

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GIOVANI LUCAS MENEGATTI MANFREDI
LEONARDO TOLEDO MARTINS
PATRICIA GOMES PORTELA
RENAN ALVES BRAGA
WILLIAM PEREIRA BEZERRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO BANHO DE ULTRASSOM NA RECUPERAÇÃO DO
ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

ORIENTADOR: PROF. DR. RODRIGO CELLA

São Bernardo do Campo

2022

GIOVANI LUCAS MENEGATTI MANFREDI

LEONARDO TOLEDO MARTINS

PATRICIA GOMES PORTELA

RENAN ALVES BRAGA

WILLIAM PEREIRA BEZERRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO BANHO DE ULTRASSOM NA RECUPERAÇÃO DO
ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Cella.

São Bernardo do Campo

2022

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO BANHO DE ULTRASSOM NA
RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA
DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) / Giovani
Lucas Menegatti Manfredi...[et al.]. São Bernardo do Campo, 2022.
70 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella.

1. reciclagem química. 2. líquido iônico. 3. banho de ultrassom. 4. catalisador
de transferência de fase. 5. PET. I. Manfredi, Giovani Lucas Menegatti . II.
Martins, Leonardo Toledo. III. Portela, Patricia Gomes. IV. Braga, Renan Alves.
V. Bezerra, William Pereira. VI. Cella, Rodrigo, orient. VII. Título.

RESUMO

Pelo fato do poli(tereftalato de etileno) (PET) ser um poliéster quimicamente estável e possuir um elevado número de aplicações, a sua produção e consumo vêm crescendo consideravelmente nos últimos tempos. O elevado consumo de materiais plásticos junto ao descarte inadequado, dão origem a alguns impactos ambientais que são alarmantes. Para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte indevido do PET, são propostas técnicas de reciclagem. A reciclagem química tem instigado estudos por parte da comunidade científica, visto que podem ser obtidos produtos de alto valor agregado e que podem ser utilizados em novos processos industriais ou até mesmo para a sintetização de novas resinas PET. Neste trabalho foi tratado uma das etapas do processo de reciclagem química das resinas de poli(tereftalato de etileno) pós consumo, através da hidrólise em meio ácido com o auxílio do banho de ultrassom, com a finalidade de analisar quais são as melhores condições de reação para se obter o ácido tereftálico (PTA) com um grau de pureza adequado para ser reutilizado no processo de fabricação de resinas PET. Foram realizados experimentos utilizando soluções de ácido sulfúrico, nítrico e ácido fluorântimonico hexahidratado, sob aquecimento ou em banho de ultrassom. Como resultados, recuperou-se: 97,4 % do PTA através da solução de ácido sulfúrico 14 M sob aquecimento; 33,9 % do PTA através da solução de ácido nítrico 8 M sob aquecimento. Outros experimentos foram realizados utilizando as soluções ácidas sob aquecimento com a adição de um catalisador de transferência de fase (iodeto de tetrabutilamônio), apresentando resultados de recuperação de PTA satisfatórios, sendo que as massas obtidas de PTA mais que dobraram em relação aos experimentos em que não foram utilizados o catalisador de transferência de fase. Os experimentos utilizando soluções de ácido fluorântimonico hexahidratado 0,15 e 0,3 M sob aquecimento, não apresentaram resultados satisfatórios, não havendo nenhuma recuperação do ácido tereftálico. As mesmas soluções de ácido sulfúrico, nítrico e ácido fluorântimonico hexahidratado que foram submetidas ao aquecimento também foram colocadas em banho de ultrassom sem aquecimento, e os resultados dos experimentos obtidos utilizando o meio ácido em banho de ultrassom não foram satisfatórios, apresentando baixa recuperação do PTA quando utilizada as soluções de ácido sulfúrico 12 e 14 M, e as demais soluções ácidas utilizadas em banho de ultrassom não apresentaram nenhuma recuperação do PTA.

Palavras-chave: PET; reciclagem química; banho de ultrassom; catalisador de transferência de fase; líquido iônico.

ABSTRACT

Due to the fact that poly(ethylene terephthalate) (PET) is a chemically stable polyester and has a high number of applications, its production and consumption have grown considerably in recent times. The high consumption of plastic materials, together with improper disposal, give rise to some alarming environmental impacts. To minimize the environmental impacts generated by the improper disposal of PET, recycling techniques are proposed. Chemical recycling has instigated studies by the scientific community, as products with high added value can be obtained and can be used in new industrial processes or even for the synthesis of new PET resins. In this work, one of the stages of the process of chemical recycling of post-consumer poly(ethylene terephthalate) resins was treated, through hydrolysis in an acid medium with the aid of an ultrasound bath, in order to analyze which are the best reaction conditions to obtain terephthalic acid (PTA) with an adequate degree of purity to be reused in the manufacturing process of PET resins. Experiments were carried out using solutions of sulfuric, nitric and fluorantimonic acid hexahydrate, under heating or in an ultrasound bath. As a result, it was recovered: 97.4% of the PTA through the 14 M sulfuric acid solution under heating; 33.9% of the PTA through the 8 M nitric acid solution under heating. Other experiments were carried out using acid solutions under heating with the addition of a phase transfer catalyst (tetrabutylammonium iodide), showing satisfactory PTA recovery results, with the obtained PTA masses more than doubling in relation to the experiments in which no phase transfer catalyst was used. The experiments using 0.15 and 0.3 M fluorantimonic acid hexahydrate solutions under heating did not show satisfactory results, with no recovery of terephthalic acid. The same solutions of sulfuric, nitric and fluorantimonic acid hexahydrate that were subjected to heating were also placed in an ultrasound bath without heating, and the results of the experiments obtained using the acid medium in an ultrasound bath were not satisfactory, showing low PTA recovery when 12 and 14 M sulfuric acid solutions were used, and the other acid solutions used in an ultrasound bath did not show any PTA recovery.

Keywords: PET; chemical recycling; ultrasound bath; phase transfer catalyst; ionic liquid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do poli(tereftalato de etileno).....	3
Figura 2 - Rotas de preparação do BHET.....	4
Figura 3 - Reação de policondensação do BHET.....	5
Figura 4 - Representação simplificada de um processo batelada de fabricação de PET.....	7
Figura 5 - Processo contínuo de fabricação do PET com 4 reatores em série.....	9
Figura 6 - Estrutura do Ácido Tereftálico.	10
Figura 7 - Estrutura do Etileno Glicol.	11
Figura 8 - Reação de despolimerização do PET.....	14
Figura 9 - Efeito da pressão no gás aprisionado no poro de uma partícula: (a) pressão positiva; (b) pressão negativa.....	16
Figura 10 - Nucleação da cavidade acústica.....	16
Figura 11 - Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom.....	17
Figura 12 - Gráfico de solubilidade do PET conforme quanto o [bmim]Cl foi reutilizado.	19
Figura 13 - Esquema da síntese do LI.	24
Figura 14 - Reação de hidrólise do PET.....	25
Figura 15 - Ensaio PET submetido a solução 4 M HNO ₃ e aquecimento.....	30
Figura 16 - Ensaio PET submetido a solução 6 M HNO ₃ e aquecimento.....	31
Figura 17 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução HNO ₃ 8 M e aquecimento.	32
Figura 18 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H ₂ SO ₄ 14 M e aquecimento.....	33
Figura 19 - Ensaio PET submetido a solução 0,3 M HSbF ₆ .6H ₂ O e aquecimento.	34
Figura 20 - Ensaio PET submetido a solução 0,15 M HSbF ₆ .6H ₂ O e aquecimento.	34
Figura 21 - Ensaio PET submetido a solução 8 M HNO ₃ com ultrassom.....	36
Figura 22 - Ensaio PET submetido a solução 10 M H ₂ SO ₄ com ultrassom.	37
Figura 23 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H ₂ SO ₄ 14 M com ultrassom. ..	38
Figura 24 - Ensaio PET submetido a solução 0,3 M HSbF ₆ .6H ₂ O com ultrassom.....	39
Figura 25 - Ensaio PET submetido a solução 0,15 M HSbF ₆ .6H ₂ O com ultrassom.....	40
Figura 26 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução HNO ₃ 8 M com CTF.	41
Figura 27 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H ₂ SO ₄ 12 M com CTF.....	43
Figura 28 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H ₂ SO ₄ 10 M com CTF.....	43
Figura 29 - Placa cromatográfica H ₂ SO ₄ 14 M: (a) aquecimento; (b) ultrassom.....	46

Figura 30 - Placa cromatográfica H ₂ SO ₄ 12 M: (a) aquecimento; (b) ultrassom; (c) aquecimento + CTF.	47
Figura 31 - Placa cromatográfica H ₂ SO ₄ 10 M: (a) aquecimento; (b) aquecimento + CTF.....	48
Figura 32 - Placa cromatográfica HNO ₃ 8 M: (a) aquecimento; (b) aquecimento + CTF.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações do poli(tereftalato de etileno) em função da viscosidade intrínseca.....	3
Tabela 2 - Propriedades do poli(tereftalato de etileno).	4
Tabela 3 - Condições típicas de um processo contínuo de fabricação de PET.	9
Tabela 4 - Planejamento análises de despolimerização.....	28
Tabela 5 - Resultados HNO ₃ e aquecimento.	29
Tabela 6 - Grau de conversão HNO ₃ e aquecimento.....	32
Tabela 7 - Resultados H ₂ SO ₄ e aquecimento.....	32
Tabela 8 - Grau de conversão H ₂ SO ₄ e aquecimento.	33
Tabela 9 - Resultados H ₂ SO ₄ com ultrassom.	37
Tabela 10- Grau de conversão H ₂ SO ₄ com ultrassom.....	38
Tabela 11 – Resultados HNO ₃ com CTF.....	40
Tabela 12 - Grau de conversão HNO ₃ com CTF.....	42
Tabela 13 - Resultados H ₂ SO ₄ com CTF.....	42
Tabela 14 - Grau de conversão H ₂ SO ₄ com CTF.	44
Tabela 15 - Resultados HNO ₃ com LI.....	44
Tabela 16 - Resultados H ₂ SO ₄ com LI.	45
Tabela 17 - Fator de Retenção H ₂ SO ₄ 14 M.....	46
Tabela 18 - Fator de Retenção H ₂ SO ₄ 12 M.....	47
Tabela 19 - Fator de Retenção H ₂ SO ₄ 10 M.....	47
Tabela 20 - Fator de Retenção HNO ₃ 8 M.	48

LISTA DE ABREVIACÕES

BHET	Bis-2-hidroxiethyltereftalato
CLQ	Centro de Laboratórios Químicos
CTF	Catalisador de transferência de fase
DMT	Tereftalato de Dimetila
EG	Etileno Glicol
FTIR	Fourier Transform Infrared
H ₂ SO ₄	cido Sulfúrico
HNO ₃	cido Nítrico
HPLC	Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência
HSbF ₆ .6H ₂ O	cido Fluorntimonico Hexahidratado
IR	Infrared
LI	Líquido Iônico
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amnio
PBT	Polibutileno Tereftalato
PEN	Polietileno Naftalato
PET	Poli(Tereftalato de Etileno)
PM	Peso Molecular
PTA	cido Tereftálico
Rf	Fator de retenção
SONAR	Sound Navigation and Ranging
SSP	Policondensação no estado sólido
TBAI	Iodeto de Tetrabutylamnio
TLC	Cromatografia em Camada Delgada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).....	3
3.1.1. Síntese do PET	4
3.1.2. Produção do PET em escala industrial	5
3.1.2.1. Processo batelada de fabricação	5
3.1.2.1.1. Etapa de esterificação.....	6
3.1.2.1.2. Etapa de policondensação	7
3.1.2.2. Processo contínuo de fabricação	8
3.2. PRODUÇÃO DOS INSUMOS.....	9
3.2.1. Ácido Tereftálico	9
3.2.2. Etileno Glicol	10
3.3. RECICLAGEM DO PET	11
3.3.1. Reciclagem Mecânica	11
3.3.2. Reciclagem Energética	12
3.3.3. Reciclagem Química	13
3.4. DESPOLIMERIZAÇÃO.....	13
3.4.1. Hidrólise ácida	14
3.5. ULTRASSOM.....	15
3.5.1. Polímeros expostos a ondas de ultrassom	17
3.6. LÍQUIDO IÔNICO	18
3.6.1. Utilização de líquidos iônicos na degradação de polímeros	18
3.6.2. Acetato de <i>n</i>-butilamônio	19
3.7. CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE	20
4. METODOLOGIA	21
4.1. MATERIAIS	21

4.2. EQUIPAMENTOS.....	21
4.3. REAGENTES	22
4.4. PROCEDIMENTO	22
4.4.1. Reação de despolimerização	22
4.4.2. Catalisador de transfência de fase e líquido iônico	23
4.4.2.1. <i>Síntese do Líquido Iônico</i>	23
4.4.3. Reação de despolimerização com Catalisador de Transferência de Fase	24
4.4.4. Reação de despolimerização com Líquido Iônico	24
4.4.5. Conversão PET em PTA e EG	25
4.4.6. Purificação ácido tereftálico	26
4.4.7. Caracterização ácido tereftálico	26
4.4.8. Recuperação etileno glicol	27
4.5. PLANEJAMENTO DE ANÁLISES.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET SOB AQUECIMENTO.....	29
5.1.1. Ácido Nítrico	29
5.1.2. Ácido Sulfúrico	32
5.1.3. Ácido Fluorantimônico Hexahidratado	33
5.2. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET SOB ULTRASSOM.....	35
5.2.1. Ácido Nítrico	35
5.2.2. Ácido Sulfúrico	36
5.2.3. Ácido Fluorantimônico hexahidratado	39
5.3. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET COM CTF	40
5.3.1. Ácido Nítrico	40
5.3.2. Ácido Sulfúrico	42
5.4. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET COM LI	44
5.4.1. Ácido Nítrico	44
5.4.2. Ácido Sulfúrico	45
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO PTA POR TLC.....	45
6. CONCLUSÃO	50
7. REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno), comercialmente conhecido como PET, é um material plástico produzido principalmente a partir da reação de esterificação entre o ácido tereftálico (PTA) e etileno glicol (EG) para obtenção do bis-2-hidroxiethyltereftalato (BHET), e a partir da policondensação do BHET são formadas as cadeias poliméricas de poli(tereftalato de etileno). Tanto o PTA quanto o EG são oriundos de fontes não renováveis, partindo do petróleo. Da reação de policondensação é formado um polímero termoplástico semicristalino linear, que pertence à família de polímeros de poliéster.

Devido ao PET ser um poliéster quimicamente estável, o seu uso tem crescido nas últimas décadas devido à larga gama de aplicações, desde recipientes para alimentos e bebidas até a fabricação de componentes eletrônicos, equipamentos automotivos, fibras de tecido para produção de roupas e entre outros produtos. Em 2019, o Brasil produziu cerca de 596 mil t/ano de resina virgem de poli(tereftalato de etileno) (MARÇON, 2021), o que representa cerca de 5,4% das principais resinas plásticas consumidas no Brasil no ano de 2019 (ABIPLAST, 2020).

A geração de resíduos PET, assim como outros resíduos plásticos, infelizmente resulta em alguns problemas ambientais através do descarte inadequado, levando ao acúmulo das resinas em aterros sanitários, prejuízo à fauna e a biodiversidade dos mares e oceanos, enchente nas grandes cidades e acaba impactando em fatores econômicos (CHOUDHARY; SANGWAN; GOYAL, 2019). Uma forma de contornar tais problemas se dá a partir do processo de reciclagem, que permite trazer de volta à origem as resinas PET pós-consumo, sob a forma de matéria-prima para produção de novos produtos (ICB-USP, 2020).

Os três principais modelos de reciclagem são: mecânica, energética e química. O processo de reciclagem mecânica é o método mais tradicional utilizado no mundo, e pode ser resumido em três etapas principais, em que os materiais plásticos são lavados, fundidos e transformados novamente em matéria-prima. A reciclagem energética consiste na queima dos materiais plásticos para geração de calor e através da geração de calor, produzir energia elétrica. Já a reciclagem química é capaz de converter o plástico, através de reações químicas, em suas matérias-primas de fabricação. Cada processo de reciclagem contempla suas vantagens e desvantagens (BRASKEM, 2019).

A reciclagem química pode ser feita de formas diferentes, através de pirólise, hidrólise, metanólise e outras formas. Neste trabalho, será tratado uma das etapas do processo de reciclagem química das resinas de poli(tereftalato de etileno), através da hidrólise em meio ácido e a avaliação do efeito do banho de ultrassom na reação de despolimerização.

2. OBJETIVO

Nos itens 2.1 e 2.2 estão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da despolimerização de resinas de poli(tereftalato de etileno) pós consumo, através de hidrólise em meio ácido e o efeito que o banho de ultrassom causa na reação, a fim de se obter o ácido tereftálico para ser reutilizado em processos produtivos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral apresentado, os objetivos específicos do trabalho são descritos:

- Avaliar a despolimerização com a utilização de diferentes ácidos e concentrações;
- Avaliar o efeito que o banho de ultrassom pode causar na reação de despolimerização;
- Avaliar o efeito do catalisador de transferência de fase e líquido iônico sob reação de despolimerização.

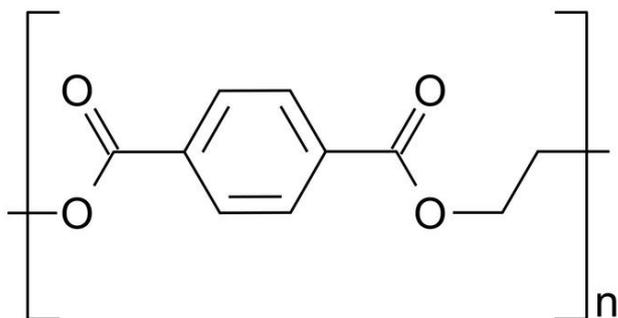
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos itens 3.1 a 3.5 estão apresentados os conceitos de revisão bibliográfica para o entendimento do trabalho.

3.1. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli(tereftalato de etileno) é um poliéster termoplástico e sua estrutura pode ser representada como na Figura 1. Possui alta resistência mecânica, química, impermeabilidade a gases e odores. Comparado a outros materiais como o alumínio e o vidro, o PET acaba se destacando por ser um material bem mais leve e devido a essas características, esse poliéster é muito utilizado na fabricação de embalagens para refrigerantes, águas, sucos, óleos alimentícios, embalagens para molhos e muitos outros produtos (SILVA et al., 2016).

Figura 1 - Estrutura do poli(tereftalato de etileno).



Fonte: Autores.

De forma genérica, as aplicações das resinas de poli(tereftalato de etileno) podem ser classificadas em termos da viscosidade intrínseca, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações do poli(tereftalato de etileno) em função da viscosidade intrínseca.

Aplicações	Viscosidade intrínseca (dL/b)
Fibras têxteis e filmes	0,57 – 0,65
Garrafas	0,72 – 0,85
Bandejas	0,85 – 0,95
Reforços	0,95 – 1,05

Fonte: Foti, 2011.

Algumas propriedades do PET que se destacam: baixa densidade, transparência, brilho, boa performance em diferentes designs e uma facilidade em moldagens. Outras propriedades do poli(tereftalato de etileno) estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do poli(tereftalato de etileno).

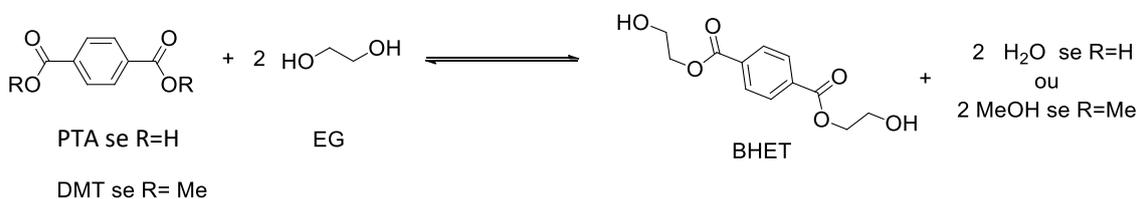
Propriedades	Valores
Densidade	1,33 – 1,5 g/cm ³
Índice de refração	1,65 – 1,66
Temperatura de fusão	250 – 270 °C
Temperatura de transição vítrea	7 – 74 °C
Massa molecular	15.000 – 42.000 u

Fonte: 2009 apud Silva et al., 2016.

3.1.1. Síntese do PET

As cadeias de PET são formadas a partir do monômero de bis-2-hidroxietiltereftalato (BHET), o qual pode ser formado por duas rotas principais, 1. A partir da esterificação do ácido tereftálico (PTA) com grupos terminais hidroxila presentes no etileno glicol (EG), assim como mostra a Figura 2; 2. E a outra rota se dá a partir da transesterificação tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG), assim como mostra a Figura 2 (LONG; SCHEIRS, 2003).

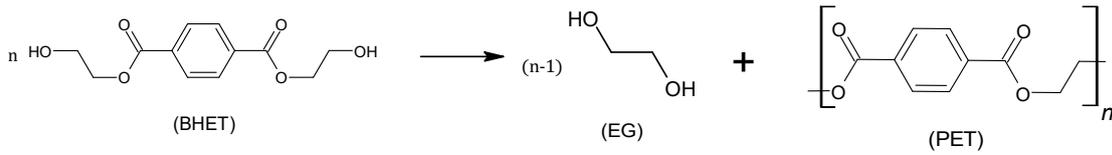
Figura 2 - Rotas de preparação do BHET.



Fonte: Autores.

Monômeros BHET então passam por uma reação de polimerização (policondensação) e ao final da reação são obtidos oligômeros com grau de polimerização entre 25 e 30. A partir dos oligômeros obtidos, a reação de policondensação inicia e moléculas de etileno glicol (EG) são removidas constantemente de acordo com o andamento da reação, conforme mostra a Figura 3 (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

Figura 3 - Reação de policondensação do BHET.



Fonte: Autores.

Ao final da reação de policondensação são obtidos polímeros com grau de polimerização por volta de 100, com massa molar em cerca 33.000 g/mol, que já podem ser utilizados para a fabricação de fibras têxteis. Porém, demais aplicações que necessitam de um maior esforço mecânico e propriedades reológicas superiores, é fundamental continuar a etapa de policondensação no estado sólido para obter polímeros com grau de polimerização mais elevados (ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

3.1.2. Produção do PET em escala industrial

As resinas PET podem ser fabricadas através de processos em batelada em fábricas de pequeno porte, como também, podem ser produzidas em larga escala através de processos contínuos. As plantas de processos em batelada possuem capacidades produtivas que variam de 20,0 a 60,0 ton/dia, e dependendo das condições de processo, da tecnologia da planta e do grau de polimerização das resinas PET, são produzidas de 6 a 10 bateladas por dia, cada batelada com capacidade entre 1,5 e 9,0 toneladas (LONG; SCHEIRS, 2003).

As plantas de processos em batelada geralmente são projetadas como plantas multiuso, havendo a possibilidade de produzir outros polímeros, como o PBT (Polibutileno Tereftalato), PEN (Polietileno Naftalato) e outros co-poliésteres. Devido à grande demanda por PET nas últimas décadas, as fábricas que possuem plantas de processos contínuos vieram expandindo suas capacidades produtivas, chegando ao ponto em que uma única planta consiga produzir cerca de 600 ton/dia (LONG; SCHEIRS, 2003).

3.1.2.1. Processo batelada de fabricação

Nesse tópico será apresentado como são produzidas as resinas PET em processos em batelada.

3.1.2.1.1. *Etapa de esterificação*

Devido aos diferentes tempos de residência necessários para as etapas de esterificação e policondensação, o processo de policondensação em batelada industrial é projetado com dois reatores principais, ou seja, um reator de esterificação e um ou dois reatores de policondensação paralelos, exemplificados pela Figura 4 (LONG; SCHEIRS, 2003).

Antes dos monômeros PTA e EG entrarem no reator, eles são misturados junto com o catalisador em um misturador encamisado e equipado com um agitador para fluidos altamente viscosos, a mistura dos dois monômeros da origem a uma pasta. A razão molar típica de EG para PTA no sistema de reação, situa-se entre 1,1 e 1,3. No reator em que ocorre a reação de esterificação, a temperatura e a proporção molar de monômeros são os principais fatores de controle para o grau de policondensação do pré-polímero (LONG; SCHEIRS, 2003).

A pasta preparada no misturador é alimentada continuamente no reator de esterificação enquanto a esterificação já está em andamento, sendo a esterificação do PTA catalisada por prótons. Durante uma parte significativa do tempo do processo, o reator de esterificação em batelada está operando de forma semi-contínua. O reator de esterificação padrão é um reator de tanque agitado. Devido ao calor latente necessário para a evaporação do EG e da água, são instaladas bobinas de aquecimento além da camisa de aquecimento. A temperatura de esterificação varia entre 235 e 265 °C, enquanto a pressão absoluta é controlada entre a pressão ambiente e uma leve sobre pressão (0,1-0,4 MPa) (LONG; SCHEIRS, 2003).

Ao final da esterificação, a temperatura é elevada para valores entre 260 e 285 °C e a pressão é reduzida a um vácuo moderado, aumentando assim a evaporação do excesso de EG com a água gerada. Durante a reação de esterificação há a formação de água como subproduto indesejado, o qual é removido por meio de uma coluna destilação. A água é removida no topo da coluna com pequenos traços de EG, enquanto o produto do fundo da coluna, tendo composição maior em EG, flui de volta para o reator de esterificação (LONG; SCHEIRS, 2003).

O pré-polímero gerado na reação de esterificação é transportado por meio de bombas ou através de purgas com nitrogênio, sendo enviado até uma unidade de filtros que possuem malhas com tamanhos de 10 a 60 µm para o reator de policondensação pré-aquecido (LONG; SCHEIRS, 2003).

3.1.2.2. *Processo contínuo de fabricação*

O processo de policondensação contínuo consiste em quatro etapas principais:

- Preparação de pasta;
- Reação;
- Sistema de vácuo;
- Unidade de destilação.

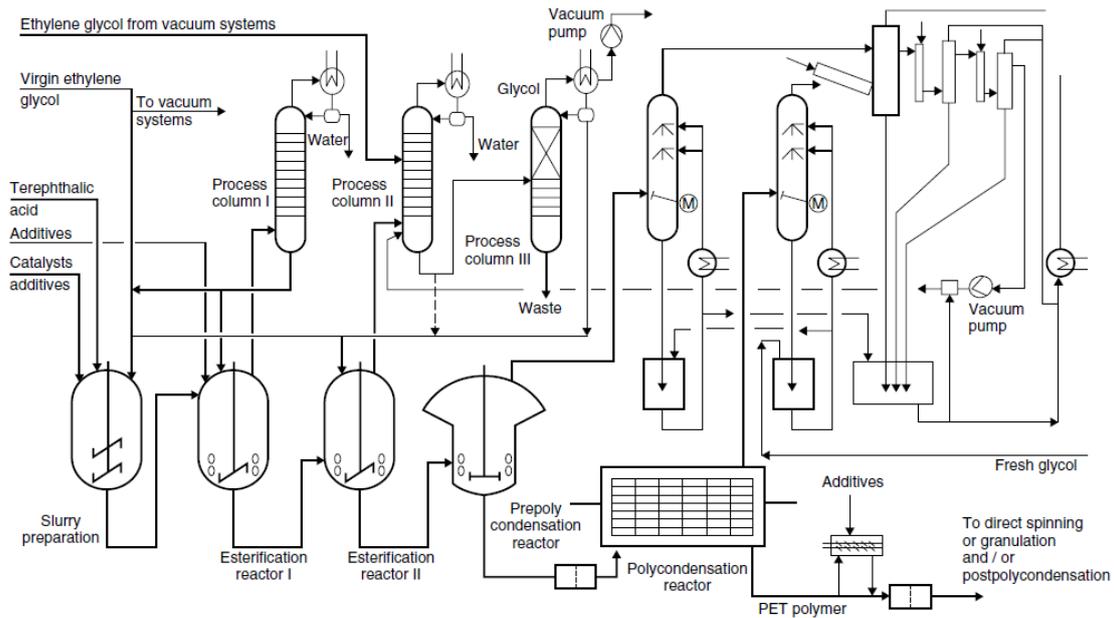
A Figura 5 é a representação simplificada do processo contínuo. A razão molar EG/PTA é ajustada para um valor apropriado entre 1,05 e 1,15 na etapa da preparação de pasta. Na maioria dos processos industriais, a reação é realizada em três a seis (ou às vezes até mais) reatores contínuos em série. Comumente, são utilizados um ou dois reatores de esterificação, um ou dois reatores de pré-policondensação e um ou dois reatores de alta viscosidade, chamados de “finishers”. As condições típicas do processo na Tabela 3 (LONG; SCHEIRS, 2003).

Estabilizantes, aditivos e corantes são adicionados principalmente no reator de esterificação ou antes do reator de pré-policondensação. O produto do reator de esterificação é alimentado por gravidade no reator de pré-policondensação. A partir da etapa de pré-policondensação, o produto é bombeado por bombas de engrenagem através de um filtro para o finalizador. O polímero final é descarregado do finalizador por bombeamento, depois resfriado e granulado. Se necessário, aditivos como TiO_2 para aplicações de fibra ou SiO_2 para PET com grau de filme são adicionados usando misturadores estáticos localizados entre a bomba de descarga do finalizador e o granulador (LONG; SCHEIRS, 2003).

A maior parte do vapor gerado é condensado em condensadores de spray que são equipados com bombas de circulação e um resfriador. O vapor ainda não condensado é retirado da fase gasosa com a ajuda de um jato de vapor que está localizado a jusante do condensador de spray e gera o vácuo necessário na zona de reação (LONG; SCHEIRS, 2003).

Vapores de processo dos reatores de esterificação e o etileno glicol, são purificados na unidade de destilação. A unidade de destilação geralmente consiste em duas ou três colunas e é projetada para operação contínua. O etileno glicol purificado é condensado no topo da terceira coluna de retificação a vácuo e retorna ao processo. O acetaldeído gasoso e outros não condensáveis são armazenados e classificados como resíduo, assim como os compostos de alto ponto de ebulição do fundo da terceira coluna que também são armazenados e classificados como resíduo (LONG; SCHEIRS, 2003).

Figura 5 - Processo contínuo de fabricação do PET com 4 reatores em série.



Long; Scheirs, 2003.

Tabela 3 - Condições típicas de um processo contínuo de fabricação de PET.

Condição	Esterificação	Pré-policondensação	Finisher
Temperatura do produto (°C)	250-265	265-275	275-295
Pressão do reator (Pa)	$(1,2-1,8) \cdot 10^5$	2500-3000	50-150
Tempo de residência (min)	180-360	50-70	90-150
Grau de policondensação	4-6	15-20	100

Fonte: Autores “adaptado de” Long; Scheirs, 2003.

3.2. PRODUÇÃO DOS INSUMOS

Nessa seção é apresentado um panorama geral sobre a obtenção do ácido tereftálico e etileno glicol, insumos do PET.

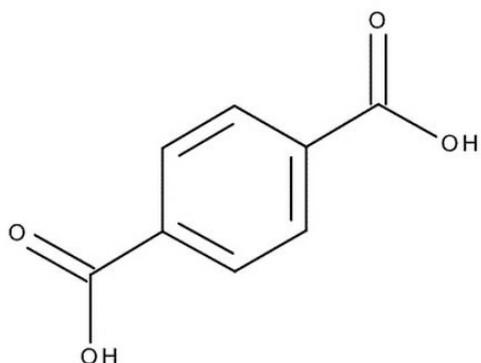
3.2.1. Ácido Tereftálico

O 1,4-benzoldicarboxílico, comercialmente conhecido como ácido tereftálico (PTA), é um composto orgânico, com fórmula molecular $C_8H_6O_4$, pouco solúvel em água e alcoóis, normalmente utilizado na produção industrial de polietileno tereftalato (PET), fibras e filmes

de poliéster, como matéria-prima. Considerado um composto tóxico por atuar como desregulador endócrino, a síntese do PTA é realizada a partir da oxidação catalítica do p-xileno (THIRUVENKATACHARI et al., 2007).

Existem diversas formas para obtenção do PTA, destacando-se os processos o Mobil, o Amoco e o da Standard Oil (SILVA, 2012).

Figura 6 - Estrutura do Ácido Tereftálico.



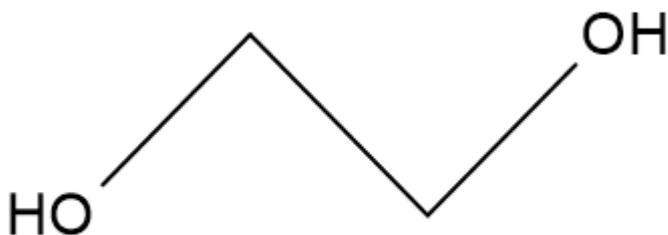
Fonte: Autores.

A caracterização do composto pode ser realizada via espectroscopia na região do infravermelho e por processos de cromatografia (CARMO, 2018).

3.2.2. Etileno Glicol

Um composto químico bastante utilizado para produção do polietileno tereftalato (PET), anti-congelante automotivo e outros produtos é o etano-1,2-diol, também chamado de etileno glicol (EG). Com fórmula molecular $C_2H_6O_2$, o EG é um líquido incolor, higroscópico, bastante solúvel em água, álcoois e acetona, apresenta alto grau de toxicidade se ingerido, podendo causar sintomas cardiopulmonares e depressão do sistema nervoso (MANO et al., 2004). Seu processo produtivo parte da hidrólise do óxido de etileno, que posteriormente é sintetizado por oxidação catalítica (SILVA, 2012).

Figura 7 - Estrutura do Etileno Glicol.



Fonte: Autores.

3.3. RECICLAGEM DO PET

A reciclagem de materiais poliméricos, incluindo o PET, pode ser realizada de diversas maneiras. Uma maneira de fazer essa reciclagem é através da reciclagem mecânica, que consiste em coletar esses materiais poliméricos e triturar em pequenos pedaços para serem utilizados na confecção de novos materiais (PASZUN; SPYCHAJ, 1997). Porém, a reciclagem mecânica não é um bom método quando se deseja produzir um material de alta qualidade.

A reciclagem energética do PET se apresenta de duas maneiras: como uma alternativa de recuperação direta de energia; e através da pirólise, sendo uma alternativa de recuperação indireta de energia (GEYER; LORENZ; KANDELBAUER, 2016).

Outro método para a reciclagem desses materiais é a reciclagem química, que é fundamentada no método de degradação de polímeros por despolimerização. Essa reciclagem química utiliza o material para produzir as suas matérias-primas, e dessa forma é possível refazer um material com uma qualidade maior que um material produzido por reciclagem mecânica (CARTA; CAO; D'ANGELI, 2003).

3.3.1. Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica do PET, ou de qualquer polímero, consiste na reutilização de resíduos sólidos desse material para a fabricação de novos produtos, através de meios mecânicos. A reciclagem mecânica só pode ser realizada em resíduos que possuem um único polímero, sendo que quanto mais complexo e contaminado estiver, com aditivos ou impurezas,

mais difícil é reciclar esse resíduo. Antes de começar a reciclagem mecânica, é necessário separar e lavar esses resíduos sólidos, essa preparação é feita para que o produto final reciclado tenha uma homogeneidade e uma qualidade maior (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

A primeira etapa da reciclagem é a redução do tamanho desses resíduos através de uma moagem ou trituração, essa moagem é feita para facilitar o processamento desse material. A seguinte etapa consiste na separação de contaminantes, qualquer tipo de impureza que estiver acoplada ao material é separada nessa etapa. Em seguida, esses resíduos poliméricos são levados para um tanque, onde esses diferentes tipos de plásticos são separados através da diferença de densidade. Quando o material já está separado e limpo, o mesmo é levado para uma extrusora e é transformado em um fio contínuo, esse fio é resfriado e cortado em pequenos pedaços (pellets) e está pronto para ser reutilizado para a produção de novos materiais poliméricos (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

3.3.2. Reciclagem Energética

A reciclagem energética do PET pode ser realizada na forma de obtenção de energia direta, em que o material é queimado, e a energia liberada na forma de calor pode ser utilizada em algum outro processo (GEYER; LORENZ; KANDELBAUER, 2016). Esse processo de incineração de resíduos poliméricos é realizado quando a reciclagem de outras formas não é prática e economicamente viável, por exemplo em compósitos, polímeros termorrígidos, borrachas etc. (FIGUEIREDO et al., 2015).

A reciclagem através da pirólise funciona com uma reação de degradação do PET na presença de altas temperaturas e, de modo geral, essa reação ocorre sem a presença de oxigênio. Na pirólise, é necessário que o sistema seja abastecido de calor já que a reação é endotérmica (PANDA; SINGH; MISHRA, 2010).

O processo de reciclagem energética por pirólise resulta na obtenção de uma substância sólida que pode ser utilizada com combustível, além de apresentar propriedades adsorventes, um produto químico que pode ser utilizado como insumo para a produção de novos polímeros, e gases com alto poder calorífico (OLIVEIRA et al., 2009). Os resíduos sólidos gerados, saem em uma forma fina de carvão carbonizado junto de uma porção volátil que é separada em hidrocarbonetos líquidos e os gases (PANDA; SINGH; MISHRA, 2010).

3.3.3. Reciclagem Química

Reciclagem química é um processo de reciclagem em que os resíduos plásticos são transformados, através de uma alteração em sua estrutura química, em produtos de massa molecular inferior à do polímero, podendo ser os próprios insumos para produzir novos polímeros, produtos petroquímicos ou até combustíveis (SIDDIQUI et al., 2021).

Esse processo de reciclagem é fundamentado no processo de degradação de polímeros por despolimerização, e os polímeros são clivados através de reagentes como a água, aminas e glicóis, que são conhecidas como reações de hidrólise, aminólise e glicólise, respectivamente.

3.4. DESPOLIMERIZAÇÃO

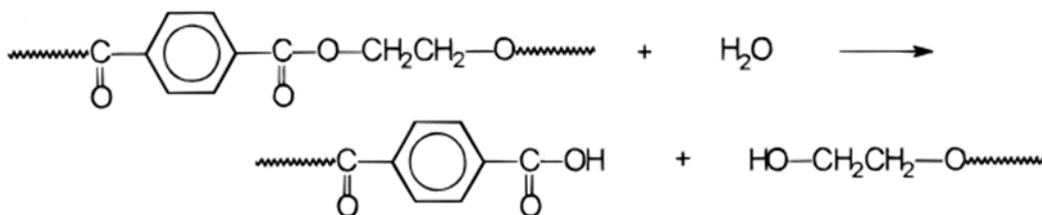
A degradação de um polímero é descrita como a reação química que altera as características iniciais do material polimérico, de modo que afete a qualidade e as propriedades desse material. Essa degradação que acontece é decorrente dos diversos tipos de reações químicas, que podem ser intramoleculares ou intermoleculares (DE PAOLI, 2009).

O processo de degradação pode ocorrer de diversas formas, pode ser através do processo de cisão de cadeias, degradação sem cisão de cadeias, oxidação ou despolimerização. No processo de cisão de cadeias, ocorre o rompimento de uma ligação química, da cadeia principal, quando é aplicada uma energia superior à energia dessa ligação. No processo de degradação sem cisão de cadeias, ocorre a quebra da ligação entre o carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), e a quebra da ligação entre o carbono e o hidrogênio, de modo que os carbonos se liguem formando uma ligação dupla (C=C). Na degradação por oxidação, as ligações duplas entre os carbonos (C=C), chamadas de insaturações, reduzem a energia da ligação entre carbono e hidrogênio (C-H) adjacente, de modo que ocorre o rompimento dessa ligação (C-H), e o carbono reage com o oxigênio, formando o radical peroxila (-O-O). O processo de despolimerização acontece nos polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas, e esse processo produz o próprio monômero que originou o polímero que está sendo degradado (DE PAOLI, 2009).

A despolimerização do PET pode ser descrita como o contrário do processo de polimerização, ou seja, a quebra da ligação C-O acontece sob altas temperaturas e no estado fundido, formando macrorradicais livres e o próprio monômero, Figura 8. Essa reação de despolimerização é realizada através de processos químicos de hidrólise, glicólise, metanólise

e aminólise, e ela pode ser catalisada por ácidos, bases, ou até catalisadores neutros (DI SOUZA; TORRES; FILHO, 2008; DE PAOLI, 2009).

Figura 8 - Reação de despolimerização do PET.



Fonte: Paszun; Spsychaj, 1997.

3.4.1. Hidrólise ácida

No processo de despolimerização do PET, a hidrólise atua na despolimerização através da água, formando o ácido tereftálico (PTA) e o etileno glicol (EG).

Neste processo químico, é utilizado água e um ácido forte, podendo ser o ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre outros, e esse processo faz com que a quebra da cadeia do PET seja catalisada pelo ácido por meio de uma reação de substituição nucleofílica.

Yoshioka, Motoki e Okuwaki (2001) verificaram que, tanto para o ácido sulfúrico quanto para o ácido nítrico, variando a concentração e temperatura, as melhores condições para um rendimento alto foram com elevadas concentrações e temperaturas, de modo que, com condições mais brandas, o tempo de reação seria muito alto. Esse aumento da taxa de conversão do PET, devido ao aumento da concentração sugere que o íon hidrogênio atua catalisando a hidrólise. Além disso, esse aumento da conversão em tempos de reação muito elevados, pode ser devido à área superficial do PET que aumenta conforme vai se degradando.

Yoshioka, Motoki e Okuwaki (2001) realizaram diversos tipos de experimentos. Análises realizadas variando o tamanho da partícula de PET demonstraram que, partículas menores, em que a área superficial é maior, favorecem a reação de despolimerização. Os experimentos variando as concentrações de ácido sulfúrico entre 3 e 9 M, demonstraram que, em concentrações reduzidas, mesmo com um tempo de reação muito alto, não é possível obter uma taxa de conversão do PET. Por fim, foi analisado o efeito da temperatura na reação, variando de 150 a 190°C e, foi observado que temperaturas elevadas também favorecem a reação de despolimerização.

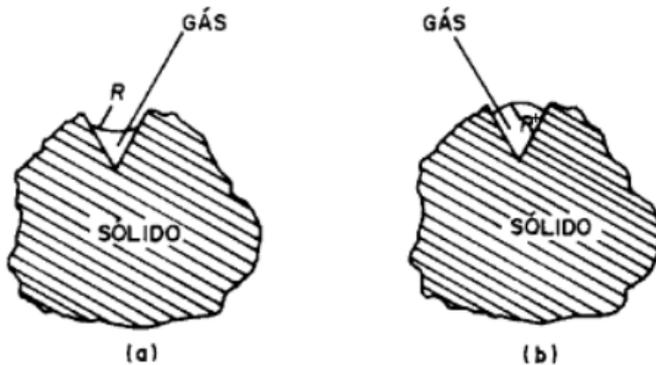
3.5. ULTRASSOM

O ultrassom foi descoberto no ano de 1880, mas não teve aplicação comercial prática até 1915, quando o físico francês Paul Langevin e sua equipe desenvolveram um dispositivo capaz de medir as profundidades oceânicas, o SONAR. Nos anos seguintes da descoberta do efeito do ultrassom, começaram a surgir estudos destas ondas em sistemas químicos e biológicos e, no ano de 1950, os primeiros aparelhos geradores de ultrassom são lançados no mercado. Nos dias de hoje, a sonda e o banho de ultrassom são os principais aparelhos geradores de ondas ultrassônicas. A fonte de energia ultrassônica é uma cerâmica piezoelétrica colocada entre duas placas de metal. O sistema constitui um transdutor piezoelétrico. O gerador de frequência transmite sinais para a cerâmica piezoelétrica, que converte as ondas elétricas em ondas mecânicas; a placa de metal amplifica esses sinais e o transdutor transmite pulsos ultrassônicos para o meio de reação (BARBOSA; SERRA, 1992).

As ondas que são geradas a partir dos aparelhos de ultrassom, são ondas mecânicas que são produzidas pelas deformações provocadas pela diferença de pressão em um meio elástico ou deformável. Estas ondas mecânicas não se propagam no vácuo, sendo assim, necessitam de um meio material (ar, água, metais, isolantes, etc.) para se propagarem. Durante a propagação das ondas ultrassônicas no meio material, são gerados efeitos mecânicos, térmicos e cavitacionais. O fenômeno físico responsável por criar, aumentar e implodir cavidade de vapor e gases em um líquido, é conhecido como cavitação, sendo a cavitação a principal responsável pelos efeitos sonoquímicos, os quais provocam ativação em reações químicas (BARBOSA; SERRA, 1992).

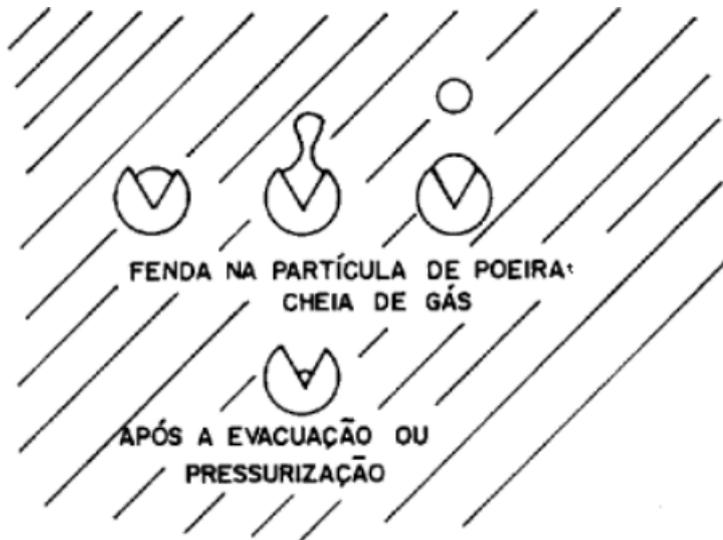
A cavitação é constituída por um ciclo de compressão-expansão em que são geradas as cavidades. Na etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto a etapa de expansão resulta em uma pressão inferior a pressão atmosférica, denominada pressão negativa. Partículas em um meio líquido possuem gases adsorvidos em seus poros. Quando submetidos a etapa de compressão, os gases no interior da cavidade são comprimidos para o interior da partícula, Figura 9a; já na etapa de expansão os mesmos gases migram para fora da partícula, Figura 9b. A cavidade aumenta de tamanho em direção ao interior do líquido, separa-se da partícula permanecendo um núcleo na cavidade, Figura 10 (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000).

Figura 9 - Efeito da pressão no gás aprisionado no poro de uma partícula: (a) pressão positiva; (b) pressão negativa.



Fonte: Martines; Davolos; Júnior, 2000.

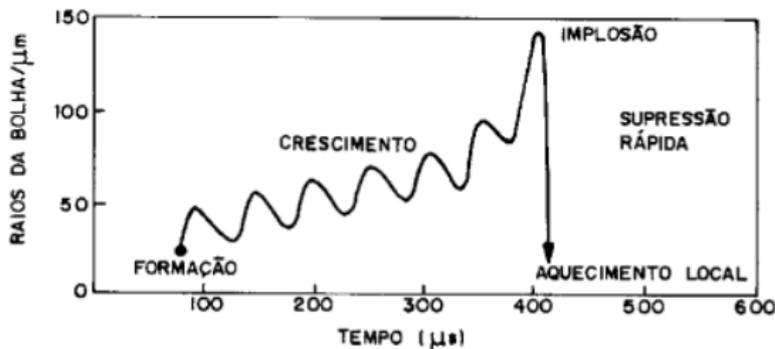
Figura 10 - Nucleação da cavidade acústica.



Fonte: Martines; Davolos; Júnior, 2000.

Durante a etapa de expansão, os gases ou vapores que estão adsorvidos nos poros das partículas sólidas evaporam rapidamente, resultando na expansão da cavidade. Durante a compressão estes gases adsorvidos não retornam inteiramente ao líquido, o que faz com que ocorra um aumento significativo da cavidade. Quando a cavidade atinge um determinado volume crítico, a mesma implode-se, resultando em uma liberação de calor e pressão em um pequeno intervalo de tempo e em pontos específicos do líquido, Figura 11 (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000).

Figura 11 - Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom.



Fonte: Martines; Davolos; Júnior, 2000.

A energia liberada através da implosão das microbolhas pode ser utilizada para conduzir reações químicas, aumentar a velocidade de transferência de massa, aumentar taxas de conversões de produtos e aumentar a atividade catalítica (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000).

3.5.1. Polímeros expostos a ondas de ultrassom

A exposição por tempo prolongado de materiais poliméricos em ultrassom de alta energia ($>10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) pode gerar a despolimerização das cadeias de polímero. A despolimerização ocorre devido ao aumento das forças de fricção que são desenvolvidas através do rápido movimento das grandes moléculas e com a baixa mobilidade das mesmas. Alguns experimentos sugerem que essa degradação é provocada pelos seguintes motivos (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000):

- (i) forças hidrodinâmicas da cavitação;
- (ii) tensão de cisalhamento na interface das bolhas pulsando;
- (iii) efeito térmico associado com efeito químico tanto da cavitação estável como da transitória.

Todas as hipóteses são dependentes dos mesmos fatores: intensidade, frequência do ultrassom, quantidade e tipo de gás. Gases diatômicos (N_2 , O_2 e H_2) aumentam o processo de despolimerização enquanto gases poliatômicos diferentes (NH_3 , SO_2 e CO_3) dificultam o processo de despolimerização porque possuem solubilidade e capacidade calorífica diferentes. O uso de um solvente menos volátil resulta em pressão de vapor menor e causa aumento na despolimerização. O aumento da intensidade das ondas de ultrassom também provoca um aumento no grau de despolimerização (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000).

3.6. LÍQUIDO IÔNICO

Os líquidos iônicos (LI) são sais cujo ponto de fusão é menor que 100°C, permitindo com que se encontrem, em determinados casos, em estado líquido a temperatura ambiente. De forma geral, são constituídos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. Devido ao conjunto de propriedades físico-químicas que essas substâncias possuem, como não volatilidade, baixo índice de inflamabilidade e estabilidade térmica, vem atraindo o interesse de pesquisadores e sendo utilizadas em diversas áreas como eletroquímica, extração, síntese orgânica e degradação de polímeros (WANG et al., 2009).

3.6.1. Utilização de líquidos iônicos na degradação de polímeros

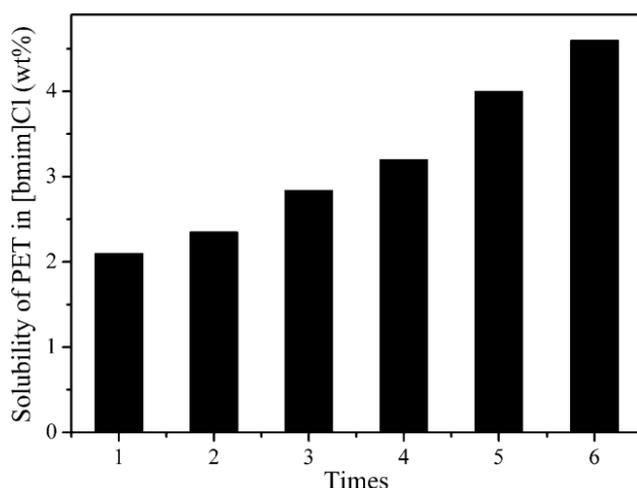
A despolimerização da poliamida 6, ou Nylon 6, foi proposta através da utilização do líquido iônico tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim]BF₄), com aquecimento da reação entre 280 e 320°C, fornecido através da irradiação de micro-ondas, com duração de 30 e 60 minutos. Ensaios foram realizados com e sem a presença de N,N-dimetilaminopiridina, substância utilizada como catalisador da reação (KAMIMURA; SHIRAMATSU; KAWAMOTO, 2019).

Como resultado, obteve-se rendimentos entre 0-54% de caprolactama, o monômero da poliamida 6. Por ser uma substância que permite ser reciclada, o que gera vantagens em termos econômicos e ambientais, a recuperação do LI foi avaliada e 81 a 95% do [emim]BF₄ foi reobtido nesse processo. Em sua reutilização, não houve alteração do seu desempenho na despolimerização, tendo como resultado de 54 a 62% de caprolactama e 82 a 89% de LI recuperado (KAMIMURA; SHIRAMATSU; KAWAMOTO, 2019).

Em um estudo de despolimerização do PET, a eficiência de alguns líquidos iônicos foi avaliada em experimentos de 6 a 10 horas, com temperatura variando entre 120 e 200°C, observando a solubilidade do PET em cada LI. Posteriormente, submeteu-se apenas o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]Cl) a outras análises, como a influência do tempo de reação, temperatura do meio reacional e uso de catalisadores. Ao final destes experimentos, concluiu-se: que, ao variar o tempo de 6 a 10 h, a solubilidade do PET em [bmim]Cl foi crescente, conforme maior o tempo de reação; que ao realizar as reações entre 160 e 200°C, a solubilidade atingiu seu maior valor em 200°C; e que a adição de catalisadores não favoreceu o processo (WANG et al., 2009).

Além disso, o desempenho do LI reciclado foi estudado em reações a 180°C, por 7 h, a pressão atmosférica, reutilizando-o em até 6 vezes. Como resultado, constatou-se que a solubilidade do PET no [bmim]Cl recuperado foi maior conforme mais vezes o LI tinha sido usado, como mostra a Figura 12. Isso poderia ser explicado pela impossibilidade de retirar toda a água proveniente da etapa de precipitação do produto da degradação do PET. Assim, a partir desta evidência, realizou-se experimentos nos quais a concentração de água no LI foi variada, e os resultados confirmaram que maior foi a solubilidade do PET no [bmim]Cl quanto mais água estava presente no LI (WANG et al., 2009).

Figura 12 - Gráfico de solubilidade do PET conforme quanto o [bmim]Cl foi reutilizado.



Fonte: Wang et al., 2009.

3.6.2. Acetato de *n*-butilamônio

O acetato de *n*-butilamônio é um líquido iônico de baixo custo produzido a partir do ácido acético e da *n*-butilamina. Sua obtenção foi proposta em um estudo de tratamento de materiais lignocelulósicos para ser alternativa ao acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][OAc]), que tem custo alto para ser sintetizado, mas se mostrou eficiente na solubilização da celulose e dos componentes lignocelulósicos, além de ser biodegradável e não ser tóxico (ANDRADE NETO; CABRAL; OLIVEIRA; TORRES; MORANDIM-GIANNETTI, 2016).

O acetato de *n*-butilamônio foi utilizado no tratamento da fibra de coco após a sua polpação, com o intuito de remover componentes indesejáveis. Embora a concentração de

holocelulose e lignina não tenha diminuído significativamente após este processo, nem tenha alterado a superfície da fibra, a sua cristalinidade modificou-se, o que permitiu aumentar o rendimento em açúcares fermentescíveis, que podem ser convertidos em biocombustível. Em comparação aos resultados obtidos em outros artigos, a fibra de coco polpada e tratada com o acetato de *n*-butilamônio teve rendimentos de açúcares fermentescíveis equiparáveis aos tratamentos realizados com [bmim]Cl e [emim][OAc] (ANDRADE NETO; CABRAL; OLIVEIRA; TORRES; MORANDIM-GIANNETTI, 2016).

Por apresentar um desempenho semelhante ao [bmim]Cl, utilizado na degradação do poli(tereftalato) de etileno, e ser considerado um LI de baixo custo, o acetato de *n*-butilamônio foi escolhido para ser um dos objetos de estudo deste trabalho, participando da despolimerização do PET.

3.7. CATALISADOR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE

Desde meados da década de 1960, grupos de pesquisadores independentes localizados na Suécia, Polônia e Estados Unidos usaram a catálise por transferência de fase como técnica de preparação. Desde o surgimento dos catalisadores de transferência de fase, grande progresso foi feito no entendimento de seu mecanismo e na aplicação da técnica a uma ampla gama de reações, muitas das quais são de interesse na síntese de produtos farmacêuticos, perfumes, polímeros e outros produtos industriais (LUCCHESI; MARZORATI, 2000).

Os catalisadores de transferência de fase facilitam a transferência de moléculas ou íons de uma fase de reação para outra, acelerando assim a velocidade de reações heterogêneas (multifásicas). A utilização de sistemas bifásicos é o exemplo mais simples deste tipo de catálise baseada na solubilização de certos reagentes na fase orgânica (SHIRAKAWA; MARUOKA, 2013).

A catálise de transferência de fase (CTF) é um método de induzir ou acelerar uma reação entre substâncias dissolvidas ou constituindo diferentes fases através da ação de um agente de transferência. O reagente ou catalisador forma pares iônicos com a espécie química na fase aquosa ou sólida e desta forma é extraído para a fase orgânica onde reage com o substrato ali presente. Os catalisadores de transferência de fase mais utilizados são os sais de amônio quaternários e diversos mecanismos podem atuar quando esses catalisadores são utilizados, sendo as variações mais comuns baseadas na troca iônica na fase aquosa, na interface ou na fase orgânica. (LUCCHESI; MARZORATI, 2000).

4. METODOLOGIA

Nesta seção é apresentada a definição da metodologia e recursos utilizados para execução deste projeto.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Centro de Laboratórios Químicos (CLQ) pertencente ao Centro Universitário FEI - Campus de São Bernardo do Campo.

Para a obtenção do ácido tereftálico (PTA) foi utilizado um processo de reciclagem química, em que ocorre a conversão do polímero em seus monômeros de partida, podendo esses serem reutilizados como matéria-prima, (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009), através de técnicas de hidrólise ácida e estudos da aplicação do banho de ultrassom.

Devido a problemas de corrosão e funcionamento com o ultrassom de alta intensidade (HIU) após algumas análises iniciais, foi necessário, para o desenvolvimento do projeto, realizar a troca do equipamento para o banho de ultrassom (Quimis).

4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento e manipulação durante os ensaios, são apresentados os materiais a serem utilizados.

- Erlenmeyer 250 mL;
- Balão volumétrico 250 mL;
- Pipeta volumétrica;
- Proveta;
- Funil de placa sinterizada de 4 μm ;
- Béquer 100 mL;
- Kitassato;
- Condensador de refluxo;
- Termômetro.

4.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para obtenção e caracterização durante o projeto.

- Banho de Ultrassom (Quimis);
- Lanterna de Emissão de Radiação Ultravioleta;

- Balança analítica;
- Manta de aquecimento.

4.3. REAGENTES

Os reagentes necessários para o desenvolvimento durante projeto.

- PET pós consumo;
- Ácido tereftálico padrão;
- Etileno glicol padrão;
- Ácido sulfúrico (98%);
- Ácido fluorantimônico hexahidratado;
- Ácido nítrico (65%);
- Água destilada;
- Iodeto de tetrabutilamônio;
- Acetato de *n*-butilamônio;
- Hidróxido de amônio;
- Hidróxido de sódio;
- Ácido Acético;
- *N*-butilamina.

4.4. PROCEDIMENTO

Para o desenvolvimento do projeto o PET pós-consumo foi lavado e posteriormente recortado com o auxílio de uma tesoura, de modo que o tamanho das partículas foi de aproximadamente 2 mm.

Com o intuito de se obter melhores condições e rendimento da reação de despolimerização, foi utilizado o banho de ultrassom.

4.4.1. Reação de despolimerização

Em um erlenmeyer, o PET foi adicionado, e em seguida 50 mL da solução ácida, de acordo com as concentrações estabelecidas na seção 4.5 (Tabela 4). Posteriormente, o catalisador de transferência de fase ou o líquido iônico são acrescentados ao meio reacional,

sendo esta parte aplicável aos experimentos que consideram a presença destes componentes. O erlenmeyer é posicionado dentro do banho de aquecimento, sob agitação, ou do banho de ultrassom (Quimis) e é ajustado o tempo de funcionamento do equipamento.

Ao final do tempo de reação, o erlenmeyer foi retirado do banho e resfriado até a temperatura ambiente. Em seguida, por meio de uma filtração a vácuo, a fase sólida foi separada do líquido, utilizando um kitassato com funil de placa sinterizada de 4 μm .

O líquido obtido, uma mistura de solução ácida e etileno glicol.

O sólido retido no funil foi lavado com água destilada gelada até atingir pH 7, a fim de eliminar traços do ácido que possam estar presentes, e é levado a estufa por 24 h a 74°C para sua secagem (SILVA, 2012).

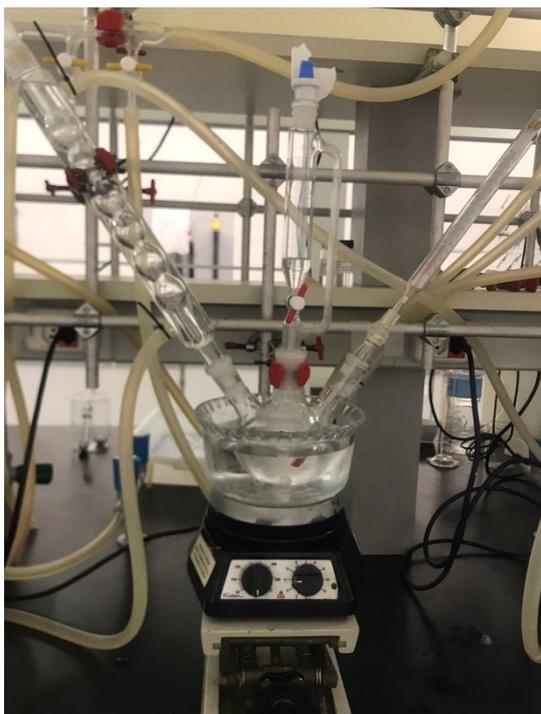
4.4.2. Catalisador de transferência de fase e líquido iônico

O catalisador de transferência de fase (CTF) utilizado foi o iodeto de tetrabutilamônio (TBAI) e o líquido iônico, o acetato de *n*-butilamônio. Ambos terão a função de promover a velocidade da reação e o contato entre a superfície do PET com a solução ácida (PALIWAL, MUNGRAY, 2013). Seu desempenho foi observado nos experimentos em que esteve presente, seguindo o planejamento de análises da seção 4.5.

4.4.2.1. Síntese do Líquido Iônico

O acetato de *n*-butilamônio foi sintetizado a partir do ácido acético e da *n*-butilamina em proporção estequiométrica 1:1, mantendo a temperatura reacional entre 15 e 20°C. O ácido acético foi adicionado lentamente, durante 2 h, sobre a amina, sob agitação. Ao término da adição, o LI formado foi submetido a agitação de 300 rpm por 1 h e, posteriormente, armazenado em frasco âmbar por 48 h (ANDRADE NETO; CABRAL; OLIVEIRA; TORRES; MORANDIM-GIANNETTI, 2016).

Figura 13 - Esquema da síntese do LI.



Fonte: Autores.

4.4.3. Reação de despolimerização com Catalisador de Transferência de Fase

As análises com o catalisador de transferência de fase foram realizadas com as soluções ácidas de H_2SO_4 12 M, 10 M e 6 M, e de HNO_3 8 M e 4 M.

A quantidade de TBAI utilizada nas análises foi baseada na metodologia de Paliwal e Mungray (2013), em que foram analisadas algumas proporções experimentalmente e a melhor proporção encontrada de CTF:PET foi de 0,03:1, em massa.

Em um erlenmeyer, o PET foi adicionado, em seguida o catalisador e a solução ácida correspondente ao experimento. O erlenmeyer é posicionado no banho de aquecimento, sob agitação, e o tempo de reação foi os mesmos das reações sem a presença do catalisador.

Após o final do tempo de reação, os procedimentos de purificação e caracterização foram iguais aos experimentos sem a presença do catalisador.

4.4.4. Reação de despolimerização com Líquido Iônico

As análises com o líquido iônico foram realizadas com a solução ácida H_2SO_4 10 M e HNO_3 8 M.

A quantidade da solução de acetato de *n*-butilamônio utilizada nos experimentos foi baseada na metodologia de Chen et al. (2014), em que, foi feita uma alcoólise e determinado que a melhor proporção de LI:álcool:PET foi de 2:2:1. Porém, essa proporção foi testada com a solução de ácido e a solução não foi capaz de cobrir todo o PET, portanto foi adaptado para uma proporção de LI:ácido:PET de 2:4:1.

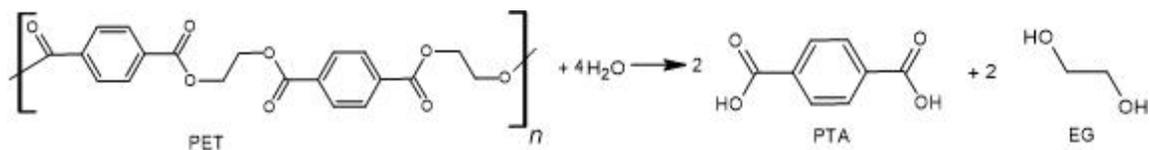
Em um erlenmeyer, o PET foi adicionado, em seguida o catalisador e a solução ácida correspondente ao experimento. O erlenmeyer foi posicionado no banho de aquecimento, sob agitação, e o tempo de reação foi os mesmos das reações sem a presença do líquido iônico.

Após o final do tempo de reação, os procedimentos de purificação e caracterização foram iguais aos experimentos sem a presença do líquido iônico.

4.4.5. Conversão PET em PTA e EG

O cálculo teórico das quantidades de PTA e EG, presentes nas 2 g de PET utilizadas nos experimentos, foi feito com base na reação de hidrólise do PET (Figura 14).

Figura 14 - Reação de hidrólise do PET



Fonte: Autores.

De modo que o peso molecular (PM) do PET com água, calculado a partir da reação, é de 456 g/mol. Os pesos moleculares do PTA e EG são 166 g/mol e 62 g/mol, respectivamente. Os cálculos das quantidades de PTA e EG estão descritos a seguir, levando em consideração a estequiometria da reação.

$$\begin{aligned}
 &456 \text{ g PET} - 332 \text{ g PTA} \\
 &2 \text{ g PET} - x \\
 &x = 1,456 \text{ g PTA}/2 \text{ g PET} \\
 &456 \text{ g PET} - 124 \text{ g EG} \\
 &2 \text{ g PET} - y \\
 &y = 0,544 \text{ g EG}/2 \text{ g PET}
 \end{aligned}$$

Portanto, em 2 g de PET é possível obter 1,456 g de ácido tereftálico, e 0,544 g de etileno glicol, considerando a reação de despolimerização do PET, com 100% de rendimento.

4.4.6. Purificação ácido tereftálico

Para a purificação do PTA, ao sólido foi adicionado 50 mL de solução de NH_4OH 5 M, elevando o pH até 11, a fim de solubilizar o PTA presente. Posteriormente, decorre-se a filtração a vácuo desta mistura, fazendo uso dos mesmos equipamentos já mencionados. O PET, que é o sólido remanescente da filtração, foi lavado com 50 mL de água destilada e seco, para que se calcule a sua conversão. Prossegue-se com a fase líquida da filtração, que foi acidificada acrescentando 50 mL de H_2SO_4 4 M para obtenção do ácido tereftálico purificado. Filtra-se o conteúdo do kitassato, lava-se o sólido com água destilada e o leva a estufa para secagem (SILVA, 2012).

A seguir estão descritos os cálculos de conversão do PET e do PTA, respectivamente.

$$PET(\%) = \frac{m_{PET\ i} - m_{PET\ f}}{m_{PET\ i}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$PTA(\%) = \frac{m_{PTA}}{m_{PTA\ i}} \cdot 100 \quad (2)$$

4.4.7. Caracterização ácido tereftálico

Devido à indisponibilidade do equipamento Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) foi selecionado o processo de Cromatografia em Camada Delgada (TLC) para caracterização do ácido tereftálico obtido após os processos de despolimerização e purificação.

O sólido proveniente da secagem final será então enviado para análise, e submetido à cromatografia em camada delgada (TLC).

A técnica de caracterização do PTA por cromatografia em camada delgada, é capaz de realizar uma análise qualitativa e quantitativa simples e eficaz. Normalmente é utilizada para identificação de componentes entre misturas e determinação de pureza de compostos. O procedimento consiste na eluição do solvente (eluente) sobre a camada do adsorvente por ação capilar, deslocando o soluto.

Com auxílio de um pequeno capilar uma fina amostra do PTA será colocada na parte inferior da placa de alumínio, e compartilhada entre a fase móvel e estacionária. Na parte esquerda da placa é colocado a amostra padrão de PTA (98%), e a direita a amostra a ser analisada. A placa é posicionada dentro câmara de revelação, que é constituída por um béquer, uma tampa de vidro relógio e forrada com papel filtro, para formação de ambiente saturado com vapor de solvente. De acordo com a diferença de polaridade da substância na amostra, os componentes presentes se comportarão de acordo com suas propriedades de adsorção e solubilidade. Após chegar ao topo da placa de alumínio, a mesma é retirada da câmara para análise do fator de retenção (Rf).

$$Rf = \frac{dc}{ds} \quad (3)$$

Em que:

dc = distância percorrida pelos componentes da mistura;

ds = distância percorrida pelo eluente.

4.4.8. Recuperação etileno glicol

A fim de se recuperar o EG contido no líquido proveniente da filtração após reação de despolimerização, seria realizada uma destilação simples (SILVA, 2012). O líquido neutralizado com NaOH seria adicionado a um balão de fundo redondo, posicionado em uma manta de aquecimento e conectado a um condensador e erlenmeyer. A destilação ocorreria a $100 \pm 2^\circ\text{C}$ obtendo como produto três frações: água, líquido residual e sólido que fica retido no balão (BENTES, 2008).

Segundo Paliwal e Mungray (2013), como o etileno glicol é altamente solúvel em água, não é viável separar o etilenoglicol de um volume relativamente grande de água, comparado com a quantidade de EG que é obtida. Além disso, grande parte do etilenoglicol é oxidado devido ao envolvimento de H_2SO_4 .

Portanto, por esses motivos o etileno glicol não foi recuperado.

4.5. PLANEJAMENTO DE ANÁLISES

O primeiro conjunto de experimentos consistiu em avaliar quais foram os efeitos da reação, em termos de rendimento de PTA, com a variação das concentrações de ácido e sob agitação e temperatura entre $90\text{-}100^\circ\text{C}$.

A segunda parte experimental foi realizada sob o efeito do banho de ultrassom, com as mesmas variações de concentrações de ácido, e temperatura entre 30-40°C.

De acordo com os estudos realizados por Mancini e Zanin (2002), para este procedimento deve-se considerar concentrações superiores a 7 M de ácido sulfúrico e água seguindo a proporção mínima de 5,1 g de água/g de PET, para que ocorra a despolimerização. Assim, as concentrações de ácido sulfúrico variam de 10 M até 14 M.

As concentrações de ácido nítrico foram baseadas na metodologia de Mishra et al. (2003), cujos valores variam entre 2 e 8 M, sendo que neste procedimento as concentrações utilizadas foram 4, 6 e 8 M.

Tabela 4 - Planejamento análises de despolimerização.

	Experimentos							
	H ₂ SO ₄			HNO ₃			HSbF ₆ .6H ₂ O	
Concentração (mol/L)	14	12	10	8	6	4	0,3	0,15
Tempo (h)	1,0	3,5	7,5	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Fonte: Autores.

A partir dos resultados obtidos destes experimentos, foi escolhida a melhor configuração reacional para cada ácido. Em seguida, outro conjunto de experimentos foi realizado com o intuito de observar o desempenho das reações com o acetato de *n*-butilamônio, um líquido iônico, e o iodeto de tetrabutylamônio, um catalisador de transferência de fase.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão apresentados os resultados iniciais obtidos através da metodologia e recursos utilizados durante a execução deste projeto.

5.1. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET SOB AQUECIMENTO

Inicialmente foram realizados experimentos de despolimerização do PET em meio ácido a fim de se avaliar o rendimento da reação em diferentes concentrações e ácidos.

5.1.1. Ácido Nítrico

Para o ácido nítrico foram utilizadas as concentrações de 4, 6 e 8 M baseadas na metodologia de Mishra et al. (2003). O tempo de reação, para os três experimentos, foi de 8 horas para 2 g de PET fragmentado em solução de 50 mL, com a temperatura entre 90-100°C sob agitação constante.

Tabela 5 - Resultados HNO₃ e aquecimento.

	Banho de aquecimento (óleo silicone) 90-100°C		
Concentração (mol/L)	8	6	4
Massa inicial de PET (g)	2,000	2,003	2,002
Massa de resíduo sólido (g)	1,441	1,970	-
Massa de ácido tereftálico (g)	0,494	-	-

Fonte: Autores.

Para a concentração de 4 M o ensaio não foi considerado satisfatório, de modo que, após a primeira filtração, a massa do sólido que ficou retido no filtro foi igual a massa de PET inicial, e se houvesse reação, o EG iria se transferir para a fase líquida, reduzindo a massa do sólido retido. Na Figura 15 pode-se observar o PET fragmentado ao final da primeira filtração, constatando que não houve reação de despolimerização e, portanto, as outras etapas de purificação não foram realizadas.

Figura 15 - Ensaio PET submetido a solução 4 M HNO_3 e aquecimento.



Fonte: Autores.

O experimento com a concentração de 6 M, Figura 16, foi possível notar que houve uma degradação do PET, porém, após adicionar o NH_4OH para solubilizar o ácido tereftálico presente e filtrar, a massa retida no filtro (1,970 g) foi aproximadamente a mesma que a massa inicial de PET. Portanto, assim como o experimento de 4 M, não ocorreu reação de despolimerização, e essa pequena diferença de massa foi devido a alguma perda que possivelmente tenha ficado na placa do funil. Entretanto, foi adicionado ao líquido filtrado a solução de H_2SO_4 a fim de precipitar o PTA para confirmar que não ocorreu reação, e como esperado, não houve precipitação.

No estudo de Mishra et al. (2003), foi avaliado o desempenho da despolimerização, mantendo-se a massa de PET, o tamanho de partículas e a temperatura constantes, variando a concentração de ácido entre 2 e 8 M. A partir dos resultados, foi constatado que a concentração de ácido nítrico e a velocidade de reação são diretamente proporcionais, obtendo-se resultados mais expressivos com maiores concentrações de ácido. Os experimentos, neste presente estudo, foram conduzidos de forma semelhante, mas com a utilização de soluções ácidas de 4 a 8 M. Sendo assim, pode-se concluir que um dos motivos pelos quais os ensaios com 4 e 6 M de ácido nítrico não foram bem-sucedidos é devido à baixa concentração. Além disso, comparando-se ambos os estudos, outro fator determinante é o tamanho de partículas de PET, que em Mishra

et al. (2003) foi 10 vezes menor. Isto pode explicar a obtenção de ácido tereftálico em seu ensaio com solução de 4 M, o que não ocorreu ao reproduzi-lo neste trabalho.

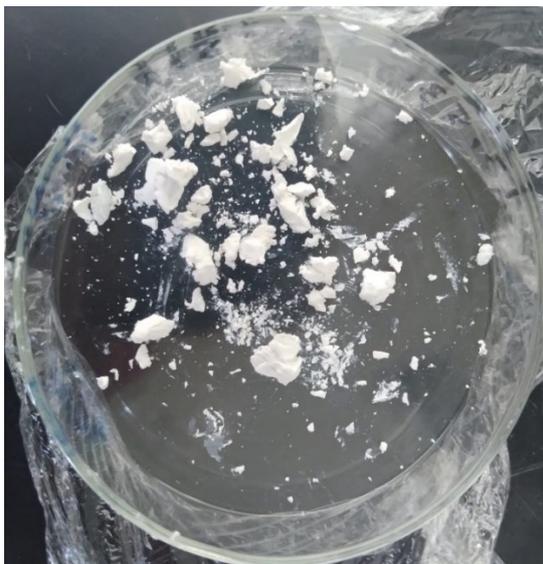
Figura 16 - Ensaio PET submetido a solução 6 M HNO₃ e aquecimento.



Fonte: Autores.

Para a concentração de 8 M em que foi obtido uma massa de 0,494 g de ácido tereftálico, foram calculados o grau de conversão do PET e PTA, conforme a equação (1) e (2), respectivamente, após a reação.

Figura 17 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução HNO₃ 8 M e aquecimento.



Fonte: Autores.

Tabela 6 - Grau de conversão HNO₃ e aquecimento.

Concentração (mol/L)	Conversão PET e PTA		
	8	6	4
% PET	27,9	-	-
% PTA	33,9	-	-

Fonte: Autores.

5.1.2. Ácido Sulfúrico

A reação de despolimerização com o ácido sulfúrico foi submetida a concentrações de 10, 12 e 14 M, baseados nos estudos realizados por Mancini e Zanin (2002). O tempo de reação variou entre 1 e 7,5 horas para 2 g de PET em solução de 50 mL com a temperatura entre 90-100°C sob agitação constante.

Tabela 7 - Resultados H₂SO₄ e aquecimento.

Banho de aquecimento (óleo silicone) 90-100°C			
Concentração (mol/L)	14	12	10
Tempo de reação (h)	1,0	3,5	7,5
Massa inicial de PET (g)	2,003	2,003	2,005
Massa de resíduo sólido (g)	0,010	1,713	1,844
Massa de ácido tereftálico (g)	1,418	0,257	0,068

Fonte: Autores.

O grau de conversão do PET e PTA, calculados através da equação (1) e (2), respectivamente, foram descritos na Tabela 8.

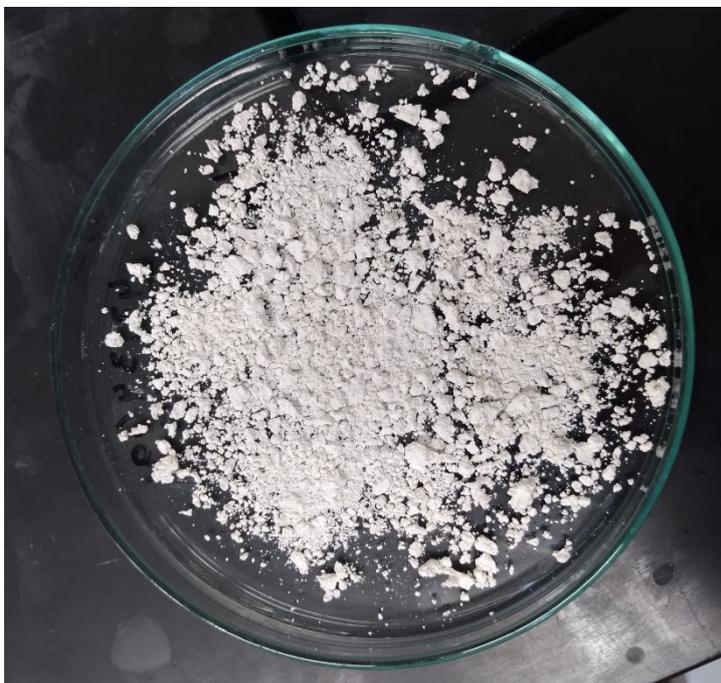
Tabela 8 - Grau de conversão H₂SO₄ e aquecimento.

Concentração (mol/L)	Conversão PET e PTA		
	14	12	10
% PET	99,5	14,5	8,0
% PTA	97,4	17,7	4,7

Fonte: Autores.

Da reação de despolimerização submetida a solução de H₂SO₃ 14 M foi obtido o maior grau de conversão.

Figura 18 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H₂SO₄ 14 M e aquecimento.



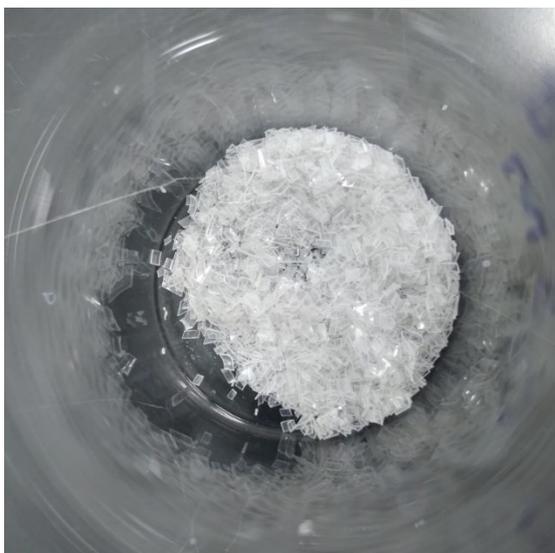
Fonte: Autores.

5.1.3. Ácido Fluorantimônico Hexahidratado

Os experimentos realizados com o ácido fluorantimônico hexahidratado foram realizados com baixas concentrações, devido a este ser considerado um superácido. As concentrações utilizadas foram de 0,15 e 0,3 M.

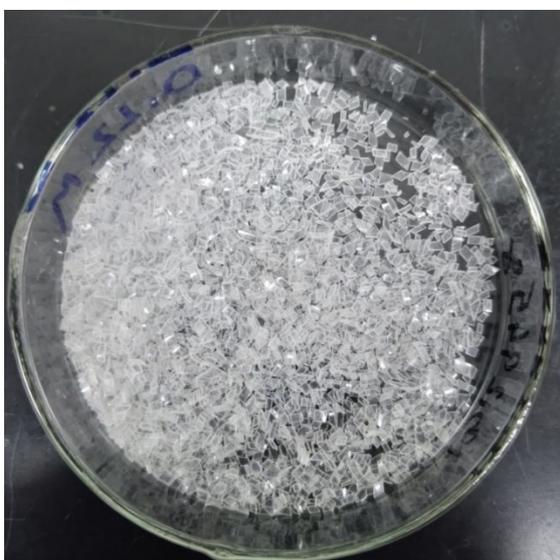
Ambos os ensaios não foram satisfatórios, pois com 8 h no banho de aquecimento, foi observado que não houve reação, de modo que o PET permaneceu intacto e a massa do sólido que ficou retido no filtro foi a mesma que a massa de PET inicial (2 g), comprovando que a despolimerização não aconteceu.

Figura 19 - Ensaio PET submetido a solução 0,3 M $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e aquecimento.



Fonte: Autores.

Figura 20 - Ensaio PET submetido a solução 0,15 M $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e aquecimento.



Fonte: Autores.

Devido ao fato de ser 10^{16} vezes mais forte que o ácido sulfúrico, esperava-se que este ácido teria alta eficiência na reação de despolimerização, obtendo altos rendimentos de PTA. Além disso, como já apresentado para os outros ácidos, a reação depende de altas concentrações para obter rendimentos significativos, o que também pode explicar o insucesso da degradação do PET devido a utilização de soluções aquosas com baixos teores de superácido (MENDONÇA et al., 2022).

5.2. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET SOB ULTRASSOM

Após a realização das análises de despolimerização em meio ácido com diferentes concentrações e sob aquecimento, foram realizados os mesmos procedimentos sob efeito do banho de ultrassom com a temperatura entre 30-40°C.

5.2.1. Ácido Nítrico

As mesmas concentrações realizadas no aquecimento, foram realizadas no banho de ultrassom, sob o mesmo tempo (8 h de reação), para avaliar o efeito que o ultrassom pode causar na reação.

Para o ensaio com HNO_3 no banho de ultrassom, tanto a solução 8 M, Figura 21, quanto as soluções 6 e 4 M, após a primeira filtração realizada, notou-se que não houve reação, uma vez que a massa desse sólido filtrado foi igual à massa de PET inicial, da mesma maneira que o experimento com solução 4 M no banho de aquecimento.

Figura 21 - Ensaio PET submetido a solução 8 M HNO₃ com ultrassom.



Fonte: Autores.

Em teoria, durante a propagação das ondas ultrassônicas em um meio material pode ser gerado o efeito cavitacional, que é o efeito responsável por criar, aumentar e implodir cavidade de vapor e gases em um líquido, resultando em uma liberação de calor e pressão em um pequeno intervalo de tempo e em pontos específicos do líquido. A aplicação do aparelho gerador de ondas ultrassônicas nesse experimento, tinha como propósito gerar o efeito cavitacional através da propagação das ondas mecânicas, e era esperado que a cavitação gerasse uma determinada energia para que a reação de despolimerização acontecesse. Porém, através do resultado obtido nesse experimento, foi possível notar que, se o efeito cavitacional ocorreu de fato, a energia liberada através da implosão das cavidades na superfície do PET, não foi suficiente para promover condições para que os prótons H⁺ rompessem as ligações da molécula do polímero. Essa ineficiência pode ser devido a reação estar acontecendo em fases diferentes e, o PET por ser sólido não está sentindo o efeito do ultrassom.

5.2.2. Ácido Sulfúrico

Da mesma maneira, o tempo de reação e a concentração das soluções dos experimentos com ácido sulfúrico, no ultrassom, foram as mesmas que no banho de aquecimento.

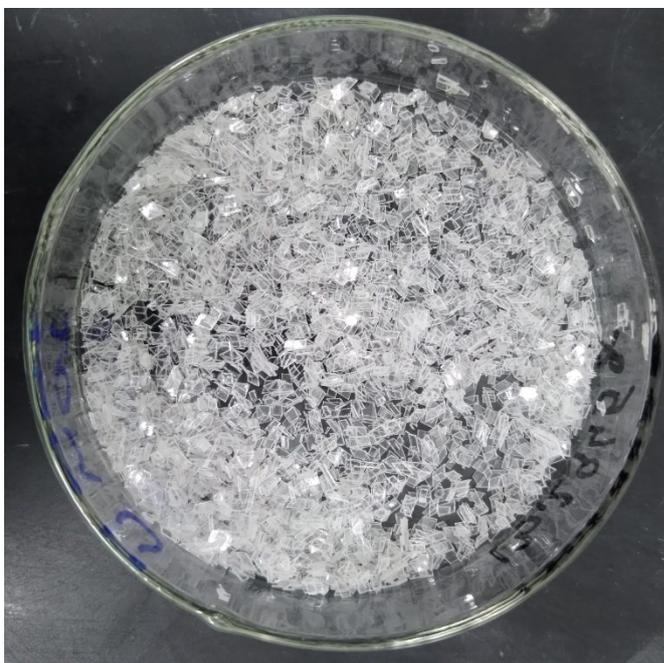
Tabela 9 - Resultados H₂SO₄ com ultrassom.

	Banho de ultrassom 30-40°C		
Concentração (mol/L)	14	12	10
Tempo de reação (h)	1,0	3,5	7,5
Massa inicial de PET (g)	2,003	2,001	2,000
Massa de resíduo sólido (g)	1,508	1,826	-
Massa de ácido tereftálico (g)	0,475	0,078	-

Fonte: Autores.

Para a concentração de 10 M, no banho de ultrassom, não houve reação de despolimerização, já que após a primeira etapa de filtração, a massa do sólido retido no filtro permaneceu igual a massa de PET inicial.

Figura 22 - Ensaio PET submetido a solução 10 M H₂SO₄ com ultrassom.



Fonte: Autores.

Nas concentrações de 14 M e 12 M, no banho de ultrassom, realizadas sob os mesmos tempos que no aquecimento, em que aconteceu reação de despolimerização, pôde-se calcular o grau de conversão do PET e PTA, através das equações (1) e (2), respectivamente. Sendo que a solução de maior concentração foi a que obteve um rendimento maior.

Tabela 10- Grau de conversão H₂SO₄ com ultrassom.

Concentração (mol/L)	Conversão PET e PTA		
	14	12	10
% PET	24,7	8,7	-
% PTA	32,6	5,4	-

Fonte: Autores.

Figura 23 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H₂SO₄ 14 M com ultrassom.



Fonte: Autores.

A massa de PTA recuperada foi muito inferior aos experimentos sob aquecimento, de modo que o ultrassom não foi capaz de auxiliar a reação para aumentar o rendimento.

Através do resultado obtido nesse experimento, foi possível notar que, se o efeito cavitacional ocorreu de fato, a energia liberada através da implosão das cavidades na superfície do PET, não foi suficiente para promover uma melhora nas condições para que os prótons H⁺ rompessem as ligações da molécula do polímero e aumentasse o rendimento de conversão PTA.

5.2.3. Ácido Fluorantimônico hexahidratado

Assim como no banho de aquecimento, as concentrações dos experimentos no ultrassom foram de 0,15 e 0,3 M.

Os resultados desses experimentos não foram satisfatórios, assim como no aquecimento, uma vez que a reação não ocorreu e a massa do sólido retido no filtro foi igual a massa de PET inicial (2 g), comprovando que não houve despolimerização e o EG não se transferiu para a fase líquida, tanto para a solução 0,15 M (Figura 25), quanto para a solução 0,3 M (Figura 24).

Figura 24 - Ensaio PET submetido a solução 0,3 M $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com ultrassom.



Fonte: Autores.

Figura 25 - Ensaio PET submetido a solução 0,15 M $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com ultrassom.



Fonte: Autores.

5.3. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET COM CTF

As reações com o catalisador de transferência de fase (CTF) foram realizadas na intenção de avaliar um possível aumento no rendimento dos experimentos e compará-los com as análises já realizadas. Os experimentos foram realizados com as soluções H_2SO_4 e HNO_3 , todas sob aquecimento (90-100°C) e agitação.

5.3.1. Ácido Nítrico

Para o ácido nítrico foram utilizadas as concentrações de 8 M e 4 M. O tempo de reação, para os três experimentos, foi de 8 horas para 2 g de PET fragmentado e 0,06 g de TBAI, em solução de 50 mL, com a temperatura entre 90-100°C sob agitação constante.

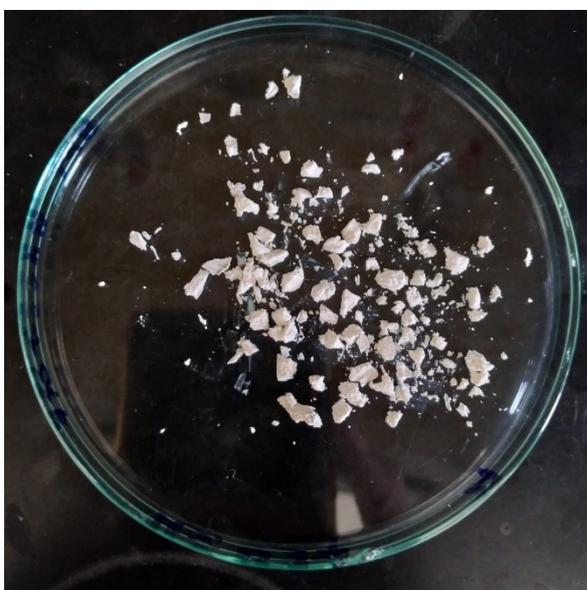
Tabela 11 – Resultados HNO_3 com CTF.

Banho de aquecimento (óleo de silicone) 90-100°C		
Concentração (mol/L)	8	4
Massa inicial de PET (g)	2,005	2,004
Massa de catalisador (g)	0,061	0,061
Massa de resíduo sólido (g)	1,225	-
Massa de ácido tereftálico (g)	1,006	-

Fonte: Autores.

Para a concentração de 8 M junto com o catalisador, foi obtido uma massa de 1,006 g de ácido tereftálico (Figura 26), que se comparado com a reação sem o catalisador, recuperou 0,494 g de ácido tereftálico. O aumento no rendimento da reação acabou sendo possível, graças a aplicação do catalisador de transferência de fase. O iodeto de tetrabutílamônio favoreceu a reação de despolimerização, sendo que, a parte aniônica do catalisador não transporta o próton H^+ para a fase orgânica (mecanismo de extração), mas sim para sua superfície (mecanismo interfacial). Desta forma, as macromoléculas de PET na superfície dos flocos podem ser facilmente atacadas pelos prótons H^+ e dessa forma são despolimerizadas. A reação prossegue até a despolimerização completa do PET em PTA e EG, enquanto o catalisador permanece na fase aquosa.

Figura 26 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução HNO_3 8 M com CTF.



Fonte: Autores.

Como essa análise da solução 8 M apresentou um aumento significativo no rendimento de ácido tereftálico obtido, foi realizado um experimento utilizando uma solução 4 M, para avaliar se o catalisador de transferência de fase seria capaz de promover a reação que não houve despolimerização anteriormente, somente sob aquecimento.

Porém, a concentração de 4 M junto com o catalisador de transferência de fase a reação de despolimerização não ocorreu, de modo que, após a primeira filtração, a massa do sólido que ficou retido no filtro foi igual a massa de PET inicial, e se houvesse reação, o EG iria se transferir para a fase líquida, reduzindo a massa do sólido retido.

Para a concentração de 8 M, foram realizados os cálculos de conversão de PET e rendimento de PTA, através das equações (1) e (2).

Tabela 12 - Grau de conversão HNO₃ com CTF.

	Conversão PET e PTA	
Concentração (mol/L)	8	4
% PET	38,90	-
% PTA	69,09	-

Fonte: Autores.

5.3.2. Ácido Sulfúrico

Para o ácido sulfúrico foram utilizadas as concentrações de 12 M, 10 M e 6 M. O tempo de reação variou entre 3,5 e 8 horas para 2 g de PET e 0,06 g de TBAI, em solução de 50 mL, com a temperatura entre 90-100°C sob agitação constante.

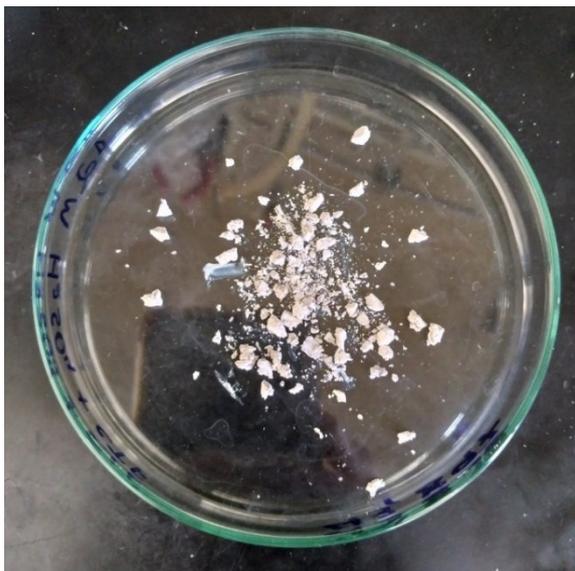
Tabela 13 - Resultados H₂SO₄ com CTF.

	Banho de aquecimento (óleo silicone) 90-100°C		
Concentração (mol/L)	12	10	6
Tempo de reação (h)	3,5	7,5	8
Massa inicial de PET (g)	2,050	2,061	2,005
Massa de catalisador (g)	0,060	0,061	0,061
Massa de resíduo sólido (g)	1,474	1,713	1,977
Massa de ácido tereftálico (g)	0,615	0,232	-

Fonte: Autores.

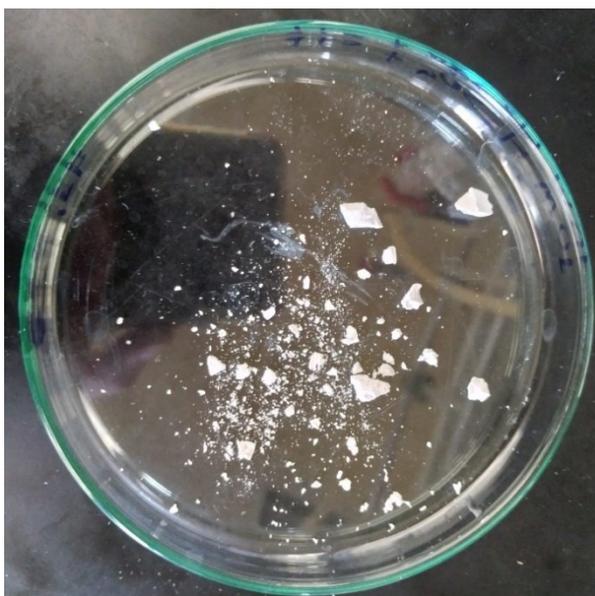
Os experimentos com as concentrações de 12 M e 10 M, com o catalisador apresentaram aumentos significativos na conversão do PTA, em relação aos mesmos experimentos sem a presença do TBAI. O aumento do rendimento da reação foi possível pois o catalisador transporta o próton H⁺ para a superfície fazendo com que as moléculas de PET sejam atacadas e, conseqüentemente, despolimerizadas. Porém, as reações de 12 M e 10 M apresentaram uma coloração escura, indicando uma possível formação de I₂ a partir da oxidação dos íons iodeto com o H₂SO₄, de modo que, essa degradação do catalisador, pode ter prejudicado o aumento do rendimento da reação.

Figura 27 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H_2SO_4 12 M com CTF.



Fonte: Autores.

Figura 28 - Ácido tereftálico obtido pela reação com solução H_2SO_4 10 M com CTF.



Fonte: Autores.

Por causa desse aumento nas massas de PTA recuperadas, foi realizado um outro experimento com a concentração de 6 M para avaliar se, com a presença do catalisador, era possível recuperar o PTA utilizando uma solução com uma concentração mais baixa. Porém,

assim como no experimento com solução HNO₃ 4 M, não foi possível recuperar o ácido tereftálico, pois mesmo aparentando uma degradação no PET, quando foi realizada a etapa de purificação, não houve precipitação de PTA.

Para as concentrações de 12 M e 10 M, foram calculados o grau de conversão do PET e PTA, através das equações (1) e (2).

Tabela 14 - Grau de conversão H₂SO₄ com CTF.

Concentração (mol/L)	Conversão PET e PTA		
	12	10	6
% PET	28,10	16,89	-
% PTA	42,24	15,93	-

Fonte: Autores.

5.4. REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET COM LI

As análises com o acetato de *n*-butilamônio foram realizadas com intuito de se observar possíveis melhoras no desempenho do meio reacional. Seleccionadas as concentrações de 10 M H₂SO₄ e 8 M HNO₃, ambos os experimentos ocorreram sob aquecimento (90-100°C).

5.4.1. Ácido Nítrico

A reação com ácido nítrico 8 M ocorreu sob agitação constante e teve duração de 8 horas. A massa adicionada seguiu a proporção estabelecida na metodologia Chen et al. (2014), para 2 g de PET, 8 g de solução ácida e 4 g de acetato de *n*-butilamônio.

Tabela 15 - Resultados HNO₃ com LI.

Banho de aquecimento (óleo de silicone) 90-100°C	
Concentração (mol/L)	8
Massa inicial de PET (g)	2,002
Massa de líquido iônico (g)	4,001
Massa de resíduo sólido (g)	2,000
Massa de ácido tereftálico (g)	-

Fonte: Autores.

Ao final do tempo de reação foi realizada a filtração, na qual se obteve em massa de resíduo a mesma quantidade de massa inicial de PET pesada, constatando-se que não houve

reação de despolimerização. O acetato de *n*-butilamônio, ao contrário dos LIs utilizados nos trabalhos de Wang et al. (2009) e Chen et al. (2014), não funcionou conforme o esperado.

5.4.2. Ácido Sulfúrico

Inicialmente com o ácido sulfúrico e concentração de 10 M foram adicionados 4 g de acetato de *n*-butilamônio, 8 g de solução ácida e 2 g de PET, seguindo proporções baseadas na metodologia Chen et al. (2014). O tempo de reação foi de 8 horas, sob agitação constante.

Tabela 16 - Resultados H₂SO₄ com LI.

Banho de aquecimento (óleo de silicone) 90-100°C	
Concentração (mol/L)	10
Massa inicial de PET (g)	2,003
Massa de líquido iônico (g)	4,000
Massa de resíduo sólido (g)	2,003
Massa de ácido tereftálico (g)	-

Fonte: Autores.

Assim como na reação com ácido nítrico, o meio reacional na presença de ácido sulfúrico não foi satisfatório, uma vez que a massa de resíduo obtida no final é a mesma que massa de PET pesada inicialmente. Portanto, o acetato de *n*-butilamônio, não foi capaz de melhorar o rendimento da reação, como desejado, ao contrário dos LIs utilizados nos trabalhos de Wang et al. (2009) e Chen et al. (2014).

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO PTA POR TLC

A fase móvel foi determinada experimentalmente pelas combinações entre os solventes metanol, éter etílico e clorofórmio. A velocidade de eluição da fase móvel sobre a fase estacionária depende de fatores como polaridade e tensão superficial. O eluente final utilizado para análise seguia a proporção de 1:1 em volume de clorofórmio e metanol. Utilizamos cromatoplasmas de sílica-gel 60 F254, que após a adição da amostra foram imersas em câmara cromatográfica saturada para processo de eluição.

Para identificação do composto o revelador utilizado foi a luz ultravioleta, método não destrutivo de revelação, onde a substância contida na placa absorve a luz UV e emite uma coloração característica esverdeada.

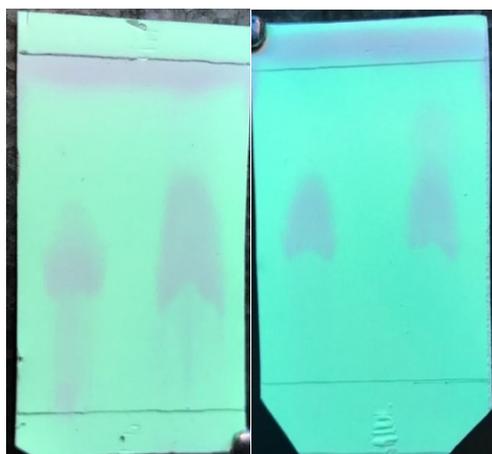
Após o processo de revelação foram realizados os cálculos do Rf, fator de retenção, para a amostra obtida e para o ácido tereftálico padrão, definido como a razão da distância percorrida pela substância (dc) e a distância percorrida pelo eluente (ds), equação (3).

Tabela 17 - Fator de Retenção H₂SO₄ 14 M.

	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Concentração (mol/L)	14	14
Condição	Aquecimento	Ultrassom
ds (distância percorrida eluente)	3,8	3,5
dc1 (distância percorrida amostra)	1,8	1,9
dc2 (distância percorrida padrão)	1,7	1,8
Rf A (fator de retenção amostra)	0,47	0,54
Rf P (fator de retenção padrão)	0,45	0,51

Fonte: Autores.

Figura 29 - Placa cromatográfica H₂SO₄ 14 M: (a) aquecimento; (b) ultrassom.



(a)

(b)

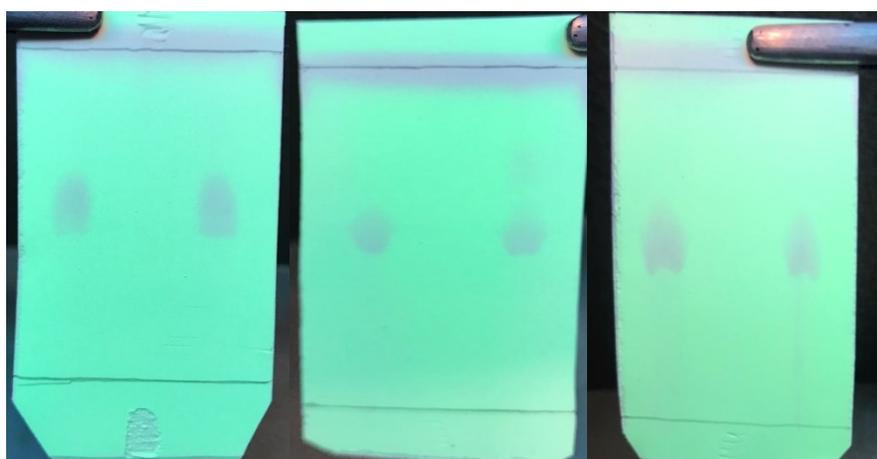
Fonte: Autores.

Tabela 18 - Fator de Retenção H₂SO₄ 12 M.

	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Concentração (mol/L)	12	12	12
Condição	Aquecimento	Ultrassom	Aquecimento + CTF
ds (distância percorrida eluente)	3,5	4	3,8
dc1 (distância percorrida amostra)	1,9	2,1	2
dc2 (distância percorrida padrão)	1,9	2,1	2
Rf A (fator de retenção amostra)	0,54	0,53	0,53
Rf P (fator de retenção padrão)	0,54	0,53	0,53

Fonte: Autores.

Figura 30 - Placa cromatográfica H₂SO₄ 12 M: (a) aquecimento; (b) ultrassom; (c) aquecimento + CTF.



(a)

(b)

(c)

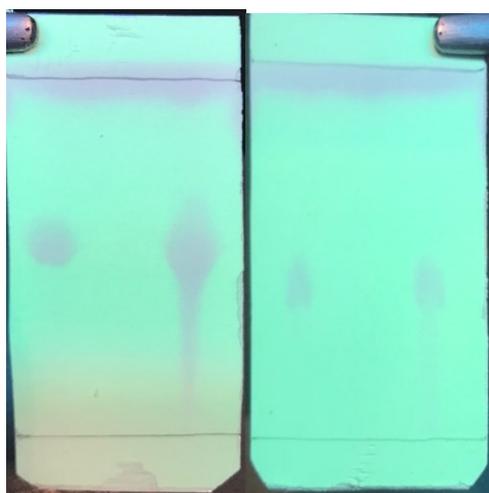
Fonte: Autores.

Tabela 19 - Fator de Retenção H₂SO₄ 10 M.

	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Concentração (mol/L)	10	10
Condição	Aquecimento	Aquecimento + CTF
ds (distância percorrida eluente)	4	3,8
dc1 (distância percorrida amostra)	2,1	1,6
dc2 (distância percorrida padrão)	2,2	1,6
Rf A (fator de retenção amostra)	0,53	0,42
Rf P (fator de retenção padrão)	0,55	0,42

Fonte: Autores.

Figura 31 - Placa cromatográfica H₂SO₄ 10 M: (a) aquecimento; (b) aquecimento + CTF.



(a)

(b)

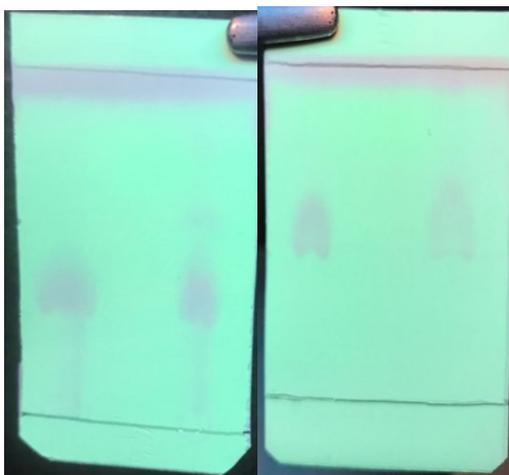
Fonte: Autores.

Tabela 20 - Fator de Retenção HNO₃ 8 M.

Concentração (mol/L)	HNO ₃	HNO ₃
	8	8
Condição	Aquecimento	Aquecimento + CTF
ds (distância percorrida eluente)	3,5	3,5
dc1 (distância percorrida amostra)	1,9	1,6
dc2 (distância percorrida padrão)	1,8	1,6
Rf A (fator de retenção amostra)	0,54	0,46
Rf P (fator de retenção padrão)	0,51	0,46

Fonte: Autores.

Figura 32 - Placa cromatográfica HNO₃ 8 M: (a) aquecimento; (b) aquecimento + CTF.



(a)

(b)

Fonte: Autores.

Ao analisar o parâmetro físico da substância, R_f, obtive-se alguns valores próximos entre a amostra e o padrão, com um excesso de aproximadamente 5% do valor R_f da amostra em alguns dos casos, podendo esses serem justificados pela possível presença do sal de tereftalato diamônio formado durante o processo de purificação.

Observando as imagens do TLC notou-se a semelhança entre a eluição do ácido tereftálico padrão e da amostra. Para a concentração de 12 M de H₂SO₄ em todas as condições estudadas, 10 M de H₂SO₄ na presença do catalisador de transferência de fase e 8 M de HNO₃ na presença do catalisador de transferência de fase, o fator de retenção obtido foi o mesmo para a amostra e para o padrão, demonstrando a presença do ácido tereftálico na amostra obtida pelo processo de despolimerização.

6. CONCLUSÃO

Conforme os ensaios realizados foi possível avaliar a despolimerização do PET através da hidrólise ácida, utilizando diferentes ácidos e concentrações. Verificou-se que a reação de despolimerização acontece de forma mais eficiente quando submetida a concentrações elevadas de ácido sulfúrico, com o qual se obteve rendimento de recuperação do ácido tereftálico acima de 95%.

Os experimentos realizados com ácido nítrico, observou-se que o processo de despolimerização acontece utilizando concentrações elevadas, porém necessita de um tempo de reação muito prolongado e o grau de recuperação do PTA é menor quando comparado com a degradação do polímero realizada com o ácido sulfúrico. Desse modo, a utilização do ácido nítrico no processo de degradação do PET se mostrou um processo de baixa eficiência.

Além disso, a utilização do ácido flourantimônico hexahidratado, em baixas concentrações, para o processo de despolimerização se mostrou um processo ineficaz, apresentando nenhuma recuperação de ácido tereftálico.

Algumas reações quando submetidas ao banho de ultrassom apresentam maior rendimento e seletividade, porém as análises de despolimerização realizadas com auxílio do banho de ultrassom não obtiveram o desempenho esperado, de modo que a maior parte dos ensaios resultaram em nenhuma recuperação de PTA. Os ensaios que apresentaram uma recuperação de PTA não foram satisfatórios, apresentando um rendimento menor do que os ensaios submetidos a aquecimento.

O catalisador de transferência de fase (CTF) promove a movimentação de íons entre as fases da reação, acelerando a sua velocidade, isso se comprovou, visto que, os experimentos com a presença do CTF mostraram um rendimento de recuperação do ácido tereftálico expressivamente superior, atingindo uma recuperação de, pelo menos, duas vezes maior em comparação aos experimentos sem a sua presença.

Em outros estudos, a despolimerização do PET foi realizada com o uso de líquidos iônicos de alto custo. Neste presente trabalho, a fim de baratear o processo, o acetato de *n*-butilamônio foi sintetizado e utilizado, contudo esse LI não foi capaz de auxiliar a hidrólise ácida na recuperação do PTA.

Portanto, a viabilidade da despolimerização do PET pós-consumo através de hidrólise ácida pôde ser estudada, obtendo resultados úteis para a avaliação do uso da reciclagem química como uma alternativa de reciclagem de resíduos plásticos, que normalmente são destinados a

aterros, para obter-se o ácido tereftálico, que pode substituir o PTA comercial proveniente do *p*-xileno, na produção de novas embalagens e produtos plásticos, e dessa forma colaborar para a diminuição da poluição no meio ambiente e nos centros urbanos.

7. REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2019**, 2020. Disponível em: http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf. Acesso em: 31 março 2022.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, p. 2625-2643, Jul. 2009. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.06.004. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0956053X09002190?token=BE2C364AE5D9AE97A20DCCFDA80D25846EC00471DD6B4693B328484A14E64823E887D7A087F01C39C1C4AC60A4E3B904&originRegion=us-east-1&originCreation=20220406023659>. Acesso em: 02 abril 2022.

BARBOSA, J.C.S.; SERRA, A.A., Ultra-som (I): influência do ultrassom na química. **Química Nova**, v. 14, p. 302-316, 1992. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol15No4_302_v15_n4_%286%29.pdf. Acesso em: 10 out 2020.

BENTES, Vera Lúcia Imbiriba. **Hidrólise básica de resíduos poliméricos de PET pós-consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida**. 2008. 100 f. Dissertação de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2008. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/3325/1/Dissertacao%20Vera%20Lucia%20Imbiriba%20Bentes.pdf>. Acesso em: 30 abril 2022.

BRASKEM. **Mecânica, energética ou químicas? Como os tipos de reciclagem funcionam**, 2019. Disponível em: <https://bluevisionbraskem.com/inteligencia/mecanica-energetica-ou-quimica-como-os-tipos-de-reciclagem-funcionam/#:~:text=S%C3%A3o%20tr%C3%AAs%20os%20principais%20tipos,desses%20principais%20tipos%20de%20reciclagem>. Acesso em: 31 março 2022.

CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S. G.; SALTER, P. A.; WELTON, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 23,

p. 5192-5200, Nov. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1039/B106900D>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/cp/b106900d>. Acesso em: 16 maio 2022.

CARMO, Edilânia Silva do. **Obtenção do ácido tereftálico através da despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise ácida**. 2018. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/2571>. Acesso em: 10 out. 2022.

CARTA, Daniela; CAO, Giacomo; D'ANGELI, Claudio. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (pet) by hydrolysis and glycolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 390-394, Nov. 2003. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1065/espr2001.12.104.8?noAccess=true>. Acesso em: 31 março 2022.

CHEN, Jinyang; LV, Jingxiao; JI, Yimei; DING, Junying; YANG, Xuanyu; ZOU, Mihua; XING, Luyao. Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 107, p. 178-183, set. 2014. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.013>. Acesso em: 15 out. 2022

CHOUDHARY, Kailash; SANGWAN, K.S.; GOYAL, Divyanshu. Environment and economic impacts assessment of PET waste recycling with conventional and renewable sources of energy. **Procedia CIRP**, v. 80, p. 422-427, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.01.096>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827119300988>. Acesso em: 04 abril 2022.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artiliber, c2009. 286 p. ISBN 9788588098442.

DI SOUZA, Luiz; TORRES, Maria C. M.; FILHO, Adhemar C. R. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) – PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 334-341, 2008. Disponível em:

<https://revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282008000400013/pdf/polimeros-18-4-334.pdf>. Acesso em: 31 março 2022.

FOTI, D. Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 4, p. 1906–1915, 2011.

FIGUEIREDO, Aneliése L. et al. Reciclagem Tercciária do Poli(etileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustíveis: Uma Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, 2015. DOI: 10.5935/1984-6835.20150064. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/823>. Acesso em: 20 maio 2022.

GEYER, Björn; LORENZ, Guenter; KANDELBAUER, Andreas. Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A Review focusing on chemical methods. *Express Polymer Letters*, v. 10, n. 7, p. 559-586, 2016. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.53. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301774367_Recycling_of_polyethylene_terephthalate_-_A_review_focusing_on_chemical_methods. Acesso em: 19 maio 2022.

GALINSKI, Maciej; LEWANDOWSKI, Andrzej.; STEPNIAK, Izabela. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, p. 5567-5580, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606002362?casa_token=aL0-fgG7EIIAAAAA:kHjd9-8V8lo2NcHGt0SpqepoHOpY8_YpEBpPKjL6mRswuqf12a3Qa_M8SVVoZtycWme2dSzawg. Acesso em: 16 maio 2022.

HAN, Myungwan. Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 2019, p. 85-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00005-5>. Disponível em: [B978-0-12-811361-5.00005-5.pdf](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00005-5.pdf). Acesso em: 31 março 2022.

HAGIWARA, Hisahiro; SUGAWARA, Yoshitaka; ISOBE, Kohey; HOSHI, Takashi; SUZUKI, Toshio.). Immobilization of Pd(OAc)(2) in ionic liquid on silica: Application to

sustainable Mizoroki-Heck reaction. **Organic Letters**, v. 6, n. 14, p. 2325-2328, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ol049343i#>. Acesso em: 16 maio 2022.

HOLCAPEK, M.; VIRELIZIER, H.; CHAMOT-ROOKE, J.; JANDERA, P.; MOULIN, C. Trace determination of glycols by HPLC with UV and Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detections. *Analytical Chemistry*, v71, p. 2288-2293, 1999. DOI: 10.1021/ac981087y. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac981087y>. Acesso em: 03 junho 2022.

ICB-USP. **Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo**, 2020. Disponível em: <https://ww3.icb.usp.br/comissao-de-reciclagem/#:~:text=Permite%20trazer%20de%20volta%20%C3%A0,de%20reduzir%20a%20degrada%C3%A7%C3%A3o%20ambiental>. Acesso em: 31 março 2022.

KAMIMURA, Akio; SHIRAMATSU, Yuto; KAWAMOTO, Takuji. Depolymerization of polyamide 6 in hydrophilic ionic liquids. **Green Energy & Environment**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 166-170, abr. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025718301389?via%3Dihub>. Acesso em: 09 out 2022.

LONG, Timothy E.; SCHEIRS, John (Ed.). *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. Chichester, England: John Wiley, 2003. 750 p. ISBN 9780471498568.

LUCCHESI, Angélica Maria; MARZORATI, Liliana. Catálise de transferência de fase. **Química Nova**, [S.L.], v. 23, n. 5, p. 641-652, out. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000500014>.

MARÇON, Auri. Em 2020, o PET mostrou sua força e flexibilidade. **Plástico Moderno**. Jan. 2021. Disponível em: <https://www.plastico.com.br/em-2020-o-pet-mostrou-sua-forca-e-flexibilidade-abipet/#:~:text=Com%20isso%2C%20o%20Brasil%20possui,de%20450%20mil%20toneladas%2Fano>. Acesso em: 01 abril 2022.

MARTINES, Marco Antonio Utrera; DAVOLOS, Marian Rosaly; JAFELICCI JÚNIOR, Miguel. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 251-256, abr. 2000. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000200017>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gTBJfM66ZcYw9LjnhRwqzPy/?lang=pt#>. Acesso em 11 out 2022.

MENDONÇA, Barbara Silva; MARQUES, Isabel Oliveira; PENA, Jesus Marcelo; CELLA, Rodrigo. Superacid Catalysis: Direct Esterification of Turpentine Oil with Acetic Acid. **Chemical Engineering & Technology**, v. 45, p. 930-935, 10 mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.202100416>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.202100416>. Acesso em: 18 nov. 2022.

MISHRA, S; GOJE, A. S.; ZOPE, V. S. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste powder by nitric acid hydrolysis. **Polymer reaction engineering**. v. 11, n., p. 79-99, 2003. DOI: 10.1081/PRE-120018586. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/244603510_Chemical_Recycling_Kinetics_and_Thermodynamics_of_Poly_Ethylene_Terephthalate_PET_Waste_Powder_by_Nitric_Acid_Hydrolysis. Acesso em: 30 maio 2022.

MODRO, N. L. R.; MODRO, N. R.; MODRO, N. R.; OLIVEIRA, A. P. N. Avaliação de concreto de cimento Portland contendo resíduos de PET. **Revista Matéria**. v. 14, n. 1, Rio de Janeiro, Abril 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762009000100007>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/G4zMTMQ7Rfh3qSYkKFSZbxc/abstract/?lang=pt#>. Acesso em: 31 março 2022.

OLIVEIRA, Adriano Carniel. **Despolimerização de poli(tereftalato de eileno utilizando enzimas comerciais)**. 2020. 128 f. Dissertação de Mestrado (Programa de pós-graduação em engenharia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/61/dissert/895005.pdf>. Acesso em: 03 junho 2022.

OLIVEIRA, Mara L. et al. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. **Polímeros: Ciência de Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 297-304, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000400009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/XcmjyXPWFkf48zz4Y9nB6sr/?lang=pt>. Acesso em: 16 maio 2022.

PALIWAL, Nutan R.; MUNGRAY, Arvind K. Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) in presence of phase transfer catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2094-2101, Jul. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.030>. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.030> Polymer%20Degradation%20and%20Stability%2098%20(2013)%202094e2101. Acesso em: 28 março 2022.

PANDA, Achyut K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 233-248, Jan. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109001439#!>. Acesso em: 23 maio 2022.

PASZUN, Daniel; SPYCHAJ, Tadeusz. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1373-1383, 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie960563c>. Acesso em: 31 março 2022.

POLYETHYLENE Terephthalate (PET): A Comprehensive Review. **Omnexus**. Disponível em: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>. Acesso em: 31 março 2022.

ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Marcia A. S.; DE PAOLI, Marco-A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/M977rShFktsw4DpHbqk6KYN/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 01 abril 2022.

SHIRAKAWA, Seiji; MARUOKA, Keiji. Recent Developments in Asymmetric Phase-Transfer Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 52, n. 16, p. 4312-4348, 28 fev. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201206835>.

SIDDIQUI, Mohammad N. et al. Chemical Recycling of PET in the Presence of the Bio-Based Polymers, PLA, PHB and PEF: A Review. **Sustainability** **2021**, v. 13, n. 19, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/su131910528>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/19/10528>. Acesso em: 28 maio 2022.

SILVA, Camilla T. **Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do PET**. 2012. 110 f. Dissertação de Mestrado (Programa De Pós-Graduação Em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <http://186.202.79.107/download/acido-tereftalico-via-reciclagem-quimica-do-pet.pdf>. Acesso em: 20 março 2022.

SILVA, Rafael V. et al. Determinação das Propriedades Químicas e Mineralógicas do Politereftalato de Etileno. **Editora Realize**, 2016. Disponível em: https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2016/TRABALHO_EV058_MD1_SA79_ID1631_17052016231805.pdf. Acesso em: 03 abril 2022.

THIRUVENKATACHARI, Ramesh; KWON, Tae Ouk; JUN, Jung Chul; BALAJI, Subramanian; MATHESWARAN, Manickam; MOON, Il Shik. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 142, n. 1-2, p. 308-314, abr. 2007. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406009411?via%3Dihub>. Acesso em: 10 out 2022.

WANG, Hui; LI, Zengxi; LIU, Yanqing; ZHANG, Xiangping; ZHANG, Suojiang. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1568-1575, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1039/B906831G>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/gc/b906831g>. Acesso em: 16 maio 2022.

YOSHIOKA, Toshiaki; MOTOKI, Tsutomu; OKUWAKI, Akitsugu. Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 75-79, 23 nov. 2001. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie000592u>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie000592u>. Acesso em: 03 out 2022