} = \Delta G_i^{*cav} + \Delta G_i^{*chg} \quad (1)$$

No equacionamento, a energia para formação da cavidade, ΔG_i^{*cav} , representa a variação na energia livre de Gibbs necessária para formação da cavidade na solução, enquanto a energia livre de Gibbs associada à remoção das cargas que blindam a superfície da cavidade molecular é representada por ΔG_i^{*chg} (MULLINS et al., 2006). A condição de “blindagem” da molécula de soluto por cargas opostas às induzidas em sua superfície é utilizada para cálculo de perfis sigma, que sumarizam a distribuição tridimensional de cargas aparentes induzidas na superfície da molécula em um diagrama com duas dimensões, o perfil sigma (GERBER, 2010).

Em um perfil sigma o eixo das abcissas mostra diferentes valores de densidade de carga induzida na superfície das moléculas, enquanto que o valor da ordenada representa a probabilidade de encontrar um elemento com determinada carga na substância pura, multiplicado pela área superficial total da cavidade (GERBER, 2010). Dessa forma, a integral do perfil sigma é sempre igual à carga induzida da molécula. A superfície de cargas induzidas do ácido tricloroacético e seu perfil sigma podem ser observados na Figura 4 e na Figura 5, respectivamente.

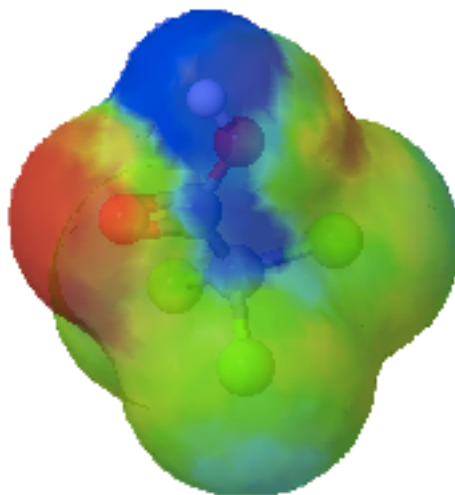


Figura 4 – Representação de superfícies de cargas induzidas da molécula de ácido tricloroacético.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

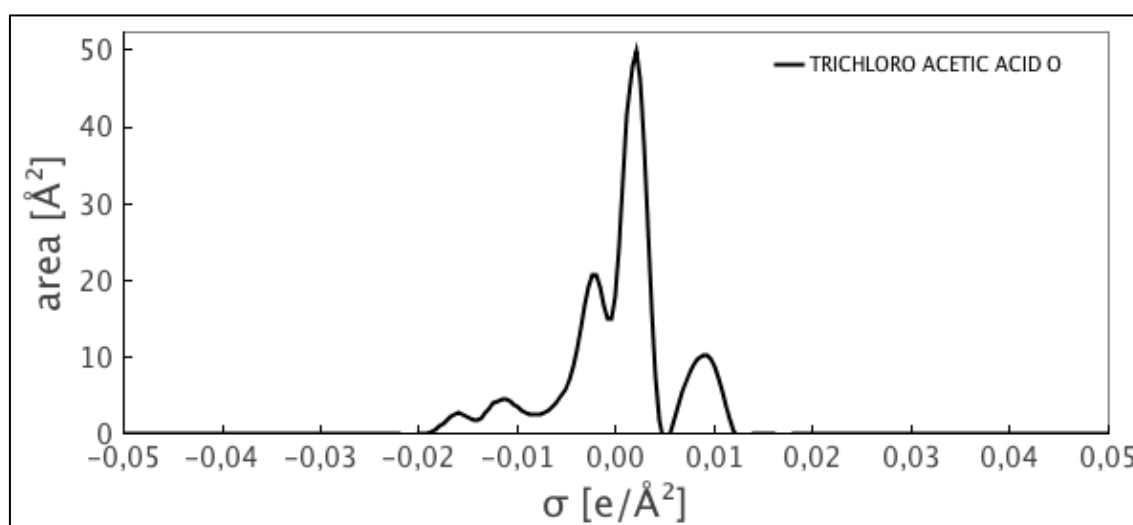


Figura 5 – Diagrama de perfil sigma para molécula de ácido tricloroacético.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Portanto, o perfil sigma quantifica as propriedades eletrônicas de um fluido, sendo a característica mais importante de cada espécie e a única informação utilizada para as estimativas de coeficiente de atividade de substâncias em mistura em modelos baseados em COSMO (LIN e SANDLER, 2002).

No modelo COSMO-SAC, variação da metodologia COSMO, o coeficiente de atividade de uma molécula é determinado a partir de duas contribuições (LIN e SANDLER, 2002). A primeira parcela, a contribuição residual, $\ln \gamma_i^{res}$, é resultado da diferença de energia livre envolvida

na restauração das cargas em volta da superfície da molécula na solução, $\Delta G_{i/s}^{*res}$, e restauração das cargas em um líquido puro, $\Delta G_{i/i}^{*res}$ (STAUDT et al., 2018).

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2)$$

As energias livres de restauração, na metodologia COSMO, são calculadas através da teoria de interação superficial, que calcula a energia de interação entre cada segmento molecular m e n , com base nas densidades de carga aparentes na superfície dos segmentos, σ_m e σ_n , respectivamente (STAUDT et al., 2018).

$$\Delta W_{m,n} = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + E_{m,n}^{HB} \quad (3)$$

A energia de contato, $\Delta W_{m,n}$, representa a energia necessária para obter um par de segmentos, com cargas (σ_m, σ_n) , a partir de um par neutro, afirma Gerber (2010). Neste equacionamento, α' é a constante de desajuste de carga, calculada a partir do fator de polarização e da área efetiva do segmento, f_{pol} e a_{eff} , respectivamente. Enquanto a energia de ligação de hidrogênio, $E_{m,n}^{HB}$, é calculada através das densidades aparentes de carga, da constante de interação para ligação de hidrogênio, c_{HB} , e da energia de corte para ligação de hidrogênio, σ_{HB} (LIN e SANDLER, 2002).

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min [0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (4)$$

Onde σ_{acc} e σ_{don} representam o maior valor e o menor valor do par (σ_m, σ_n) , respectivamente.

A segunda parcela do coeficiente de atividade, a contribuição combinatorial, $\ln \gamma_i^{comb}$, avalia as diferenças entre formas e tamanhos moleculares. Esta contribuição é função da composição do sistema e das diferentes formas moleculares envolvidas (AUAD, 2015). Para moléculas pequenas, esta contribuição normalmente apresenta valores inferiores aos da contribuição residual, no entanto para moléculas maiores, como polímeros, este termo se torna de grande importância, por avaliar as diferenças em tamanho e forma molecular (STAUDT et al., 2018). Para equacionamento desta parcela, utiliza-se a formulação proposta por Soares (2011), como uma adaptação da contribuição combinatorial de Stavernman-Guggenheim com modificação no expoente do termo de Flory-Huggins .

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \phi'_i + 1 - \phi'_i - \frac{z}{2} q_i \ln \left(\left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (5)$$

Nesta parcela, ϕ_i e ϕ'_i representam as frações volumétricas normalizadas; z é o número de coordenação; θ_i é a fração de área superficial normalizada e q_i é parâmetro universal do modelo.

Desta forma, o coeficiente de atividade pode ser calculado a partir da contribuição de cada uma das parcelas.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (6)$$

2.7 Equacionamento do equilíbrio sólido-líquido

A capacidade de sólidos se dissolverem em líquidos apresenta grande variação para cada sistema analisado. Enquanto sistemas contendo cloreto de cálcio e água, por exemplo, apresentam alta solubilidade do soluto no solvente, outras soluções apresentam concentrações de soluto praticamente indetectável, como pode ser observado no sistema binário contendo parafina e mercúrio (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). Para análise desse fenômeno, parte-se do princípio de igualdade de fugacidades das espécies em cada uma das fases.

$$\widehat{f}_i^S(T, P, x) = \widehat{f}_i^L(T, P, x) \quad (7)$$

No equacionamento, \widehat{f}_i^S e \widehat{f}_i^L representam as fugacidades do componente i na mistura nas fases sólida e líquida, respectivamente, para um conjunto de condições de temperatura e pressão, T e P , e composição, x . Partindo-se de um sólido puro, a fugacidade na fase sólida é dependente apenas da temperatura e pressão, enquanto que na fase líquida, por se tratar de uma solução, a fugacidade é dependente também da composição. Levando em consideração uma mistura sólido-líquido real, adota-se o modelo de coeficiente de atividade para descrever a não idealidade na fase líquida (SANDLER, 1999).

$$f_i^S(T, P) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^L(T, P) \quad (8)$$

Neste contexto, x_i representa a fração molar de saturação do soluto na solução, ou seja, a solubilidade do soluto em dado solvente. Rearranjando os termos da Equação 8, obtém-se:

$$x_i \gamma_i = \frac{f_i^S}{f_i^L} \quad (9)$$

A energia livre de Gibbs relacionada à alteração no estado do soluto está associada às fugacidades deste componente na fase sólida e líquido subresfriado através da Equação 10 (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999):

$$g_i^S - g_i^L = -\Delta g_i^{fus} = RT \ln \frac{f_i^S}{f_i^L} = -\Delta h_i^{fus} + T \Delta s_i^{fus} \quad (10)$$

Onde g_i^S e g_i^L representam a energia livre de Gibbs do componente i nas fases sólida e líquida, respectivamente, e Δg_i^{fus} é a variação de energia livre de Gibbs envolvida no processo de fusão do mesmo componente. Analogamente, as variações de entalpia e entropia são representadas por Δh_i^{fus} e Δs_i^{fus} .

Desta forma, associando as Equações 9 e 10, obtém-se:

$$\ln(x_i \gamma_i) = -\frac{\Delta h_i^{fus}}{RT} + \frac{\Delta s_i^{fus}}{R} \quad (11)$$

Os cálculos de entalpia e de entropia de fusão, em uma dada temperatura, T , podem ser realizados através de caminho hipotético relacionado à fusão do sólido na sua temperatura de fusão, T_m (SANDLER, 1999). Esta trajetória envolve três etapas sucessivas: o aquecimento do sólido à pressão constante até sua temperatura de fusão, T_m ; a mudança de fase sólida

para líquida e o resfriamento do líquido, sem solidificação, até a temperatura original da mistura, T . Desta forma, obtém-se:

$$\Delta h^{fus}(T) = \int_T^{T_m} c_p^S dT + \Delta h^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T c_p^L dT = \Delta h^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta c_p dT \quad (12)$$

$$\Delta s^{fus}(T) = \int_T^{T_m} \frac{c_p^S}{T} dT + \Delta s^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{c_p^L}{T} dT = \Delta s^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (13)$$

Onde Δc_p representa a diferença entre os calores específicos das fases sólida e líquida, c_p^S e c_p^L , respectivamente. Sabendo que a energia livre de Gibbs de fusão, $\Delta g^{fus}(T_m)$, é nula, a Equação 13 pode ser reescrita da forma:

$$\Delta s^{fus}(T) = \frac{\Delta h^{fus}(T_m)}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (14)$$

e a Equação 11 assume a forma:

$$\ln(x_i \gamma_i) = -\frac{\Delta h_i^{fus}(T_{m,i})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) - \frac{1}{RT} \int_{T_{m,i}}^T \Delta c_{p,i} dT + \frac{1}{R} \int_{T_{m,i}}^T \frac{\Delta c_{p,i}}{T} dT \quad (15)$$

Para simplificação dos cálculos, Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) propõem duas simplificações neste equacionamento: assume-se que o calor específico, $\Delta c_{p,i}$, independe da temperatura, obtendo-se:

$$\ln(x_i \gamma_i) = -\frac{\Delta h_i^{fus}(T_{m,i})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) + \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{m,i}}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_{m,i}}\right)\right) \quad (16)$$

e em seguida, despreza-se o segundo termo da equação, por apresentar contribuição pequena frente ao primeiro termo. Por fim, a Equação 16 pode ser simplificada conforme Equação 17, que possibilita a estimativa da solubilidade de soluto a partir de seu coeficiente de atividade.

$$\ln(x_i \gamma_i) = -\frac{\Delta h_i^{fus}(T_{m,i})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) \quad (17)$$

3 Metodologia

3.1 Construção dos perfis sigma para o PET e solventes

A construção dos perfis sigma das moléculas de soluto e solvente utilizadas nas simulações foi feita em duas etapas: a primeira etapa constituindo a construção da molécula e otimização da conformação molecular e a segunda etapa relacionada à construção da superfície de cargas da molécula. Na primeira etapa foram utilizados os programas Avogadro e Jmol, enquanto que, para a segunda, utilizou-se MOPAC (GERBER, 2010).

Sendo o soluto um polímero, o poli (tereftalato de etileno), Staudt et al. (2018) ressaltam a necessidade de adotar modelos que levem em consideração a estrutura da unidade repetitiva do polímero ao invés da estrutura molecular completa, devido à dificuldade de efetuar cálculos de mecânica quântica para moléculas de elevado volume molecular. Para isso, os autores propõem a utilização de oligômeros com um número ímpar de unidades repetitivas suficientemente elevado para que a unidade repetitiva central da molécula sinta efeito desprezível das terminações da cadeia polimérica. Dessa forma, quando os perfis sigma referentes ao aumento da cadeia polimérica não apresentarem variação significativa, conclui-se que a distribuição de cargas da unidade repetitiva central simulada é representativa para uma unidade repetitiva do polímero. Portanto, a distribuição de cargas superficiais do polímero pode ser estimada pela multiplicação da unidade repetitiva simulada pelo número de unidades repetitivas da macromolécula.

3.2 Propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema binário PET-solvente

Visando à estimativa da solubilidade do poli (tereftalato de etileno) no solvente a partir da Equação 17, é imperativo o conhecimento de dados de entalpia de fusão do polímero e temperatura de fusão do mesmo. Estes dados foram coletados para o PET com cristalinidade de 100%, e estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas do PET para estimativa de solubilidade.

Fonte: Adaptado de Fried (2003).

Temperatura de fusão [°C]	Entalpia de fusão [J/g]
265	136

As propriedades dos candidatos a solventes testados neste estudo foram coletadas através de dois bancos dados *online* de compostos químicos. Suas temperaturas de fusão e ebulição (MALLARD e LINSTROM, 2018) foram utilizadas para avaliação do estado físico do solvente para as temperaturas de solubilização do polímero, enquanto que as densidades dos solventes (KIM et al., 2016), consideradas constantes para as faixas de temperatura utilizadas, foram utilizadas para estimativa da fração mássica de polímero solubilizado no solvente.

Neste contexto, foram testados cerca de 120 solventes orgânicos de diversas espécies. Os principais grupos funcionais explorados, além de compostos halogenados, foram cetona, nitrila, ácido carboxílico, álcool, amina, amida, fenil, éter e éster.

3.3 Ajuste dos parâmetros do modelo COSMO-SAC para o PET

3.3.1 Parâmetros globais do modelo COSMO-SAC

Para realização dos cálculos de coeficiente de atividade através do modelo COSMO-SAC, são assumidos parâmetros globais do modelo que independem das substâncias representadas. Como os sistemas estudados são muito diferentes dos usualmente testados, propôs-se um ajuste nos parâmetros do modelo COSMO-SAC para adequação a dados empíricos de solubilidade do poli (tereftalato de etileno) em solventes já testados. Este ajuste foi realizado principalmente para adequar a resposta do modelo às fortes interações moleculares proporcionadas pelo PET, que possui grande polaridade.

Tabela 3 – Relação de parâmetros utilizados no modelo COSMO-SAC antes do ajuste.

Fonte: Adaptado de Gerber (2010).

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
r_{eff}	Raio efetivo de um segmento de superfície padrão	1,52	Å
r	Número de coordenação	10	
q	Parâmetro da área superficial normalizada	79,53	
c_{hb}	Constante de ligação de hidrogênio	85580	Å ⁴ /mol e ²
σ_{hb}	Sigma de corte	0,0084	e/Å ²
f_{pol}	Fator de polarização	0,6917	

3.3.2 Dados empíricos utilizados e parâmetros manipulados

Em seu artigo, Mahalingam et al. (2015) reportam a obtenção de soluções poliméricas com concentrações mássicas de até 25% de PET com massa molar de 100.000 g/mol, sob temperatura de 20 °C e pressão atmosférica. Dentre as soluções obtidas para os vinte solventes testados, as que apresentaram maior solubilidade do polímero foram as que envolveram os solventes halogenados ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético, conforme Tabela 4.

Os ensaios de solubilidade conduzidos por Mahalingam et al. (2015) foram realizados de forma visual, sendo a classificação da solubilidade do polímero uma função do tempo de agitação para que se obtivesse uma solução homogênea. Desta forma, a solubilidade do PET no solvente foi segregada em três categorias: altamente solúvel, parcialmente solúvel ou insolúvel, para tempos de homogeneização da solução de 10 minutos, 30 minutos ou não homogeneizada em até 24 horas, respectivamente.

Em virtude da escassez de dados empíricos quantitativos, utilizou-se para calibração do modelo a solução contendo ácido tricloroacético e PET, assumindo-se que a solução estaria saturada para a concentração mássica de 25% de polímero. As condições de temperatura e pressão utilizadas para a simulação foram análogas às adotadas nos experimentos de Mahalingam et al. (2015).

Tabela 4 – Avaliação da solubilidade do PET em solventes orgânicos.
Fonte: Adaptado de Mahalingam et al. (2015).

Solvente	Solubilidade do PET
Ácido acético	Insolúvel
Acetona	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel
Diclorometano	Parcial
Dimetilformamida	Insolúvel
Dimetilsulfóxido	Insolúvel
Etanol	Insolúvel
Acetato de etila	Insolúvel
Ácido fórmico	Parcial
Metanol	Insolúvel
Acetato de metila	Insolúvel
Tetraidrofurano (THF)	Parcial
Água	Insolúvel
n-Butanol	Insolúvel
Acetonitrila	Insolúvel
Glicerol	Insolúvel
n-Propanol	Insolúvel
Ácido trifluoroacético	Altamente solúvel
Ácido tricloroacético	Altamente solúvel

Dentre os parâmetros globais do modelo COSMO-SAC, os que foram escolhidos para calibração do modelo foram: o fator de polarização, f_{pol} , relacionado à diferença de polaridade do polímero em um solvente ideal e o solvente real; o sigma de corte, σ_{hb} , que delimita a energia mínima do segmento molecular para que consiga realizar ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio; e o raio de contato, r_{eff} , relacionado a área efetiva do segmento molecular.

3.3.3 Equilíbrio sólido-líquido para ajuste de parâmetros do modelo COSMO-SAC

A estimativa da solubilidade do poli (tereftalato de etileno) no solvente foi realizada com auxílio do programa Scilab 6.0.1, utilizando uma interface de comunicação com o JCOSMO. Desta forma, além de permitir a utilização dos perfis sigma para cálculo dos coeficientes de atividade das moléculas do sistema, a interface JCOSMO possibilitou a modificação dos parâmetros do modelo COSMO-SAC para adequação aos dados experimentais de Mahalingam et al. (2015).

O cálculo de solubilidade foi realizado adotando a Equação 17. Utilizou-se como entradas as propriedades do solvente empregado para parametrização, o ácido tricloroacético, reportadas em Tabela 5, bem como as propriedades referentes ao poli (tereftalato de etileno), reportadas em Tabela 2, à temperatura de 20 °C.

Tabela 5 – Propriedades do ácido tricloroacético à 20 °C e pressão atmosférica.
Fonte: Adaptado de Kim et al. (2016).

Massa molar [g/mol]	Densidade [g/cm ³]
163,39	1,62

Visto que o coeficiente de atividade do polímero em solução e a composição da fase líquida são interdependentes, fez-se necessário a utilização de um método numérico para estimativa destes valores. Para tanto, foi implementado em Scilab o método numérico da bissecção para determinação da fração molar de polímero solubilizada em no solvente puro a partir da Equação 17. Este método exige que sejam definidos os limites da função onde podem ser encontradas soluções para o sistema, portanto, os resultados obtidos foram restritos apenas à região onde o logaritmo natural dos coeficientes de atividade apresentassem valores negativos, indicando a presença de raiz de solubilidade para o polímero, conforme Apêndice A.

Dessa forma, foi possível determinar a solubilidade do polímero em ácido tricloroacético para as condições propostas por Mahalingam et al. (2015) e o conjunto global de parâmetros do modelo COSMO-SAC, conforme Tabela 3. Em seguida, propôs-se o ajuste nos parâmetros do modelo para que se obtivesse resultados de solubilidade compatíveis com os empíricos de Mahalingam et al. (2015), sendo assim, foi realizada iterativamente a parametrização do modelo para que se obtivesse uma solução líquida com composição de 25% em massa, de polímero.

3.4 Equilíbrio sólido-líquido aplicado a alternativas de solvente para o PET

Após ajustado aos dados empíricos de solubilidade do PET em ácido tricloroacético, o modelo COSMO-SAC parametrizado foi utilizado, através da interface com Scilab 6.0.1, para proposta de novos candidatos a solvente para o polímero.

Em estudos recentes, Khan et al. (2018) reportam o sucesso na fabricação de membranas de polisulfona (PSU) para ultra filtração através do processo de inversão de fases. Para sua fabricação, o autor utilizou soluções de PSU em metilpirrolidona, com uma concentração de 15% do polímero, em massa. Para este estudo, utilizou-se a mesma concentração proposta por Khan et al. (2018) como critério de solubilidade do PET no solvente.

Desta forma, a avaliação de solubilidade do poli (tereftalato de etileno) nos solventes analisados foi realizada variando a temperatura do sistema buscando atingir a meta de 15% de polímero em solução na menor temperatura possível, facilitando posteriores testes em escala laboratorial dos candidatos a solvente. Para tanto, foi utilizado o PET com massa molar de 30.000 g/mol, valor entre as faixas de massa molar de PET comercial para produção de recipientes (SCHEIRS e LONG, 2015) e limite inferior de temperatura de 20 °C, valor representativo para a temperatura ambiente.

4 Resultados e discussão

4.1 Aproximação da molécula de PET por oligômero

Através da metodologia proposta por Staudt et al. (2018), foram construídas, com auxílio do programa Avogadro, moléculas de poli (tereftalato de etileno) limitadas em até sete unidades repetitivas, conforme Figura 6, devido a restrições computacionais. Posteriormente, suas estruturas foram otimizadas através do programa Jmol e o cálculo de suas cargas superficiais aparentes pela metodologia COSMO foi realizado através do MOPAC.

Conforme Figura 7, o perfil sigma do oligômero com três unidades repetitivas apresentou desvio significativo em relação ao oligômero com cinco unidades repetitivas, não sendo representativo para a molécula de PET. No entanto, os perfis sigma dos oligômeros com cinco e sete unidades repetitivas foram muito semelhantes, sendo então adotada unidade repetitiva central do oligômero com sete unidades repetitivas como representativa do polímero.

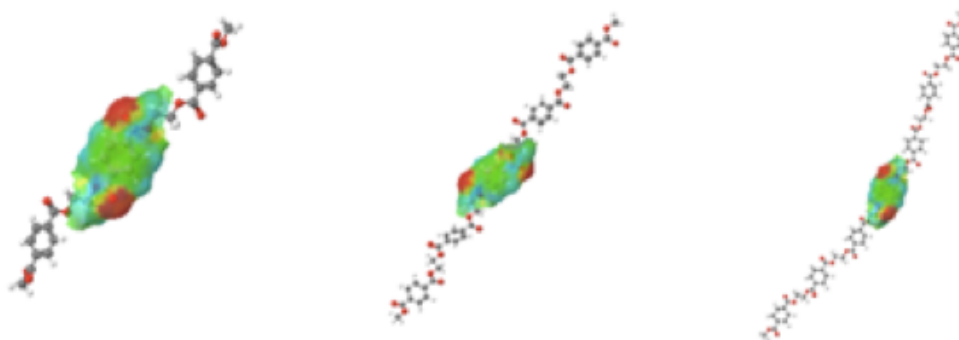


Figura 6 – Distribuições de cargas superficiais aparentes da unidade repetitiva central de moléculas de oligômeros de PET com 3, 5 e 7 unidades repetitivas, respectivamente.

Fonte: Representações geradas no programa JCOSMO.

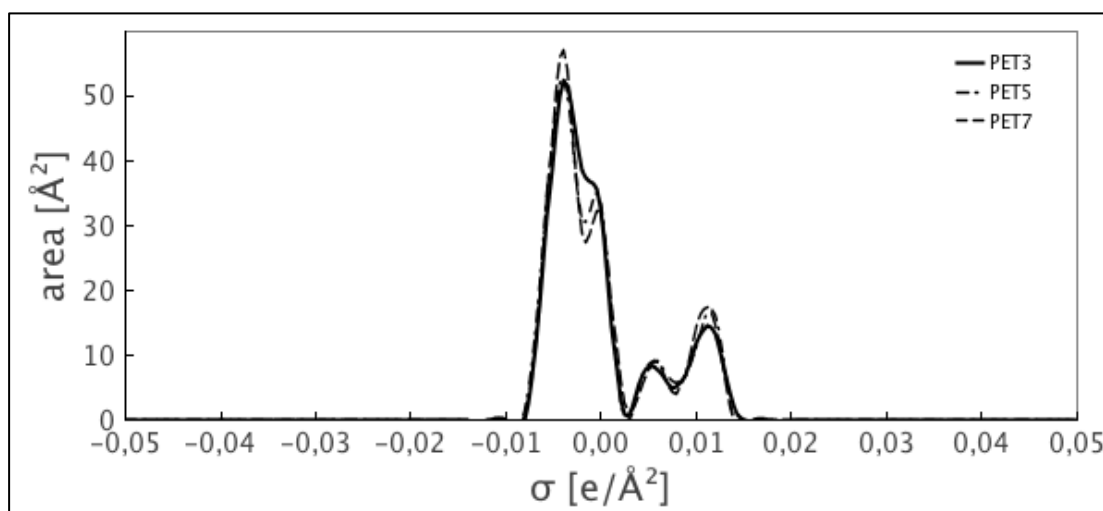


Figura 7 – Perfis sigma da unidade repetitiva central de para moléculas de oligômeros de PET contendo 3, 5 e 7 unidades repetitivas.

Fonte: Representações geradas no programa JCOSMO.

4.2 Proposta de novos parâmetros para o modelo COSMO-SAC

Buscando o ajuste do modelo COSMO-SAC à dados empíricos de Mahalingam et al. (2015) para o sistema binário PET e ácido tricloroacético, propôs-se a alteração de três parâmetros globais: o fator de polarização, o sigma de corte e o raio de contato. O resultado dos parâmetros modificados pode ser observado na Tabela 6, abaixo.

Tabela 6 – Parametrização do modelo COSMO-SAC para o sistema PET-solvente.

Parâmetro	Descrição	Valor Global	Valor Ajustado	Unidade
r_{eff}	Raio efetivo de um segmento de superfície padrão	1,52	1,435	Å
r	Número de coordenação	10	10	
q	Parâmetro da área superficial normalizada	79,53	79,53	
c_{hb}	Constante de ligação de hidrogênio	85580	85580	Å ⁴ /mol e ²
σ_{hb}	Sigma de corte	0,0084	0,0054	e/Å ²
f_{pol}	Fator de polarização	0,6917	0,916	

A proposta de diminuição do sigma de corte prevê que uma parcela maior das moléculas envolvidas faça ligações de hidrogênio, devido a diminuição da carga necessária para que ocorra este tipo de ligação. Quanto ao fator de polarização, o seu acréscimo, em relação à parametrização global do modelo, demonstra que o polímero apresenta maior polarização que a esperada pelos parâmetros globais, sendo assim, há maior interação com o solvente polar. Por outro lado, o ajuste no raio efetivo diminui a área padrão da superfície dos segmentos analisados pelo modelo COSMO-SAC, este parâmetro foi modificado para refinamento na adequação aos dados empíricos, ocasionando a diminuição da área do polímero livre para interação com solvente. Como esta etapa de estimação dos parâmetros do COSMO-SAC para o PET foi realizada de forma manual, espera-se que outros conjuntos de parâmetros também possam representar as soluções poliméricas estudadas de forma satisfatória. Além disso, que uma quantidade maior de dados de equilíbrio e a implementação de uma rotina computacional de estimação possa levar a um conjunto de parâmetros ainda mais representativo do comportamento do PET em solução.

4.3 Avaliação da compatibilidade do modelo ajustado com dados empíricos

Após o ajuste dos parâmetros do modelo COSMO-SAC para a mistura contendo PET e ácido tricloroacético, foram testados os demais solventes propostos por Mahalingam et al. (2015), visando à verificação da adequação dos ajustes propostos aos resultados obtidos em seu estudo. Para tanto, utilizou-se a mistura PET-solvente nas mesmas condições propostas por Mahalingam et al. (2015), temperatura de 20 °C e pressão atmosférica. Os resultados das avaliações podem ser observados na Tabela 7.

Os resultados obtidos indicam que a modelagem proposta representou satisfatoriamente os solventes utilizados por Mahalingam et al. (2015), havendo poucas discordâncias. Para os solventes nos quais se observava alta solubilidade, o modelo ajustado apresentou resultados totalmente compatíveis. Por outro lado, os que apresentavam solubilidade parcial

apresentaram desvios em relação aos dados empíricos, não sendo encontradas raízes de solubilidade para o ácido fórmico e para o tetraidrofurano.

Tabela 7 – Comparação da predição de solubilidade do PET em solventes calculada pelo modelo COSMO-SAC ajustado com dados empíricos de Mahalingam et al. (2015)

Solvente	Solubilidade empírica	COSMO-SAC ajustado
Ácido acético	Insolúvel	Insolúvel
Acetona	Insolúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel	Solúvel
Diclorometano	Parcial	Solúvel
Dimetilformamida	Insolúvel	Insolúvel
Dimetilsulfóxido	Insolúvel	Insolúvel
Etanol	Insolúvel	Insolúvel
Acetato de etila	Insolúvel	Insolúvel
Ácido fórmico	Parcial	Insolúvel
Metanol	Insolúvel	Insolúvel
Acetato de metila	Insolúvel	Insolúvel
Tetraidrofurano (THF)	Parcial	Insolúvel
Água	Insolúvel	Insolúvel
n-Butanol	Insolúvel	Insolúvel
Acetonitrila	Insolúvel	Insolúvel
Glicerol	Insolúvel	Insolúvel
n-Propanol	Insolúvel	Insolúvel
Ácido trifluoroacético	Altamente solúvel	Solúvel
Ácido tricloroacético	Altamente solúvel	Solúvel

A insolubilidade do PET nos demais solventes se mostrou bem representada pelos novos parâmetros, havendo apenas desvio para o clorofórmio, que, ao contrário do esperado, se mostrou um possível candidato a solvente. Frente à inconsistência com o esperado, comparou-se a superfície de cargas e perfil sigma do clorofórmio com a do diclorometano, solvente semelhante que apresentou raiz de solubilidade compatível com os dados empíricos. Como demonstrado na Figura 8, a superfície de cargas de ambos os solventes são bastante semelhantes, com cargas induzidas altamente negativas.

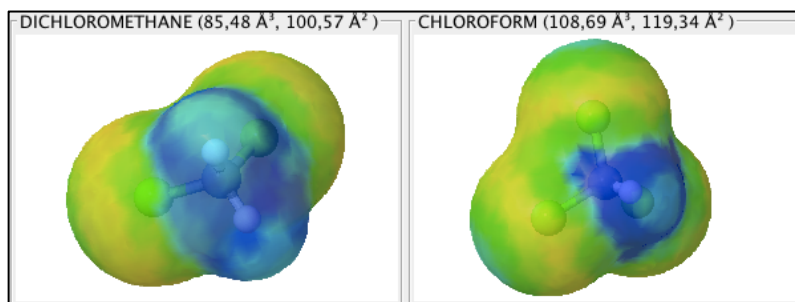


Figura 8 – Representação da superfície de cargas induzidas no diclorometano e clorofórmio.
Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Apesar de formatos distintos, os perfis sigma, observados na Figura 9, de ambos os solventes apresentaram picos em posições semelhantes, havendo maior concentração de cargas induzidas negativas no clorofórmio. Desta forma, acredita-se que o modelo COSMO-SAC ajustado apresente ambos, clorofórmio e diclorometano, com comportamentos semelhantes de solvente, devido à semelhança de cargas induzidas nas moléculas, justificando a raiz de solubilidade incompatível com os dados empíricos.

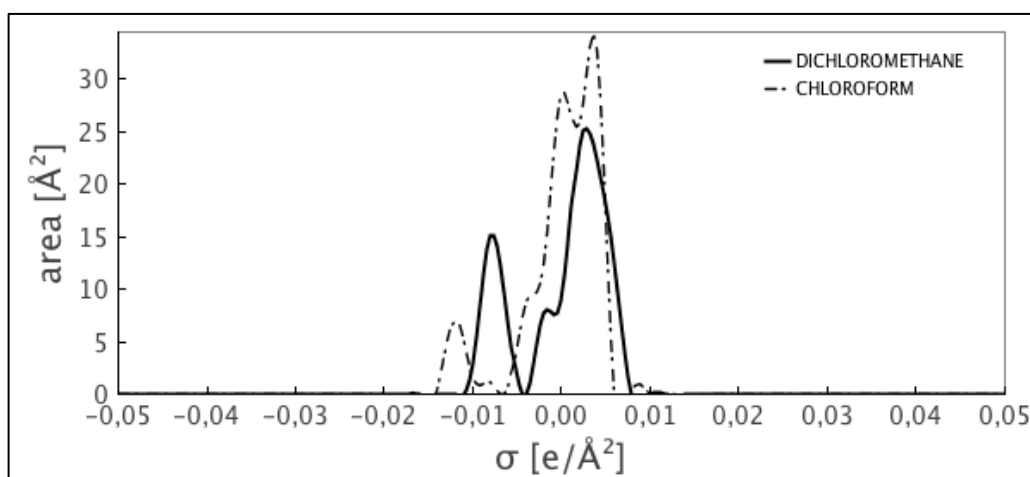


Figura 9 – Representação dos perfis sigma para o diclorometano e clorofórmio.
Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Frente à boa representação do modelo COSMO-SAC ajustado para os dados empíricos de solubilidade do PET, o mesmo foi adotado para os cálculos de solubilidade de candidatos à alternativa de solvente.

4.4 Avaliação das superfícies de carga e perfis sigma do ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético

Visando à escolha de possíveis candidatos a solvente para o PET, analisou-se a distribuição de cargas superficiais induzidas e perfis sigma dos solventes que apresentaram maior solubilização do polímero nos ensaios de Mahalingam et al. (2015), o ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético.

Como observado na Figura 10, ambos os solventes apresentam distribuições de cargas induzidas semelhantes, com alta polaridade induzida negativa, região azul, no átomo de

hidrogênio, ocasionada pela alta eletronegatividade dos átomos de flúor e cloro. Por outro lado, o átomo de oxigênio não ligado ao hidrogênio apresentou carga induzida fortemente positiva, região vermelha.

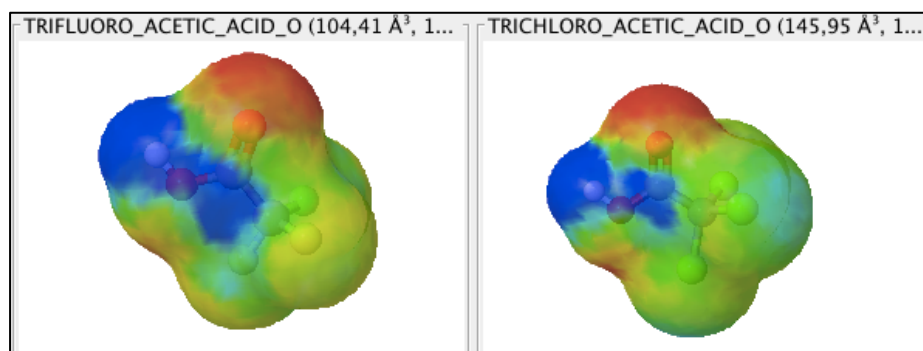


Figura 10 – Representação da superfície de cargas induzidas no ácido trifluoroacético e ácido tricloroacético.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Em relação aos perfis sigma dos solventes, pode-se observar a semelhança na forma das curvas apresentadas na Figura 11, com maior densidade de cargas induzidas negativas que positivas. Além disso, pode-se observar que os picos de densidade de carga induzida negativa de ambos os solventes são próximos e em posição oposta ao observado para o PET. A mesma observação pode ser feita para o diclorometano e clorofórmio, conforme Figura 9, o que indica que a característica predominante nos solventes é a complementariedade das cargas induzidas do polímero. Sendo assim, utilizou-se a presença de cargas induzidas fortemente negativas como critério para seleção de candidatos à solvente para o PET.

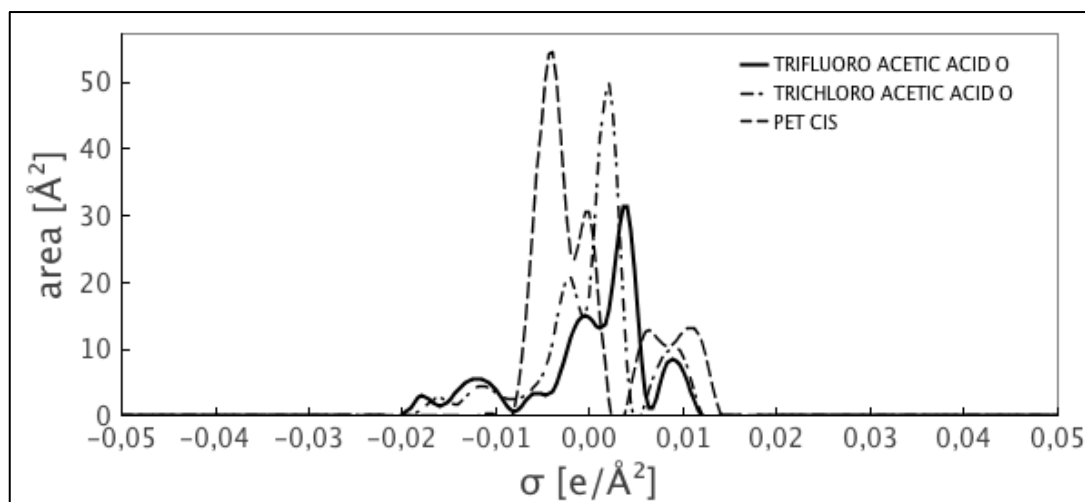


Figura 11 – Comparação dos perfis sigma do ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e PET.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

4.5 Resultados da solubilidade do PET em solventes alternativos

Conforme indicado anteriormente, a simulação de solubilidade do PET em solventes distintos ao ácido tricloroacético e ao ácido trifluoroacético foi realizada através do Scilab 6.0.1 lançando mão da interface com o JCOSMO. Foi utilizada a solubilidade mínima de 15% em massa de polímero comercial, com massa molar de 30.000 g/mol, como critério para definição de bom solvente. Com esta visão, foram testados solventes halogenados, pela alta carga superficial induzida negativa, além de solventes não halogenados, que seriam alternativas com impacto ambiental inferior.

4.5.1 Candidatos a solvente halogenados

Os resultados do cálculo de solubilidade para solventes halogenados se mostraram coerentes com o esperado, apresentando alta solubilidade do polímero para temperatura ambiente, conforme Tabela 8. Para grande parte dos solventes analisados, a solubilidade estimada do PET foi superior a 15% para temperatura ambiente de 20 °C e pressão atmosférica, o que facilitaria o processo de solubilização, sem necessidade de aquecimento ou pressurização da mistura para evitar ebulição do solvente.

Tabela 8 – Resultados da estimativa semi-quantitativa de solubilidade para solventes halogenados.

Candidato a Solvente	T _{solubilização} [°C]	Solubilidade estimada [wt%]	T _{ebulição} [°C]
Clorofórmio	20	36,03%	61
Cloreto de metileno	20	20,96%	-26
Ácido tricloroacético	20	25,45%	196
1,1,2,2-Tetracloroetano	20	38,89%	146
1,1,2-Tricloroetano	20	26,64%	116
Pentacloroetano	20	20,89%	162
Diclorometano	40	15,03%	40
1,1-Dicloroetano	178	15,25%	57
Tricloroetileno	219	15,75%	87
Hexafluoroisopropanol	20	46,27%	59
Pentafluoroetano	20	42,31%	-46
Trifluorometano	20	52,26%	-84
1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano	20	37,08%	20
Ácido trifluoroacético	20	40,22%	74
1,1-Difluoroetano	145	15,18%	-25
1,2-Dibromopropano	244	15,82%	141

Solventes que apresentaram temperaturas de ebulição inferiores à temperatura estimada para solubilização do PET necessitariam de pressurização do sistema para evitar sua mudança de fase, o que pode ser observado para cloreto de metileno, 1,1-dicloroetano, tricloroetileno, pentafluoroetano, trifluorometano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1-difluoroetano e

1,2-dibromopropano. Dessa forma, seu processamento seria de maior dificuldade em relação aos demais.

Majoritariamente, os solventes halogenados simulados à temperatura ambiente foram capazes de solubilizar o PET à concentrações desejadas. Entre os candidatos a solvente clorados, os perfis sigma apresentaram semelhança entre si, proporcionando cargas superficiais induzidas negativas intensas e superiores às positivas, conforme Figuras 12 e 13. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 14 para os perfis sigma dos solventes fluorados, que apresentaram maior semelhança entre si, fortalecendo a hipótese de complementariedade de cargas entre solvente e polímero.

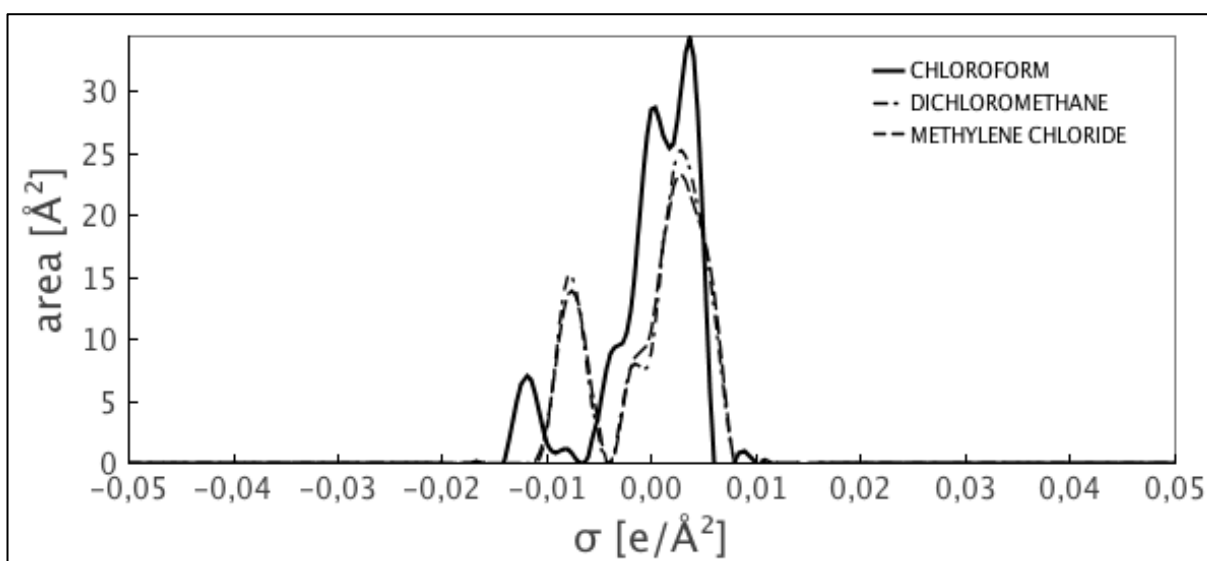


Figura 12– Perfis sigma para clorofórmio, diclorometano e cloreto de metileno.
Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

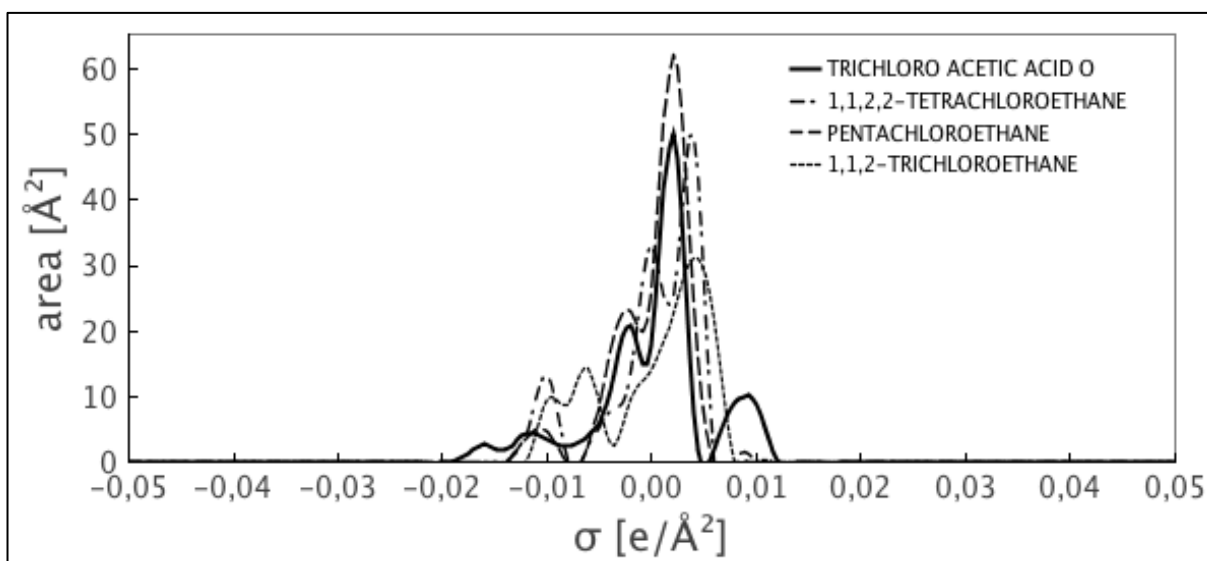


Figura 13 – Perfis sigma para ácido tricloroacético, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano e 1,1,2-tricloroetano.
Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

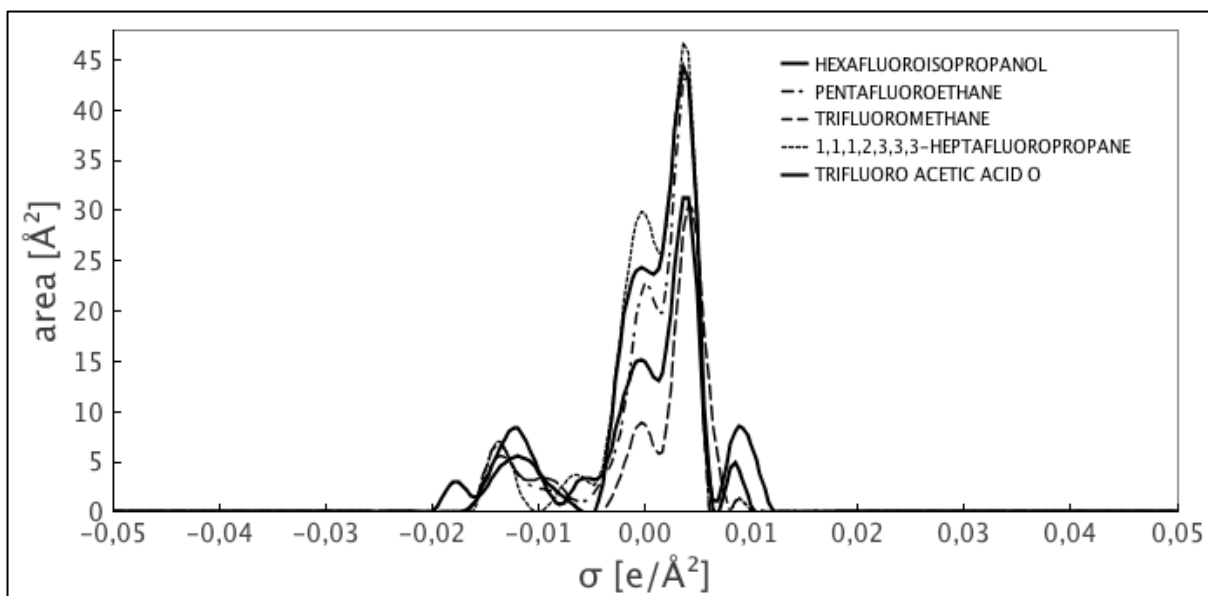


Figura 14 – Perfis sigma para candidatos a solvente fluorados.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Por outro lado, os solventes halogenados que apresentaram necessidade de aquecimento a temperaturas elevadas para solubilização do PET, o 1,1-dicloroetano, o tricloroetileno, o 1,1-difluoroetano e o 1,2-dibromopropano, apresentaram perfis sigma distintos dos demais solventes. A distribuição de cargas superficiais induzidas apresentou picos de menor intensidade na região negativa, como pode ser visualizado na Figura 15, o que pode ser responsável pela maior dificuldade em solubilização do polímero, por reduzir a compatibilidade das cargas complementares e possibilitar auto associação das próprias moléculas de solvente.

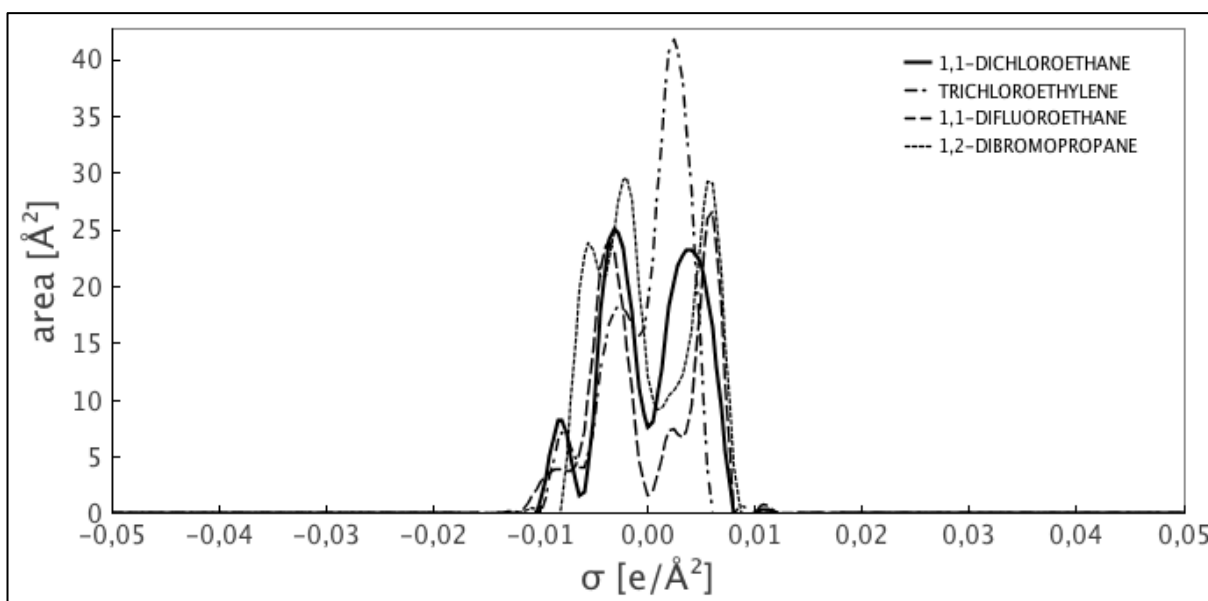


Figura 15 – Perfis sigma para os candidatos a solvente halogenados com menor solubilização de PET.

Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

4.5.2 Candidatos a solvente não halogenados

Diferente dos resultados obtidos para solventes halogenados, para solventes não halogenados houve maior dificuldade de atingir a concentração estipulada de PET no solvente. Foram testados solventes contendo diversos grupos funcionais, como cetona, nitrila, amina, amida, álcoois, éter, éster, fenil e ácido carboxílico. Dentre estes, os que apresentaram resultados mais promissores foram os solventes contendo aminas aromáticas, álcoois, fenil e ácidos carboxílicos, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados positivos de solubilidade para solventes não halogenados

Candidato à Solvente	T _{solubilização} [°C]	Solubilidade estimada [wt%]	T _{ebulição} [°C]
Fenol	20	15,89%	182
m-Cresol	30	15,08%	202
Anilina	66	15,09%	184
Ácido 3-hidroxibenzoico	209	15,23%	346
Ácido fenilacético	229	15,15%	266
1-Nitropropano	231	15,52%	117
Ácido 4-aminobenzoico	231	15,29%	340
Ácido decanoico	232	15,26%	257
Álcool benzílico	239	16,14%	205
Ácido valérico	242	16,27%	186
Ciclohexanol	245	18,98%	160

Entre os solventes testados, em muitos casos, foram observados degraus na solubilidade do polímero quando próximos de sua temperatura de fusão, caracterizando a mudança de fase do polímero. Para a metilpirrolidona, por exemplo, para temperatura de 252 °C a solubilidade do PET era de 0,04%, enquanto que para o acréscimo de 1 °C a solubilidade era elevada à 82,26%, sendo o mesmo comportamento observado para a maioria dos solventes testados. Desta forma, os resultados que dependiam da fusão do PET para que houvesse solubilidade foram considerados negativos e foram desconsiderados.

Apesar de apresentarem temperaturas elevadas para que se obtivesse a solubilidade estipulada, o ácido 4-aminobenzoico, o ácido decanoico e o ácido fenilacético permanecem no estado líquido nas suas respectivas temperaturas de solubilização, podendo ser processados à pressão atmosférica. Por outro lado, o 1-nitropropano, o álcool benzílico, o ácido valérico e o ciclohexanol necessitariam de pressurização do sistema para que fosse evitada sua vaporização. Para tanto foram estimadas suas pressões de vapor para suas respectivas temperaturas de processamento. Frente aos resultados dispostos na Tabela 10, o álcool benzílico demonstrou maior facilidade de processamento, com temperatura similar aos demais porém pressão de vapor consideravelmente menor.

Tabela 10 – Resultados da estimativa de pressão de vapor para solventes não halogenados

Candidato à Solvente	T _{solubilização} [°C]	T _{ebulição} [°C]	Pressão de vapor [bar _a]
1-Nitropropano	231	117	8,91
Álcool benzílico	239	205	2,29
Ácido valérico	242	186	4,37
Ciclohexanol	245	160	5,85

Os resultados obtidos para fenol, m-cresol e anilina mostraram-se promissores, visto que foram obtidas altas solubilidades para temperaturas razoáveis. Além disso, estes solventes apresentam temperaturas de ebulição superiores às temperaturas estimadas para solubilização do polímero, desta forma, não seria necessária pressurização do sistema durante seu processamento.

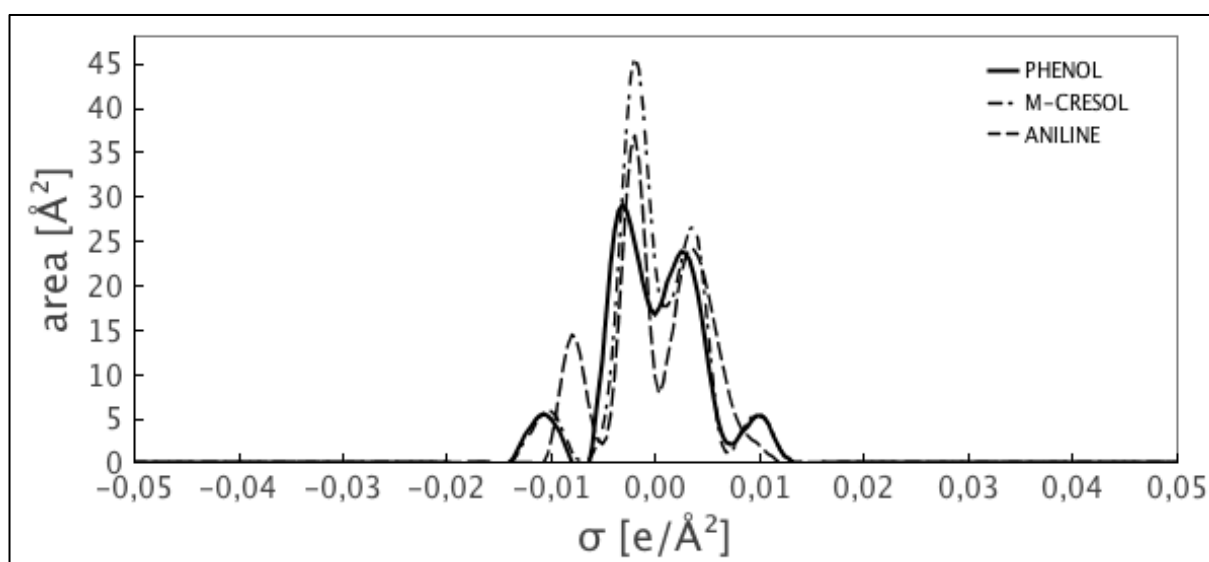


Figura 16 – Perfis sigma para fenol, m-cresol e anilina.
Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Assim como os solventes halogenados, os candidatos a solvente não halogenados que apresentaram maior solubilidade de PET possuem densidade de cargas predominantemente negativas, como pode ser observado na Figura 16.

4.6 Avaliação da toxicidade dos candidatos à alternativa de solvente

A partir dos resultados positivos para candidatos a solvente para o PET, fez-se a avaliação toxicológica dos mesmos para comparação com os solventes atualmente utilizados, o ácido tricloroacético e trifluoroacético. Nesta análise, foram utilizados como padrão para avaliação da toxicidade de cada componente o parâmetro LD50 em ensaios laboratoriais com ratos, que descreve a dose letal mínima para que haja falência de metade da população analisada. Os

resultados obtidos para os componentes halogenados estão dispostos na Tabela 11 e para solventes não halogenados na Tabela 12.

Tabela 11 – Toxicidade LD50, avaliada em ratos, para candidatos a solvente halogenados.
Fonte: Adaptado de U. S. National Library of Medicine (2018).

Solvente	LD50 (mg/kg)
Clorofórmio	200
Cloreto de metileno	1800
Ácido tricloroacético	16
1,1,2,2-Tetracloroetano	200
1,1,2-Tricloroetano	378
Pentacloroetano	920
Diclorometano	238
1,1-Dicloroetano	725
Tricloroetileno	2402
Hexafluoroisopropanol	N/D
Pentafluoroetano	N/D
Trifluorometano	N/D
1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano	N/D
Ácido trifluoroacético	1200
1,1-Difluoroetano	1500
1,2-Dibromopropano	741

Tabela 12 – Toxicidade LD50, avaliada em ratos, para candidatos a solvente não halogenados.
Fonte: Adaptado de U. S. National Library of Medicine (2018).

Solvente	LD50 (mg/kg)
Fenol	270
m-Cresol	600
Anilina	464
Ácido 3-hidroxibenzoico	2200
Ácido fenilacético	2250
1-Nitropropano	800
Ácido 4-aminobenzoico	2850
Ácido decanoico	3320
Álcool benzílico	1300
Ácido valérico	600
Ciclohexanol	2060

Apesar de se apresentarem como bons candidatos a solvente, fenol, m-cresol e anilina apresentam alta toxicidade, próxima a observada para solventes halogenados. Por outro lado, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido fenilacético, ácido 4-aminobenzoico, ácido decanoico e ciclohexanol, candidatos a solvente não halogenados que apresentaram altas temperaturas de solubilização do polímero, possuem toxicidade muito inferior em relação aos solventes halogenados, sendo alternativas ambientalmente atrativas.

Entre os solventes analisados, observa-se que o ácido tricloroacético, o clorofórmio, o 1,1,2,2-tetracloroetano e o diclorometano apresentam toxicidade consideravelmente superior aos demais, podendo ser substituídos por candidatos a solvente menos agressivos sem alteração nas condições de processamento.

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O PET se mostrou um polímero bastante inerte, com elevada dificuldade de solubilização com solventes orgânicos comuns, sendo exigidas temperaturas muito elevadas e próximas da temperatura de fusão do polímero. Devido às suas cargas superficiais induzidas positivas, requer-se a utilização de solventes fortemente polarizados e, portanto, solventes halogenados apresentam boas propriedades para o processo de dissolução.

A compatibilidade destes solventes halogenados indica que para solubilização do PET é imperativo que as cargas do solvente sejam complementares às positivas do polímero. A partir desse princípio foram obtidos resultados promissores para os seguintes candidatos a solvente não halogenados: fenol, m-cresol e anilina, que apresentaram alta solubilidade de polímero sob baixa temperatura de processamento. Ainda, estas alternativas de solvente se mostraram de menor toxicidade em relação a solventes halogenados vastamente utilizados como o clorofórmio, ácido tricloroacético e diclorometano.

Apesar de necessitarem de temperaturas elevadas para solubilização do polímero, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido fenilacético, ácido 4-aminobenzoico, ácido decanoico e ciclohexanol são candidatos a solvente ambientalmente atraentes, devido a baixa toxicidade em relação aos demais candidatos. Sugere-se, pois, para estudos posteriores, que sejam realizados testes empíricos para verificação da compatibilidade dos candidatos a solvente propostos com o PET, nas condições de processamento estimadas, validando, pois, a adequação do modelo COSMO-SAC calibrado para o polímero.

Neste estudo foram apenas testados solventes orgânicos comuns puros, no entanto o uso de misturas de solventes se mostra bastante promissor na solubilização de materiais poliméricos. Dessa forma, propõe-se, para os próximos passos, a avaliação da capacidade de solubilização do PET em misturas contendo os candidatos a solvente avaliados no estudo.

Além de solventes convencionais, líquidos iônicos vêm se apresentando como boas alternativas de solvente, com baixa volatilidade e alta solubilidade em água, facilitando seu manuseio. Em função de seu caráter altamente polar, a utilização destes solventes para solubilização do PET pode apresentar resultados promissores.

6 Referências

AL-SABAGH, A. M. et al. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53-64, 4 March 2016. ISSN 1110-0621/0902468.

AUAD, P. **Estudo de alternativas de solventes para extração de P3HB através do modelo termodinâmico COSMO-SAC**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BHRAN, A. et al. Preparation of PVC/PVP composite polymer membranes via phase inversion process for water treatment purposes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, n. 26, p. 715-722, setembro 2017.

FRIED, J. R. **Polymer Science & Technology**. 2ª Edição. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003. 161-163 p.

GABAS, N.; LAGUDRIE, C. Predictions with UNIFAC of liquid-solid phase diagrams: application to water-sucrose-glucose, water-sucrose-fructose and water-xylose-mannose. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, p. 1245-1249, 1993. ISSN 00220248.

GEBREYOHANNES, S.; NEELY, B. J.; GASEM, K. A. M. One-parameter modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 52, p. 20247-20257, outubro 2014. ISSN 15205045.

GERBER, R. P. **Modelo COSMO-SAC como ferramenta de engenharia química**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GMEHLING, J. G.; ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 17, n. 4, p. 269-273, novembro 1978. ISSN 0196-4313.

GMEHLING, J.; CONSTANTINESCU, D.; SCHMID, B. Group Contribution Methods for Phase Equilibrium Calculations. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 6, n. 1, p. 267-292, julho 2015. ISSN 1947-5438.

HADJ-KALI, M. K. et al. Liquid-liquid separation of azeotropic mixtures of ethanol/alkanes using deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction and experimental validation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 105-115, setembro 2017. ISSN 03783812.

HAN, J. et al. Parameterization of COSMO-RS model for ionic liquids. **Green Energy & Environment**, p. 1-19, janeiro 2018. ISSN 24680257.

KHAN, A. et al. Fabrication and characterization of polysulfone/modified nanocarbon black composite antifouling ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 554, p. 71-82, maio 2018. ISSN 18733123.

KIM, S. et al. PubChem Substance and Compound database. **Nucleic Acids Research**, v. 44, n. D1, p. D1202-D1213, 17 maio 2018. ISSN 13624962. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/>>. Acesso em: 17 maio 2018.

LÓPEZ-FONSECA, R. et al. A kinetic study of the depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) by phase transfer catalysed alkaline hydrolysis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 92-99, 04 agosto 2009. ISSN 02682575.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, n. 5, p. 899-913, dezembro 2002.

MACDONALD, W. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, v. 51, n. 10, p. 923-930, 2002. ISSN 09598103.

MAHALINGAM, S. et al. Solubility–spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 344-353, 2015. ISSN 13858947.

MALLARD, P.; LINSTROM, J. NIST Chemistry WebBook. **National Institute of Standards and Technology**, 16 Maio 2018. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 17 maio 2018.

MILLER-CHOU, B.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 8, p. 1223-1270, novembro 2003. ISSN 00796700.

MOUDJARI, Y.; LOUAER, W.; MENIAI, A.-H. Modeling of Solid-Liquid Equilibria Using a Group Based NRTL Equation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, n. 1950, p. 1867-1872, janeiro 2015. ISSN 22839216.

MULLINS, E. et al. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4389-4415, maio 2006. ISSN 0888-5885.

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE. PolyInfo. **Polymer Database**, 2018. Disponível em: <http://polymer.nims.go.jp/index_en.html>. Acesso em: 11 junho 2018.

NORIEGA, M. A. et al. Liquid-liquid equilibrium for biodiesel-glycerol-methanol or ethanol systems using UNIFAC correlated parameters. **Energy**, v. 111, p. 841-849, 2016. ISSN 03605442.

PÖLLMANN, P.; LÖBBECKE, M. UNIFAC activity coefficient derivatives. **Gas Separation and Purification**, v. 10, n. 3, p. 177-180, janeiro 1996. ISSN 09504214.

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 11, p. 1009-1037, 29 novembro 2006. ISSN 0079-6700.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 635-666 p.

ROCHA, S. A. et al. Solid-Liquid Equilibrium Calculation and Parameters Determination in Thermodynamic Models for Binary and Ternary Fatty Mixtures. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 535-541, 2014. ISSN 2283-9216.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.

SOARES, R. D. P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. **Industrial and Chemical Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 3060-3063, 2011. ISSN 08885885.

STAUDT, P. B. et al. Predicting phase equilibrium for polymer solutions using COSMO-SAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 472, p. 75-84, setembro 2018.

TEAF, C. M.; GARBER, M. M.; KUPERBERG, J. M. Properties and Effects of Solvents and Solvent-Like Chemicals. In: ROBERTS, S. M.; JAMES, R. C.; WILLIAMS, P. L. **Principles of Toxicology: Environmental and Industrial Applications**. 3ª Edição. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2015.

TOMITA, K.; IDA, H. Studies on the formation of poly (ethylene terephthalate): 2. Rate of transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. **Polymer**, v. 14, n. 2, p. 55-60, 11 julho 1972. ISSN 00323861.

U. S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. National Institutes of Health, Health & Human Services. **Toxicology Data Network**, 2018. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>>. Acesso em: 15 junho 2018.

WANG, H. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1568-1575, junho 2009.

ZHANG, H.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RANGAIAH, G. P. A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium Modeling and Calculations. **The Open Thermodynamics Journal**, v. 5, n. 1, p. 71-92, novembro 2011. ISSN 1874396.

Apêndice A

```
// Clear previous variables
clear;
clc;

// Setting JCosmo path
path = '/Users/icaropiacini/Desktop/TCC/jcosmo/';

// Adding the classpath
javaclasspath(path + 'jcosmo.jar');

// Setting the auto unwrap for java calls
jautoUnwrap(%t);

// Importing the Compound class
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo.Compound');

// Importing the model variants:
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo.fsac.FSAC2');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo.fsac.FSAC3');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2_G');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2_VT');

// Creating the model object
model = COSMOSAC2.new(); // Selecting MOPAC profiles

// Updating the profiles path for COSMO variants
model.setProfiles(path + model.getProfiles());

// Setting the parameters from COSMO-SAC model
model.setFpol(0.916); // Adjusted
model.setReff(1.435); // Adjusted
model.setSigmaHB(0.0054); // Adjusted
model.setCHB(85580.0); // Lin and Sandler 2002
model.setAnorm(124.0); // Soares, 2011
model.setRPower(0.637); // Soares, 2011

// Setting number of compounds
nComps = 2;

// Creating the compound objects
c1 = Compound.new('PET_CIS(30000)');
c2 = Compound.new('TRICHLORO_ACETIC_ACID_O');

// Creating array of compounds
comps = jarray('br.ufrgs.enq.jcosmo.Compound',nComps)
comps(1) = c1;
comps(2) = c2;

// Setting the created array of compounds 'comps' within the model
model.setCompounds(comps)

R=8.314; // [J/mol K]

// Setting temperature [K]
T = 525;
```

```

// Setting solvent properties
MMolar_solvente=99.13 // Molar mass [g/mol]
Dens_Solv=1.03 // Density [g/cm3]

// Setting PET properties
MM_PET=30000; // Molar mass [g/mol]
Tm=538; // Melting Temperature [K]
DHm=136*MM_PET; // Heat of fusion [J/mol]

// Defining constant part of SLE equation
z=(DHm/R)*((1/Tm)-(1/T));

// Setting the model's temperature
model.setTemperature(T);

// Defining the solid-liquid equilibrium
function [res]=ESL(lnX)

// Composition: from argument
x(1) = exp(lnX); // polymer molar fraction
x(2) = 1 - x(1); // solvent molar fraction

// Setting phase composition
model.setComposition(x);

// Calculating the activity coefficient
LnGamma = model.activityCoefficientLn();

res = lnX - z + LnGamma(1);
endfunction

//The Bisection Method is a bracketed root locating method. Therefore
//the user must input the lower and upper bounds on the interval where
//the root is to be located.
//func_expression - function expression
//with the variable written as 'x'.
//es - is the relative percent error criterion that must be met for the
//method to terminate.
function [root]=Bisection_Method(func, x_lower, x_upper, es)
x = x_upper;
fu = func(x); //evaluate the function at x_upper
x = x_lower;
fl = func(x); //evaluate the function at x_lower
//*****
//test to see if there is a root in the interval
if (fu*fl >= 0) then
root = 'no root in interval given';
else
//there is a root in the interval
exact_solution = 'notfound';
ea = 100;
xr_new =(x_upper + x_lower)/2;
//*****
//iteratively progress toward to root until it is found or it
//is approximated with a relative error less than required
while ea > es & exact_solution == 'notfound',
x = xr_new;
fr = func(x);

```

```

x = x_lower;
fl = func(x);
//*****
if(fl*fr < 0) then
    x_upper = xr_new;
elseif(fl*fr > 0) then
    x_lower = xr_new;
elseif(fl*fr == 0) then
    root = xr_new;
    exact_solution = 'found';
end //of if statement
//*****
//calculate the approximate relative error for the iteration
xr_old = xr_new;
xr_new = (x_upper + x_lower)/2;
ea = abs((xr_new - xr_old)/xr_new)*100;
end //of while loop
//*****
//if error criterion has been met but the exact answer has not
//been found, set the root to the adequate approximation.
if (exact_solution == 'notfound') then
    root = xr_new;
end //of if statement
//*****
end //of if-else statement
//*****
endfunction

// Running Solubility problem:
// Bisection parameters
bounds = [-200 0];
tol = 1e-5; // Tolerance
maxit = 200; //Maximum number of iterations

// Bisection method implementations
[sol]=Bisection_Method(ESL, bounds(1), bounds(2), tol*100)

// Solution Display
disp('Bisection solution:');disp(sol)

w=(exp(sol)*MM_PET)/(MMolar_solvente/(Dens_Solv*1000)); // Polymer solubility [g/L]
disp('Solubility (g/l): '); disp(w);
wt=exp(sol)*MM_PET/MMolar_solvente;

wt_perc=wt/(1+wt);
disp('Solution Concentration (wt%)'); disp(wt_perc); // Concentration in wt%

```