

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

TIAGO VIDALETTI

**PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET PÓS-CONSUMO: ESTUDO DA
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR, ETILENOGLICOL E ÁGUA**

Porto Alegre
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET PÓS-
CONSUMO: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR,
ETILENOGLICOL E ÁGUA**

TIAGO VIDALETTI
BACHAREL EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2023



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET PÓS-
CONSUMO: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR,
ETILENOGLICOL E ÁGUA**

TIAGO VIDALETTI

BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue

CO-ORIENTADOR: Dr. Wesley Formentin Monteiro

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2023**

Ficha Catalográfica

V649p Vidaletti, Tiago

Processo sustentável de glicólise de PET pós-consumo : Estudo da reutilização do catalisador, etilenoglicol e água / Tiago Vidaletti. – 2023.

94.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue.

Coorientador: Prof. Dr. Wesley Formentin Monteiro.

1. glicólise. 2. PET. 3. reciclagem química. 4. recuperação. 5. reutilização. I. Ligabue, Rosane Angélica. II. Monteiro, Wesley Formentin. III. , . IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET
PÓS-CONSUMO: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO
CATALISADOR, ETILENOGLICOL E ÁGUA**

CANDIDATO: TIAGO VIDALETTI

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

DR. WESLEY FORMENTIN MONTEIRO - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DRA. VANUSCA DALOSTO JAHNO - TECNOLOGIAS DE MATERIAIS E PROCESSOS
INDUSTRIAIS - UNIVERSIDADE FEEVALE**

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Piranga, 969 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 91619-000
Telefone: (51) 3355.4008 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/esc politecnica

“Construímos muros demais e
pontes de menos.”
(Isaac Newton)

DEDICATÓRIA

Dedico à minha amada companheira Adriana Silva da Costa Vidaletti, que esteve ao meu lado nos momentos mais complicados desta caminhada, aos meus filhos Pedro Henrique Vidaletti e Helena Vidaletti, que sem eles eu não teria forças para chegar ao final desta jornada, sogra e cunhada Zaida e Viviane respectivamente, que sempre me incentivaram a não desistir.

AGRADECIMENTOS

À professora Rosane Angélica Ligabue, pelo apoio desde minha graduação e pela confiança, ensinamentos, dedicação e por sempre acreditar e me incentivar a crescer no meio da pesquisa.

Ao professor Adriano Feil, pela oportunidade dada ao trabalho estudado.

Ao meu coorientador Wesley Formentin Monteiro, que além de ser um grande amigo, foi um grande profissional em me orientar nesta enorme jornada.

À minha família: Adriana, Zaida, Viviane, Pedro e Helena que são tudo para mim, sem o amor, carinho e respeito eu não seria ninguém neste mundo. Amo vocês!!!

Tio Orlando, Cristina, tia Helena, tia Lélia, tia Célia, João que me receberam de braços abertos nesta linda família.

À minha segunda família: tia Adriana, tio Marcelino, compadre André Filipe e minha comadre e irmã Ingrid, que estiveram sempre ao meu lado desde o tempo da graduação, me ajudando de todas as formas possíveis.

Ao meu compadre, irmão e amigo Evandro Duarte que foi uma peça fundamental na minha trajetória durante a graduação e o mestrado, sempre me ajudando no que fosse preciso. Tia Marine que sempre me recebeu com um café quando ia estudar ou fazer algum trabalho da faculdade na sua casa.

Ao meu compadre Renan Lessa, merece o meu agradecimento por ser padrinho da minha filha, uma pessoa extraordinária e um grande amigo.

Aos inúmeros amigos que conquistei na universidade, Michele, Jéssica, Kauê, Paulo, Thuany, Leandro e Wagner do Labcem, Denise, Lu (almox), Leonardo, Ranieri, Rodrigo Lang, Giovani, Thainá, Pâmela Santos, entre um enorme pessoal que não citei.

Á CAPES pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE QUADROS	16
LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS	17
LISTA DE UNIDADES.....	19
RESUMO	20
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivos Específicos	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1. Plásticos	26
3.2. Poli (tereftalato de etileno)	30
3.2.1. Síntese do PET.....	32
3.2.2. Aplicações do PET.....	34
3.3. Reciclagem do PET.....	35
3.4. Catalisadores para glicólise.....	37
3.5. Etilenoglicol.....	40
3.6. Água.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais	43
4.2. Síntese do Nanotubos de Titanato (TNT)	44
4.3. Despolimerização do PET pós-consumo	45
4.4. Reutilização de catalisador, etilenoglicol e água.....	47
4.4.1. Reutilização do catalisador TNT	47
4.4.2. Recuperação e reutilização do Etilenoglicol e Água	48
4.5. Técnicas de caracterização	50
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – MEV-FEG	50

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM	50
4.5.3. Difração de Raio X - DRX.....	50
4.5.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	50
4.5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	51
4.5.6. Ressonância Magnética Nuclear - RMN	51
4.5.7. Titulador Karl Fischer	51
4.5.8. Análise do potencial hidrogeniônico.....	51
4.5.9. Análise de Condutividade	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1. Caracterização do catalisador TNT	53
5.1.1. Glicólise PET pós-consumo de diferentes cores	56
5.2. Glicólise de PET pós-consumo com reutilização de catalisador, etilenoglicol e água.....	60
5.2.1. Reutilização do catalisador TNT	60
5.2.2. Recuperação e reutilização do Etilenoglicol e Água	65
6. CONCLUSÕES	79
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXOS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Polipropileno lidera o ranking de produção e descarte (Adaptado: Vasconcelos <i>et al.</i> , 2019).	26
Figura 3.2. Tipos de plásticos mais consumidos no Brasil (Adaptado: Ferreira <i>et al.</i> , 2021).....	27
Figura 3.3. Destino do resíduo plástico na economia linear (Adaptado: Galdeano <i>et al.</i> , 2022).	29
Figura 3.4. Fluxograma da economia circular (Adaptado: Galdeano <i>et al.</i> , 2022). ...	29
Figura 3.5. Estrutura química do PET (Fonte: Mano & Mendes, <i>et al.</i> , 1999).....	31
Figura 3.6. Esquema simplificado da síntese do BHET por processo de esterificação direta (Adaptado de Romão <i>et al.</i> , 2009).....	32
Figura 3.7. Esquema simplificado da síntese do BHET por processo de transesterificação (Adaptado de Romão <i>et al.</i> , 2009).	33
Figura 3.8. Esquema simplificado da policondensação do BHET (Adaptado de Romão <i>et al.</i> , 2009).....	33
Figura 3.9. Áreas de aplicações do PET em meados de 2009 (Fonte: Romão <i>et al.</i> , 2009).....	34
Figura 3.10. Aplicação do PET reciclado no Brasil (Adaptado ABIPET, 2020).	35
Figura 3.11. Reação de despolimerização do PET pelo método de glicólise.....	36
Figura 3.12. Reação de despolimerização do PET pelo método de metanólise.	37
Figura 3.13. Reação de despolimerização do PET pelo método de hidrólise.	37
Figura 4.1. Imagem digital dos <i>flakes</i> de PET pós-consumo separados por cores a) verde b) cristal c) azul d) mistura.....	44
Figura 4.2. Procedimento de síntese do TNT (Fonte: Adaptado de Lima, <i>et al.</i> , 2017.).....	45
Figura 4.3. Imagem digital do sistema utilizado nas reações de glicólise de PET pós-consumo com diferentes cores.....	45

Figura 4.4. Esquema simplificado de filtragem a quente e sob pressão reduzida.....	46
Figura 4.5. Fluxograma simplificado da reação de despolimerização do PET pós-consumo e caracterizações.....	49
Figura 5.1. Imagens obtidas por MEV do TNT obtido pelo método hidrotérmico. a) Magnificação de 50k b) Magnificação de 100k.....	53
Figura 5.2. Imagens obtidas por TEM do TNT.....	54
Figura 5.3. Difratoograma do TNT sintetizado.....	55
Figura 5.4. Espectro de FTIR do TNT obtido pelo método hidrotérmico.....	55
Figura 5.5. Espectros de FTIR dos BHET obtidos das glicólises dos do PET pós-consumo.....	57
Figura 5.6. Espectros de RMN- ¹ H do BHET obtido da glicólise do PET azul (a), PET verde (b), PET cristal (c) e mistura de PET (d).....	58
Figura 5.7. Espectro sobrepostos de RMN- ¹³ C do BHET obtido da glicólise do PET azul, PET verde, PET cristal e mistura de PET.....	59
Figura 5.8. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo.....	60
Figura 5.9. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) no estudo de reuso do catalisador.....	61
Figura 5.10. Espectros de RMN- ¹ H dos BHET obtidos das glicólises (1 ^a , 4 ^a , 7 ^a , 10 ^a e 12 ^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.....	62
Figura 5.11. Espectros de RMN- ¹³ C dos BHET obtidos das glicólises (1 ^a , 4 ^a , 7 ^a , 10 ^a e 12 ^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.....	63
Figura 5.12. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises (1 ^a , 4 ^a , 7 ^a , 10 ^a e 12 ^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.....	64
Figura 5.13. Valores de recuperação do EG (%) após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo.....	65
Figura 5.14. Imagens digitais do etilenoglicol usado: (a) na 1 ^a reação (novo); (b) recuperado após 1 ^a reação.....	66

- Figura 5.15. . Espectros de RMN-¹H do etilenoglicol recuperado das glicólises (novo, 1^a, 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações). 67
- Figura 5.16. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando EG recuperado. 67
- Figura 5.17. Espectros de RMN-¹H dos BHET obtidos das glicólises (4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com recuperação e reutilização do EG. 68
- Figura 5.18. Espectros de RMN-¹³C dos BHET obtidos das glicólises (4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com recuperação e reutilização do EG. 69
- Figura 5.19. Curvas de DSC para o BHET obtido da reutilização do EG. 70
- Figura 5.20. Valores de recuperação da água (%) após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo. 71
- Figura 5.21. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando água recuperada. 72
- Figura 5.22. Espectros de RMN-¹H (a) e de RMN-¹³C dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 3^a e 6^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização de água. 73
- Figura 5.23. Curvas de DSC do BHET obtido do reuso da água. 73
- Figura 5.24. Valores de recuperação (%) de: a) água, b) EG após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo. 74
- Figura 5.25. Espectros de RMN-¹H do etilenoglicol recuperado das glicólises (novo, 1^a e 2^a reações). 76
- Figura 5.26. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando água, EG e TNT recuperada. 76
- Figura 5.27. Espectros de RMN-¹H (a) e de RMN-¹³C dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 2^a e 3^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização de EG, TNT e água. 77
- Figura 5.28. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo na reutilização do TNT, EG e água. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resistência química do PET à solventes orgânicos (Adaptado: Simielli e Santos <i>et al.</i> , 2010).	31
Tabela 3.2. Viscosidade intrínseca do PET comercial (Batista <i>et al.</i> , 2001; Raul <i>et al.</i> , 2003).....	32
Tabela 3.3. Propriedades físicas do etilenoglicol (Adaptado de Yue <i>et al.</i> , 2012).....	41
Tabela 3.4. Propriedades físicas da água.	42
Tabela 5.1. Resultados de conversão do PET pós-consumo (C, (%)) e rendimento em BHET (X, %) obtidos das glicólises de PET pós-consumo coloridos. ...	56
Tabela 5.2. Teste de umidade do EG pelo método de Karl Fischer.....	66
Tabela 5.3. Valores de pH e condutividade da água recuperada por rotaevaporação após reutilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo.	75

LISTA DE QUADROS

- Quadro 3.2. Alguns catalisadores descritos na literatura usados para a despolimerização do PET pós-consumo e PET virgem. 38
- Quadro 4.1. Relação dos reagentes e materias primas usadas no estudo de despolimerização do PET pós-consumo. 43
- Quadro 5.3. Valores de pH e condutividade da água recuperada por rotaevaporação após eutilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo. 71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

BHET	Tereftalato bis(2-hidroxietil) (do inglês, <i>bis(2-hydroxyethyl) terephthalate</i>)
[Bmim]Cl	1-metil-3-butylimidazólio (do inglês, <i>1-methyl-3-butylimidazolium</i>)
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Hexadeuterado
DMT	Tereftalato de Dimetila (do inglês, <i>Dimethyl Terephthalate</i>)
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EG	Etilenoglicol
Fe ₃ O ₄	Óxido de Ferro
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
HTNT	Nanotubo de Titanato Protonado
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
(mim)[FeCl ₄]	Tetracloroferrato de metilimidazólio (do inglês, <i>Methylimidazolium tetrachloroferrate</i>)
MWBHET	Massa molar do BHET
MWPET	Massa molar do mero de PET
NaOH	Hidróxido de Sódio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de Vinila)
PP	Polipropileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

[TESPMI]Cl	Cloreto de 1-(trietoxissilil)propil-3-metilimidazólio (do inglês, <i>1-(Triethoxysilyl)propyl-3-methylimidazolium chloride</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TiO ₂	Dióxido de Titânio
T _m	Temperatura de Fusão
TNT	Nanotubos de Titanatos (do inglês, <i>Titanate Nanotubes</i>)
TPA	Ácido Tereftálico (do inglês, <i>Terephthalic Acid</i>)
UVB	Ultravioleta Violeta B
WBHET, <i>f</i>	Quantidade de BHET no final da reação
WPET, <i>i</i>	Quantidade de PET no início da reação
Zn(OAc) ²	Acetato de Zinco

LISTA DE UNIDADES

atm	Atmosfera (unidade de pressão)
°C	Grau Celsius (unidade de temperatura)
cm	Centímetros (unidade de comprimento)
g	grama (unidade de massa)
h, min	hora, minuto (unidade de tempo)
kV	kilo volt (unidade de tensão)
mL, L	mililitro, litro (unidade de volume)
mol	quantidade de matéria
kPa	kilo Pascal (unidade de pressão)

RESUMO

Vidaletti, Tiago. **PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET PÓS-CONSUMO: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR, ETILENOGLICOL E ÁGUA**. Porto Alegre. 2023. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O poli (tereftalato de etileno), PET, é um dos plásticos mais usados mundialmente, principalmente em embalagens de vida curta, como garrafas de refrigerante e água mineral. No entanto, o descarte irregular desse material após o consumo, vem acarretando enormes problemas ambientais e econômicos. Recentemente, tem se intensificado a busca por alternativas ecologicamente correta, entre elas a reciclagem química (método da glicólise) é uma opção tecnologicamente atrativa. O objetivo deste trabalho foi o de estudar a reação de despolimerização do PET pós-consumo catalisada por nanotubos de titanato (TNT) e avaliar a capacidade de reutilização do catalisador TNT e a recuperação e reutilização do etilenoglicol (EG) e água. O catalisador TNT foi caracterizado utilizando-se as técnicas MEV-FEG, TEM, DRX e FTIR, enquanto BHET foi caracterizado por FTIR, RMN e DSC. As reações de glicólise foram realizadas levando-se em conta os seguintes parâmetros reacionais: relação mássica EG/PET de 4:1, relação mássica PET/catalisador de 300:1, tempo reacional de 3 horas e temperatura de 196°. Após a filtração a quente, a mistura de oligômeros e TNT foi seca e adicionada em uma nova reação. A água residual e o EG foram separados sob pressão reduzida a 60°C e recuperados para serem inseridos em nova reação de glicólise. A recuperação do EG e água foi feita usando evaporador rotativo e alcançou valores de 70% e 80%, respectivamente. O EG recuperado apresentou umidade < 1%, enquanto água recuperada manteve pH próximo da neutralidade e condutividade elétrica em torno de 4-7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A conversão do PET foi de 100% e o rendimento em BHET foi em média 75% nas reações de reaproveitamento do TNT, EG e água.

Palavras-Chaves: glicólise, PET, reciclagem química, recuperação, reutilização.

ABSTRACT

VIDALETTI, TIAGO. **GLYCOLYSIS SUSTAINABLE PROCESS OF POST-CONSUMER PET: STUDY OF THE CATALYST REUSE, ETHYLENE GLYCOL AND WATER.** Porto Alegre. 2023. Dissertation. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Poly (ethylene terephthalate), PET, is one of the most used plastics worldwide, mostly used in short-life packaging, such as soda and mineral water bottles. However, the irregular disposal of this material after consumption has caused enormous environmental and economic problems. Recently, the search for ecologically correct alternatives has intensified, among them chemical recycling (glycolysis method) is a technologically attractive option. The objective of this work was to study the post-consumer PET depolymerization reaction catalyzed by titanate nanotubes (TNT) and to evaluate the reusability of the TNT catalyst and the recovery and reuse of ethylene glycol (EG) and water. The TNT catalyst was characterized using MEV-FEG, TEM, DRX and FTIR techniques, while BHET was characterized by FTIR, NMR and DSC. The glycolysis reactions were carried out taking into account the following reaction parameters: EG/PET mass ratio of 4:1, PET/catalyst mass ratio of 300:1, reaction time of 3 hours and temperature of 196 °C. After the hot filtration, the mixture of oligomers and TNT was dried and added in a new reaction. Residual water and EG were separated under reduced pressure at 60 °C and recovered to be inserted in a new glycolysis reaction. The recovery of EG and water was done using a rotary evaporator and reached values of 70% and 80%, respectively. Recovered EG showed moisture < 1%, while recovered water maintained pH close to neutrality and electrical conductivity around 4-7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. It was achieved 100% PET conversion and the yield in BHET was on average 75% in the reuse reactions of TNT, EG and water.

Keywords: chemical recycling, glycolysis, PET, recovery, reuse.

1. INTRODUÇÃO

O plástico é um dos materiais mais utilizados, desde a sua descoberta na década de 1862, fabricado quase na totalidade a partir de matéria-prima oriunda do petróleo bruto não renovável (Conti *et al.*, 2021). No ano de 2019 a produção anual global ficou em torno de 460 milhões de toneladas (Chiaretti *et al.*, 2022) sendo que cerca de 70 milhões de toneladas desta produção foram de poli(tereftalato de etileno), PET (Jiang *et al.*, 2022).

O PET é aplicado em diversos setores industriais, como por exemplo na indústria têxtil, na fabricação de fibras de alta resistência e na indústria de embalagens, como nas garrafas de refrigerante (López-Fonseca *et al.*, 2011). Por causa de suas propriedades físicas e químicas, oferece boas propriedades de barreira e maior leveza comparado com embalagens de vidro (Lima *et al.*, 2017). No final da década de noventa a produção mundial do termoplástico alcançou a marca de 2,4 milhões de toneladas (Romão *et al.*, 2009).

O crescimento na produção e uso de PET, principalmente em embalagens de uso único, trouxe uma grande preocupação ambiental, pois o descarte inadequado em aterros se torna cada vez mais indesejável devido às restrições legais, custos elevados, geração de gases explosivos e baixa degradabilidade deste polímero (López-Fonseca *et al.*, 2011). Por ser um material semicristalino de difícil degradação, este polímero pode levar séculos para decompor-se naturalmente no meio ambiente (Chanda *et al.*, 2021). Somente no Brasil, o descarte de resíduos PET no ano de 2020 chegou a 366 mil toneladas, 38 mil toneladas a mais que em 2018 (Abiplast *et al.*, 2021).

Existem quatro tipos principais de tratamento e reciclagem de resíduos plásticos, como o PET pós-consumo: a reextrusão (reciclagem primária), a mecânica (reciclagem secundária), a química (reciclagem terciária) e a recuperação de energia (reciclagem quaternária) (López-Fonseca *et al.*, 2010). Dentre essas categorias, a que está mais de acordo com os princípios do desenvolvimento sustentável é a reciclagem terciária (reciclagem química) (Kathalewar *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2021; Bhanderi *et al.*, 2023). A reciclagem química pode ser obtida por diferentes métodos de despolimerização como a glicólise, metanólise, hidrólise, aminólise ou amonólise, entre outros, onde são obtidos diferentes monômeros ou substâncias de alto valor

agregado (Paszun & Szychaj *et al.*, 1997; Karayannidis & Achilias *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2021). Para contribuir com a redução da poluição causada pelo descarte irregular do PET pós-consumo, a reciclagem química pode ser utilizada, pois é considerada a mais vantajosa no cenário atual, podendo despolimerizar o PET em monômeros ou produzir outro polímero altamente valioso (Wang *et al.*, 2021).

O método de glicólise envolve a reação do PET pós-consumo com o etilenoglicol (EG), usado como solvente na reação de despolimerização, para quebrar as longas cadeias do polímero, produzindo o tereftalato de bis(2-hidroxietil), o BHET. Esta molécula está presente na etapa de pré-polimerização na síntese do PET, e que poderá ser usado na produção de PET novamente (Ghaemy & Mossaddegh, *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022).

A despolimerização pelo método de glicólise utilizando variados catalisadores já vem sendo reportado na literatura, mas sem focar na recuperação e reutilização das matérias primas e insumos que são diretamente empregados na reação. O estudo apresentado por Li *et al.*, (2022), mostra que apesar do método de glicólise ser muito utilizado para a despolimerização do PET pós-consumo, o tempo de reação é demorado, utilizando temperaturas elevadas (179°C - 195°C), sob pressão normal e acetatos metálicos como catalisadores. Entre os mais usados estão Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+} , sendo em alguns casos, o BHET produzido apresentando baixa estabilidade térmica, coloração amarelada e rendimento insignificante, tornando o custo do processo muito elevado. Portanto, para diminuir estas desvantagens e acelerar a reação, o uso de catalisadores a base de titânio vem sendo estudado nesta reação. Entre eles os nanotubos de titanato (TNT), vem apresentando resultados muito satisfatórios (Lima *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2019).

O método de glicólise para despolimerizar PET pós-consumo já foi previamente estudado pelo grupo (Lima *et al.*, 2017), utilizando EG como agente despolimerizante, TNT como catalisador e água para dissolver os produtos formados e contribuir para realizar a filtração a quente sob pressão reduzida.

Sendo assim, o presente trabalho tem por finalidade avançar neste tema propondo um estudo de otimização da reação despolimerização do PET levando em conta a reutilização do catalisador TNT, do etilenoglicol e da água, e mensurar a quantidade de ciclos de despolimerização que é necessário para manter um bom

rendimento do produto BHET, para cada produto utilizado na despolimerização pelo método de glicólise do PET pós-consumo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de um processo sustentável de reciclagem química de PET pós-consumo através da recuperação e reutilização do etilenoglicol e água e reutilização do catalisador TNT.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar o uso e reuso do catalisador nanotubo de titanato (TNT) na conversão do PET pós-consumo e no rendimento do produto BHET;
- Avaliar o efeito do uso de *flakes* de PET pós-consumo de diferentes cores (verde, azul e cristal) e da mistura dos mesmos na conversão do PET pós-consumo e no rendimento do produto BHET;
- Avaliar a recuperação e reutilização do EG na conversão do PET pós-consumo e no rendimento do produto BHET;
- Avaliar a recuperação e reutilização da água na conversão do PET pós-consumo e no rendimento do produto BHET.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Plásticos

A produção de plásticos se origina a partir da matéria prima oriunda do petróleo virgem, produto fóssil não renovável. Cerca de 20% do petróleo extraído é utilizado para produzir o material plástico, 90% dos plásticos são produzidos a partir desta matéria prima, emitindo 15% de gases de efeito estufa na atmosfera e contribuindo de forma negativa com o meio ambiente a nível global (Chu *et al.*, 2022).

O plástico é um dos materiais mais utilizado no mundo, sua produção global anual é estimada em aproximadamente 460 milhões de toneladas somente em 2019 (Chiaretti *et al.*, 2022), sendo que a Europa produziu neste mesmo ano, aproximadamente 58 milhões de toneladas (Plastics, 2022) e no Brasil a produção foi de 11,3 milhões de toneladas (WWF Brasil, 2020). Ou seja, somente o Brasil foi capaz de produzir 20% do plástico comparado à Europa no mesmo ano de 2019. Essa produção elevada gera um acúmulo indesejável de resíduos, devido à alta estabilidade física e química deste material, e a sua degradação natural pode levar milhares de anos (Barnes *et al.*, 2009).

Dentre os resíduos plásticos mais produzidos mundialmente estão: polipropileno (PP), polietileno de baixa e alta densidade (PEBD e PEAD), policloreto de vinila (PVC), poli (tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU) e poliestireno (PS) (Chanda *et al.*, 2021). A Figura 3.1 exibe o ranking mundial dos plásticos mais utilizados, com valores de produção e geração de resíduo em milhões de toneladas (Vasconcelos *et al.*, 2019).

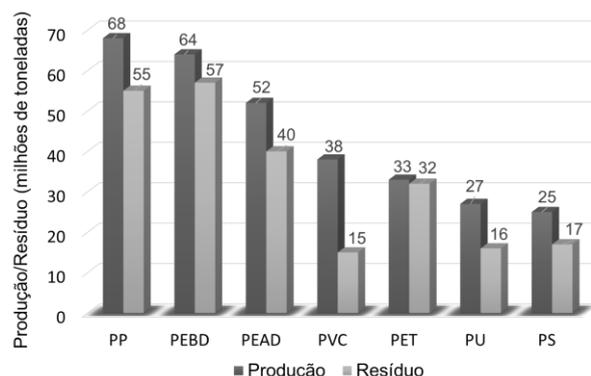


Figura 3.1. Polipropileno lidera o ranking de produção e descarte (Adaptado: Vasconcelos *et al.*, 2019).

No Brasil, a geração de resíduos plásticos pós-consumo alcançou a marca de 3,4 milhões de toneladas em 2018, deste montante apenas 991 mil toneladas foram destinadas para locais capacitados a reciclar este resíduo plástico, sendo que 234 mil toneladas deste volume acabaram se perdendo e foram parar em aterros. Somando estes números, o volume consumido chega à 1,3 milhão de toneladas (Abiplast *et al.*, 2021). Os polímeros mais consumidos no Brasil estão discriminados na Figura 3.2.

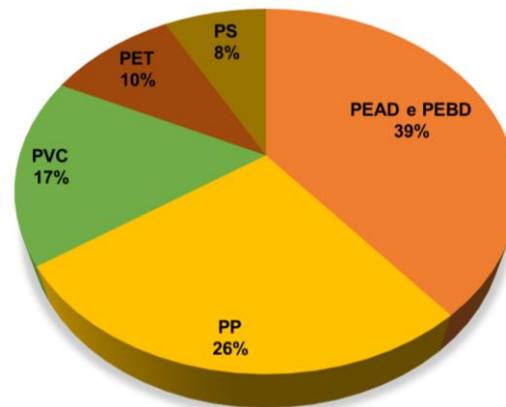


Figura 3.2. Tipos de plásticos mais consumidos no Brasil (Adaptado: Ferreira *et al.*, 2021).

A expansão de indústrias fabricantes de materiais plásticos, focada em uma economia direcionada ao consumidor e ao lucro, tem crescido rapidamente tornando cada vez mais, difícil o acompanhamento de políticas ambientais no que se refere aos impactos negativos causados pelo aumento da produção de plásticos (Martin *et al.*, 2021).

A preocupação da poluição plástica está totalmente voltada aos mares e oceanos, devido às suas propriedades de fluabilidade e durabilidade e à absorção de reagentes tóxicos (metais pesados) enquanto trafega pelo meio ambiente (Eriksen *et al.*, 2014). O descarte irregular desses materiais pode ser deliberado, acidentais ou incidentais (Murray R. *et al.*, 1991).

Cerca de 80% dos detritos plásticos vêm de fontes terrestres, por gerenciamento inadequado das grandes cidades, populações costeiras e das descargas dos rios, incluindo praias litorâneas (Morales *et al.*, 2021; Bajon *et al.*, 2023). Essa geração e acúmulo de poluição plástica ocorrem em baías fechadas, golfos e mares cercados por litorais e bacias hidrográficas densamente povoadas (Reisser *et al.*, 2013). A consequência negativa da chamada “Era do plástico” mostra

a capacidade deste material em se multiplicar em inúmeros tamanhos, formas e cores em todo o ambiente marinho da Terra (Moore *et al.*, 2003). Devida às características físicas dos plásticos de alta resistência ao envelhecimento e mínima degradação biológica, quando estão expostos à radiação UVB da luz solar, às propriedades hidrolíticas da água do mar, tornam os polímeros quebradiços em partículas cada vez menores, chamados de micro plásticos (Moore *et al.*, 2008).

Entretanto, plásticos maiores acabam sendo um inimigo resistente na fauna marinha. Resíduos domésticos e industriais como embalagens de detergentes, cosméticos e uma diversidade de garrafas plásticas. Este tipo de poluição é consequência dos métodos pobres e ineficazes de coletas/descarte de resíduos urbanos utilizados por toda a sociedade (Dasgupta *et al.*, 2022).

Entre as inúmeras preocupações com o meio ambiente, a morte de aves marinhas que confunde os materiais plásticos com alimentos, é um dos tormentos mais comuns no ambiente marinho (Savoca *et al.*, 2021).

A perspectiva de melhora não é promissora, cerca de 13 milhões de toneladas de resíduos plásticos chegam nos oceanos do mundo a cada ano para serem ingeridos por aves marinhas, peixes e demais organismos. Especialistas alertam que alguns destes resíduos plásticos estão entrando na cadeia alimentar humana e que haverá no oceano até 2050 mais plástico em peso do que peixes (Laville *et al.*, 2017).

Entre as possibilidades, a economia circular é promissora, benéfica e favorecedor ao meio ambiente, pois segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a economia circular colabora na redução do impacto da poluição plástica. Diferente da economia linear, onde o material plástico tem como destino somente o descarte e não o reuso (ref., Folha de São Paulo, 2022). Na economia linear, 98% dos plásticos são produzidos a partir de matéria prima do petróleo que geram gases de efeito estufa e 95% do material plástico perde o valor após um único uso. Ao final, 9% deste resíduo é reciclado, 12% são incinerados e 79% acabam em aterros sanitários ou lixões e a na natureza (Galdeano *et al.*, 2022). A Figura 3.3, mostra as etapas básicas da economia linear.



Figura 3.3. Destino do resíduo plástico na economia linear (Adaptado: Galdeano *et al.*, 2022).

Na economia circular, o destino dos resíduos de embalagens plásticas, é o reuso. Em uma projeção para 2040, a produção de novas embalagens plástica poderá ser reduzida em 1,3 bilhão de toneladas/ano, reduzindo de forma drástica em 80% menos plásticos nos mares e oceanos, diminuindo em 25% a emissão de gases de efeito estufa e, por fim, diminuindo em 55% a disposição por plástico virgem (Galdeano *et al.*, 2022). (Figura 3.4).

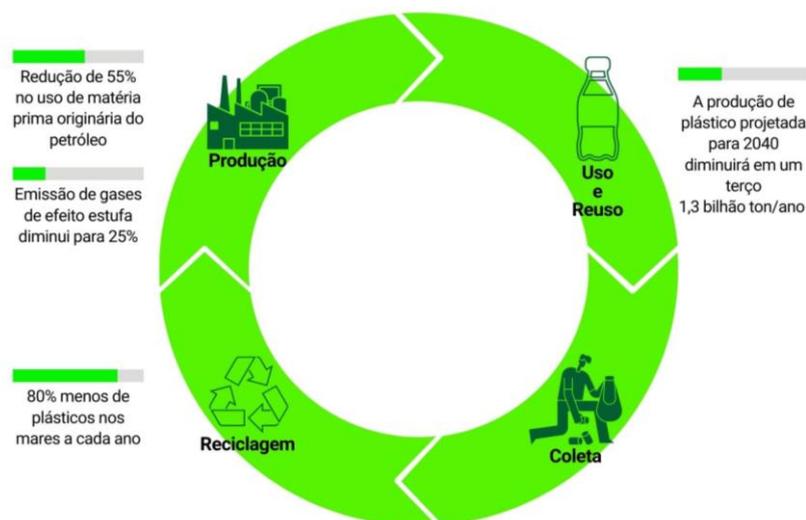


Figura 3.4. Fluxograma da economia circular (Adaptado: Galdeano *et al.*, 2022).

Dentre os resíduos plásticos mais gerados no mundo, destaca-se a garrafa PET. A cada minuto são comercializadas cerca de um milhão de unidades, sendo que 90% são descartadas em aterros sanitários ou no oceano (Sharifian & Asasian-Kolur, 2022).

Em uma pesquisa encomendada pelo jornal britânico “*The Guardian*” à empresa Euromonitor, mostrou que no ano de 2016, foram compradas 480 bilhões

de garrafas plásticas de água (PET) no mundo e que somente 7% (33,6 bilhões) destas, tiveram uma segunda vida como novas garrafas. O restante ou seguiram o destino para aterros ou lixões ou pararam nos mares e oceanos. Somente na China, um dos maiores consumidores de garrafas PET, utilizou-se 68,4 bilhões de garrafas em 2015, no ano seguinte houve um aumento considerável de 5,4 bilhões de garrafas totalizando 73,8 bilhões de garrafas (Laville *et al.*, 2017).

Cerca de 79% dos resíduos plásticos vão parar no meio ambiente ou em aterros sanitários após a sua vida útil, colaborando de forma negativa liberando para atmosfera e água através da lixiviação, compostos orgânicos voláteis (COV's) (Zhang *et al.*, 2022).

Para contribuir com a redução de impactos negativos ao meio ambiente e a sustentabilidade, além de evitar 100% de descarte do PET em aterros sanitários, algumas estratégias têm sido estudadas e postas em práticas, como a incineração, empilhamento simples e compostagem (Abdel-Shafy *et al.*, 2018) e reciclagem química ou a reciclagem mecânica que reduz em 75% os resíduos de PET produzindo *flakes* deste mesmo material e o restante depositados em aterros (Foolmaun e Ramjeewon *et al.*, 2013).

3.2. Poli (tereftalato de etileno)

O poli (tereftalato de etileno) ou PET é um polímero de cadeia longa pertencente à família dos poliésteres (Willey *et al.*, 1997). O ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG) são as matérias-primas derivadas do petróleo e utilizadas na síntese do PET (Sinha *et al.*, 2008).

A primeira síntese de uma fibra sintética partindo de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno foi feita em 1930 por Wallace H. Carothers, mas a baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica tornava a qualidade do produto muito abaixo do ideal (Romão *et al.*, 2009). Foi então que em 1941, os químicos britânicos John Rex Whinfield e James Tennant Dickson sintetizaram e patentearam o poli (tereftalato de etileno) PET pela primeira vez, cuja estrutura química está representada na Figura 3.5 (Bellis *et al.*, 2021).

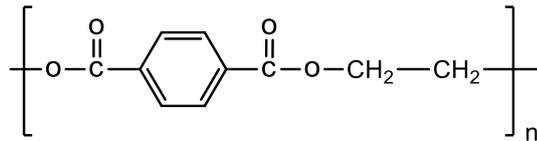


Figura 3.5. Estrutura química do PET (Fonte: Mano & Mendes, *et al.*, 1999).

No início dos anos 1950, começou a produção em larga escala dos polímeros sintéticos, tornando-os o material mais difundido do mundo (Laldinpui *et al.*, 2021). Atualmente o PET é um dos plásticos mais consumidos mundialmente, por ser um material leve, durável, com resistência química, agregado ao seu baixo valor de mercado (George & Kurian, *et al.*, 2014). Além de possuir alta temperatura de fusão cristalina (260 °C), com cadeias rígidas que conferem alta resistência mecânica, tenacidade e resistência à fadiga no intervalo de temperatura de ~150 a 175 °C, o polímero tem boa resistência química, hidrolítica e a solventes orgânicos, como indicado na Tabela 3.1 (Venkatachalam *et al.*, 2012).

Tabela 3.1. Resistência química do PET à solventes orgânicos (Adaptado: Simielli e Santos *et al.*, 2010).

Agente químico	Resistência do PET	
	23°C	60°C
Acetona	Ótima a regular	-
Ácido acético (10%)	Ótima	Ótima a regular
Benzeno	Ótima	-
Cetona	Regular	Pobre
Etilenoglicol	Ótima	Ótima a regular
Gasolina	Ótima	Ótima a regular
Metanol	Ótima	Ótima a regular
Óleo de usinagem	Ótima	Ótima

O polímero PET é amplamente utilizado para fabricar fibras de alta resistência, embalagens, filmes fotográficos e fibras têxteis (Ghaemy & Mossaddegh, *et al.*, 2005). Sua produção se diferencia em diferentes graus, ou *grades*, dependendo da aplicação final do polímero (Raul *et al.*, 2003). O método de medida utilizado para diferenciar a classe de PET e estimar a massa molar é a viscosidade intrínseca, geralmente é apresentada em dL.g⁻¹ (D. Schwantes *et al.*, 2006). Na

Tabela 3.2 está relacionado o tipo de PET e sua viscosidade intrínseca de acordo com sua disposição final para uso.

Tabela 3.2. Viscosidade intrínseca do PET comercial (Batista *et al.*, 2001; Raul *et al.*, 2003).

Aplicações	Viscosidade Intrínseca (dL.g ⁻¹)
Fibras têxteis e filmes	0,57 – 0,65
Filme orientado biaxialmente	0,60 – 0,70
Garrafa de água	0,70 – 0,78
Folha para termoformação	0,70 – 1,00
Garrafa de bebida carbonatada	0,78 – 0,85
Bandejas	0,85 – 0,95
Reforço de pneus e plásticos de engenharia	0,95 – 1,05

3.2.1. Síntese do PET

O processo de síntese do PET inicia-se com a etapa de pré-polimerização para a formação do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxieta), BHET, obtido por duas diferentes vias: (a) esterificação direta, utilizando ácido tereftálico (TPA) e (b) transesterificação, utilizando tereftalato de dimetila (DMT), seguido pelo processo de policondensação levando ao crescimento da cadeia. Derivados do petróleo, o ácido tereftalato puro (TPA) e etilenoglicol (EG) reagem entre si em condições reacionais de 240-280°C e 2-3 kPa, formando o BHET. A esterificação direta (Figura 3.6) dispensa o uso de catalisador e é uma reação heterogênea (OLabisi O. *et al.*, 1997; Romão *et al.*, 2009).

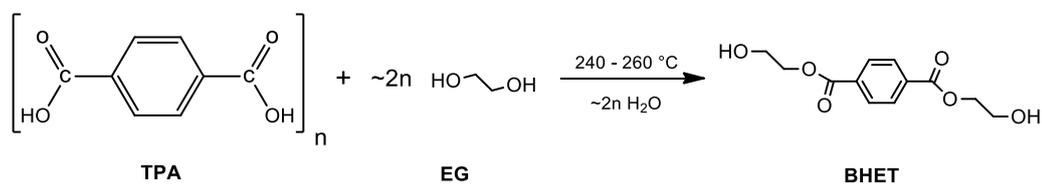


Figura 3.6. Esquema simplificado da síntese do BHET por processo de esterificação direta (Adaptado de Romão *et al.*, 2009).

O processo de transesterificação também é uma das possibilidades de obtenção do oligômero BHET, consiste na reação com tereftalato de dimetila (DMT)

e etileno glicol a temperatura de 170 a 210 °C e pressão de 100 kPa (Ravindranath, K. *et al.*, 1986), como apresentado na Figura 3.7.

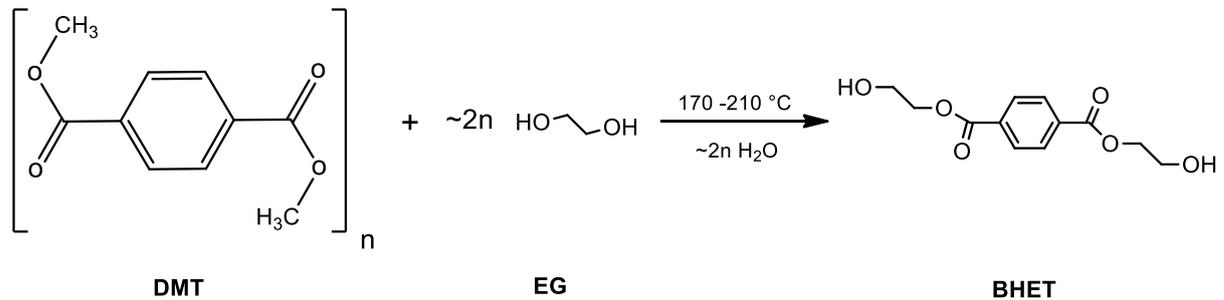


Figura 3.7. Esquema simplificado da síntese do BHET por processo de transesterificação (Adaptado de Romão *et al.*, 2009).

A etapa de policondensação ocorre após a reação de pré-polimerização (Figura 3.8), onde o aquecimento é gradualmente elevado a 280-290 °C e sob pressão de 50 a 100 kPa elevando o grau de polimerização para 100 (Ravindranath, K. *et al.* 1986). A formação de regiões cristalinas ocorre e o PET produzido nesta etapa é aplicado onde não se requer elevadas propriedades mecânicas (Awaja *et al.*, 2005).

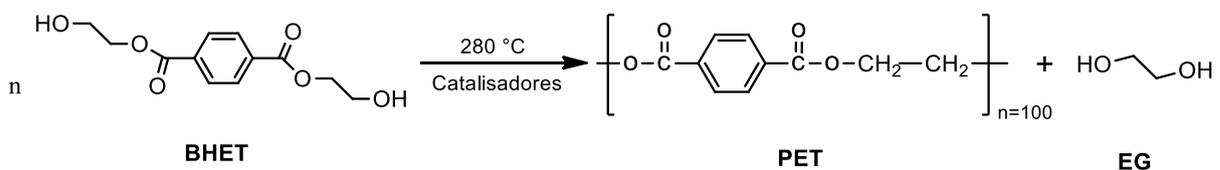


Figura 3.8. Esquema simplificado da policondensação do BHET (Adaptado de Romão *et al.*, 2009).

Para elevar o grau de polimerização (GP) e a massa molar (MW) do PET, uma etapa de polimerização no estado sólido é executado. A condição de reação é realizada entre 200-240 °C, entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), pressão de 100 kPa por até 5-25 horas (Awaja *et al.*, 2005). Nesta etapa é possível produzir PET com massa molar superior a 30.000 g.mol⁻¹ e com grau de polimerização de 150, aumentando o grau de cristalinidade do PET em um curto tempo (Paoli *et al.*, 2009).

3.2.2. Aplicações do PET

O PET é atualmente um dos materiais poliméricos mais utilizado no mundo todo, ficando atrás do polietileno (PE) e polipropileno (PP). É a principal matéria prima de inúmeros produtos, como as embalagens alimentícias, fibras na indústria têxtil e em garrafas de refrigerantes e água entre outras infinitudes de aplicações (de Vos *et al.*, 2021). Essa grande utilização do PET se dá ao fato de suas boas propriedades físicas e mecânicas, como baixa permeabilidade à umidade e a gás e alta resistência a temperatura (Awaja *et al.*, 2005; Venkatachalam *et al.*, 2012; Geueke *et al.*, 2018).

Segundo Romão *et al.*, (2009), as maiores áreas de aplicação do PET, são: fibras têxteis (67%), embalagens produzidas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%), e polímeros de engenharia (4%) (Figura 3.9).

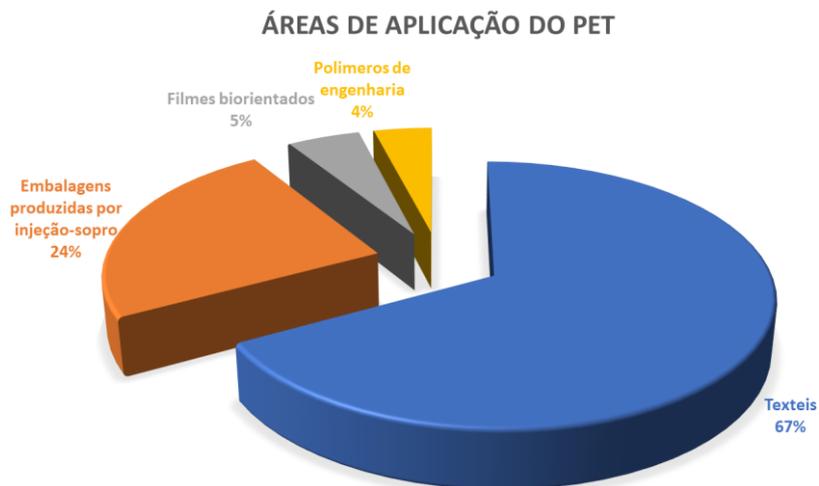


Figura 3.9. Áreas de aplicações do PET em meados de 2009 (Fonte: Romão *et al.*, 2009).

Inúmeros produtos que tem na sua composição PET podem ser listados, como vestuário, cortinas, estofados, fios, filamentos de cordas de pneus, fibras industriais e tecidos para filtração industrial etc. Além de ser usado para a moldagem por sopro de garrafas de refrigerante, cervejas e destilados (Venkatachalam *et al.*, 2012, Doan *et al.*, 2020, Jiang *et al.*, 2022). Mundialmente a produção mundial do PET já ultrapassou a casa dos 70 milhões de toneladas por ano, sendo que 46,2 milhões de toneladas são destinadas à indústria de fibras sintéticas e 21 milhões de toneladas é demandada para fabricação de garrafas e embalagens alimentícias, os

2,8 milhões de toneladas restantes são destinadas a demais áreas (Pudack *et al.*, 2020).

3.3. Reciclagem do PET

No Brasil segundo dados fornecidos pelo 11º Censo da Reciclagem no Brasil, a reciclagem de embalagens PET pelo método mecânico chegou na margem de 55% somente em 2019, um volume superior a 2018 que registrou 43% da reciclagem total do PET (ABIPET, 2020). Com isso, tornando favorável aplicação destes resíduos PET reciclados em diversos setores industriais, colaborando com o meio ambiente reduzindo os impactos causados pelo excesso de resíduos plásticos, e contribuindo com a crescente demanda de matérias primas para atender a necessidade da população (Melo *et al.*, 2020).

As principais aplicações do PET reciclado no país são: pré-formas ou garrafas (23%), têxteis (22%), laminados e termoformados (17%), químico (15%), outros (13%), fitas de arquear (10%) como mostra a Figura 3.10 (ABIPET,2020).

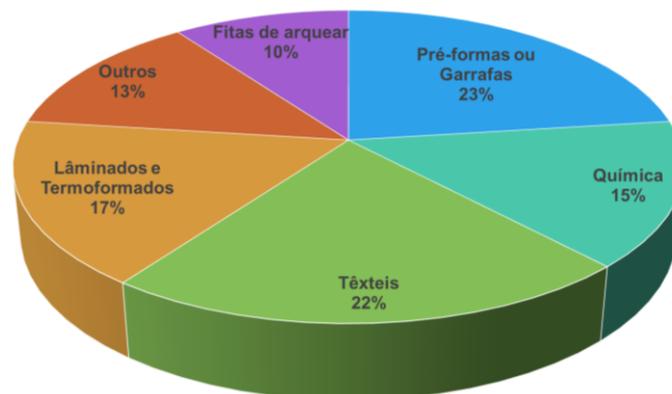


Figura 3.10. Aplicação do PET reciclado no Brasil (Adaptado ABIPET, 2020).

O elevado e rápido consumo do plástico PET, tem resultado em uma quantidade exorbitante de resíduos em aterros sanitários sem nenhuma maneira adequada para gerenciar esta ameaça ambiental (Cosnita *et al.*, 2017). Portanto, para colaborar e ajudar a combater a poluição de micro/macro plástico no meio ambiente, existe uma rota mais limpa e econômica, por meio de reações químicas tornando-se uma alternativa viável, chamada de reciclagem química (Liguori *et al.*, 2021). A reciclagem química é o método mais vantajoso quando se trata em reduzir

a quantidade de resíduos PET descartados em aterros e a ascensão de gases tóxicos liberados durante a incineração de resíduos PET (Jeya *et al.*, 2022).

Dentre as categorias de reciclagem citadas no item anterior, a mais promissora devido à baixa volatilidade do EG, condições de reações amenas e com possibilidade de repolimerizar o BHET em PET novamente é a reciclagem terciária (reciclagem química) (Chiao *et al.*, 2023), que tem recebido uma maior atenção da sociedade sustentável (Jiang *et al.*, 2022). A reciclagem química é dividida em diferentes métodos de despolimerização: (i) glicólise, (ii) metanólise, (iii) hidrólise e, (iv) outros processos como aminólise ou amonólise, onde são obtidos diferentes produtos de alto valor agregado ou monômeros (Paszun & Szychaj, 1997; Karayannidis & Achilias, 2007).

(i) Glicólise: também conhecido como processo de despolimerização por transesterificação entre PET e um diol, habitualmente utilizado o etilenoglicol (EG) em excesso, e assim obtendo o BHET (López-Fonseca *et al.*, 2010). A despolimerização do PET pós-consumo por glicólise tem a finalidade de obtenção do BHET (Figura 3.11), que é utilizado como substrato para a polimerização do PET repolimerizado (Jankauskaitė *et al.*, 2008). As condições reacionais são variadas, entre as mais utilizadas estão as reações utilizando atmosfera de nitrogênio a 198°C utilizando acetato de metal como catalisador (Ghaemy *et al.*, 2005; Chanda *et al.*, 2021) ou em pressão atmosférica com temperaturas variando de 185-196°C e líquidos iônicos como catalisador (Wang *et al.*, 2021).

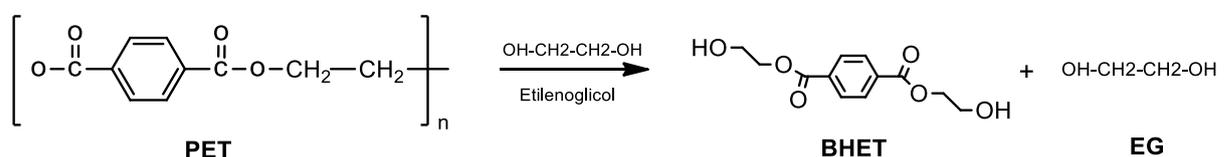


Figura 3.11. Reação de despolimerização do PET pelo método de glicólise.

(ii) Metanólise: método reacional utilizado para obter tereftalato de dimetila como produto separado por precipitação, o processo de reação ocorre sob altas pressões que variam de 2-4 MPa e elevadas temperaturas 180-280 °C, com uso de catalisadores como: acetato de zinco, acetato de magnésio, acetato

de cobalto, dióxido de chumbo, fosfato de cálcio, hidróxidos de alcalinos terrosos e silicato de sódio (Gonçalves *et al.*, 2005). A Figura 3.12, mostra o esquema simplificado do processo de metanólise.

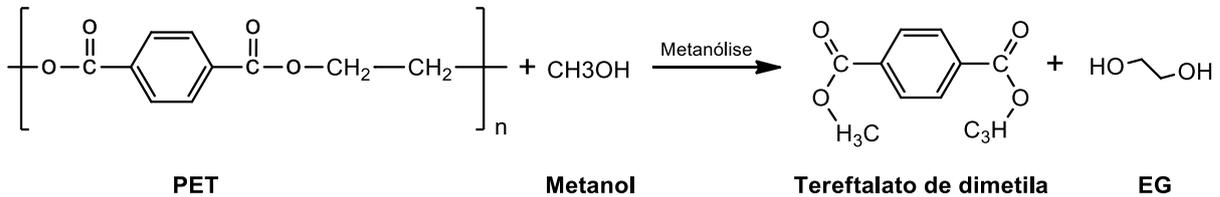


Figura 3.12. Reação de despolimerização do PET pelo método de metanólise.

(iii) Hidrólise: método tradicional de reciclagem química para despolimerizar o PET pós-consumo. Geralmente esta reação de hidrólise ocorre em elevadas temperaturas (240-260°C) e pressões (300-500kPa) e com catálise ácida ou básica. A Figura 3.13 mostra a reação de despolimerização do PET produzindo TPA e EG (Fonseca *et al.*, 2014).

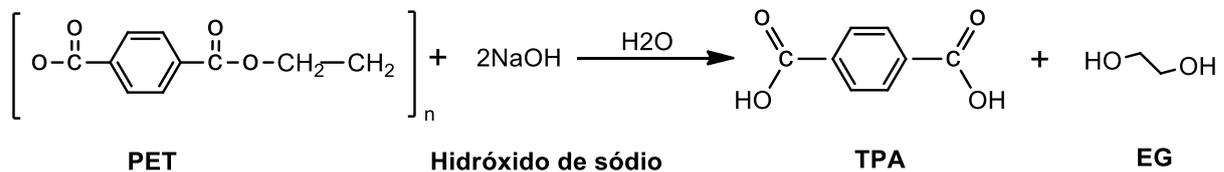


Figura 3.13. Reação de despolimerização do PET pelo método de hidrólise.

3.4. Catalisadores para glicólise

Na reação de glicólise do PET é utilizado etileno glicol (EG) em excesso e a reação é conduzida sob pressão atmosférica a 196°C. A reação de glicólise não catalisada é uma reação lenta, ineficiente e resulta em grades quantidades de oligômeros de BHET (Lima *et al.*, 2017). Para tornar esta reação atraente tecnológica e industrialmente uma grande variedade de catalisadores vem sendo estudados para reduzir o tempo na despolimerização do PET pós-consumo e aumentar o rendimento em BHET. No Quadro 3.2 é listado alguns dos principais catalisadores que já foram estudados para a reação de glicólise do PET, acompanhado do rendimento em BHET e condições reacionais.

Quadro 3.2. Alguns catalisadores descritos na literatura usados para a despolimerização do PET pós-consumo e PET virgem.

Catalisador	Rendimento em BHET (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (min)	Razão EG/PET	Razão Cat/PET. (m/m)	Referências
Mn ₃ O ₄ /p-spMgAl ₈₀₀	95	190	180	Variações 55 até 3 (m/m)	Não informado	Zhang <i>et al.</i> , (2022)
Bamboo leaf ash (BLA)	83	190	210	5-1 (m/m)	0,2	Laldinpui <i>et al.</i> , (2021)
Óxidos puros (ZnO, Co ₃ O ₄ e Mn ₃ O ₄)	63 - 74	Variadas temp. (230 - 300)	Variados tempos (30 - 80)	Variadas razões	Variadas razões (0 - 2,0)	Imran <i>et al.</i> , (2013)
Uréia	74,6	160	50	Não informado	0,1	Wang <i>et al.</i> , (2012)
Zn(OAc) ₂	85,6 – 78,0	196	180	5 (m/m)	0,01	Xi <i>et al.</i> , (2005) Chen <i>et al.</i> , (2012)
Carbonato de Sódio	80	165 -196	0 - 600	Não informado	0,01	López-Fonseca <i>et al.</i> , (2011)
Óxido de zinco em nanopartículas de sílica	~85	300	80	11 (mol/mol)	0,01	Imran <i>et al.</i> , (2011)
Óxido de magnésio em nanopartículas de sílica	>90					
Catalisadores alcalinos NaOH, Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃	Não informado	60 - 140	60 - 120	Não informado	Não informado	Choi <i>et al.</i> , (2007)
Zn(OAc) ₂	61,1	200	150	2,77 (mol/mol)	0,003	Troev <i>et al.</i> , (2003)
Fosfato de titânio (IV)	67,7					

Em 1989 os primeiros catalisadores a serem utilizados para glicólise do PET foram os acetatos metálicos, como por exemplo o acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) (Xin *et al.*, 2021). Os acetatos metálicos são os mais comuns utilizados como catalisador na despolimerização do PET pelo seu baixo custo e condições catalíticas (Carné Sánchez, *et al.*, 2011). Entretanto, estes catalisadores produzem um BHET com baixa estabilidade térmica ($\sim 80^\circ\text{C}$) e com coloração amarelada e os resíduos de acetatos metálicos são tóxicos, conseqüentemente aumentando os riscos ambientais devido a toxicidade dos metais (Zhang *et al.*, 2021).

Entre os catalisadores mais estudados encontram-se os materiais a base de titânio como por exemplo o Tris(glicolato) de titânio (Wang *et al.*, 2015), com suas propriedades únicas, diferentes de outros materiais, com uma estabilidade maior, maiores seletividade e atividade catalítica, visto que as reações ocorrem em modo geral em escala molecular ou atômica (Imran *et al.*, 2011). Dentro deste contexto, o estudo será utilizado como catalisador o Nanotubo de Titanato (TNT) com potencial de aplicação para catálise, que está associado ao seu baixo custo, obtenção de estabilidade física e química, morfologia tubular uniforme, com área específica entre 100 e 478 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e com volume de poro acima de 1,25 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, sintetizados a partir de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) (El Ruby *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2014). E com características únicas que auxilia na despolimerização do PET, um exemplo de característica encontrada no TNT é a reatividade química, sítios ativos e alta área superficial (Henrique C. *et al.*, n.d.; Ferreira *et al.*, 1860; Ai *et al.*, 2014).

A primeira síntese para obter os nanotubos de titanatos (TNT) foi feita por Kasuga, T *et al.*, (1997) a partir de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), elaborado por intermédio do método hidrotérmico, oportunizando a modificação morfológica e estrutural do TiO_2 . O meio de síntese consiste em uma suspensão aquosa de nanopartículas de TiO_2 reagindo com uma solução concentrada de 10 mol. L^{-1} de NaOH a 130 – 140 $^\circ\text{C}$ por 72 horas. Posteriormente as etapas de lavagem com água destilada e secagem em uma estufa a temperatura de $\sim 85^\circ\text{C}$, surge um sólido branco com fórmula estrutural $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, nanotubos de titanatos.

Um estudo realizado por Lima *et al.*, (2019), encontrou um resultado de 67% de rendimento de BHET na despolimerização do PET pós-consumo por glicólise utilizando TNT como catalisador por um tempo de 2 horas de reação. Ao aumentar o tempo de reação para 4 horas, o rendimento chegou a 78%.

Em um estudo realizado por Cano *et al.*, (2020) mostrou a utilização de líquidos iônicos revestidos com nanopartículas de ferro como agente de catálise, com a finalidade de recuperar e reutilizar o catalisador em uma nova reação de despolimerização de PET pelo método de glicólise. O mesmo estudo mostrou rendimentos de 36-84% de rendimento e variando consideravelmente a conversão de 66-98% em doze ciclos.

Zhu *et al.*, (2012) testou óxidos sulfatados com óxido de zinco e óxido de titânio ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO-TiO}_2$), mostrou atividade catalítica de 100% de conversão de PET e 72% de rendimento após 3 horas a 180°C sob pressão atmosférica, reutilizando o catalisador apenas em quatro ciclos.

3.5. Etilenoglicol

O etilenoglicol (EG) foi descoberto através da saponificação do diacetato de etilenoglicol com hidróxido de potássio em 1859 pelo químico francês Charles Adolphe Wurtz (Forkner *et al.*, 2004). Se tornando um produto revolucionário nas indústrias de refrigerantes e na produção de artefatos explosivos durante a Primeira Guerra Mundial (Yue *et al.*, 2012). Sendo sintetizado atualmente a partir de um intermediário químico retirado do petróleo bruto conhecido como óxido de eteno (Martins *et al.*, 2005) com características de um líquido incolor, higroscópico, levemente viscoso, com odor e sabor adocicado.

O etilenoglicol tem uma vasta gama de aplicações comerciais e industriais, como por exemplo, anticongelante da água de radiadores de automóveis, plastificante, solventes e muito usado como matéria prima para produção de fibras de poliéster e resina de poli (tereftalato de etileno) (PET) (Sun *et al.*, 2022). Na Tabela 3.3 é listado as propriedades físicas do etilenoglicol (Yue *et al.*, 2012).

Tabela 3.3. Propriedades físicas do etilenoglicol (Adaptado de Yue *et al.*, 2012).

Temperatura de ignição automática	427,0 °C
Ponto de ebulição a 101,3 kPa	197,6 °C
Temperatura crítica	446,9 °C
Volume específico crítico	19,1 x 10 ⁻² L g ⁻¹ mol
Densidade a 20 °C	1.113,5 x 10 ⁻⁹ g m ⁻³
Calor de combustão em 25 °C	-1.053,0 kJ g ⁻¹ mol
Calor de vaporização a 1 atm	53,2 kJ g ⁻¹ mol
Peso molecular	62,1 g mol ⁻¹
Ponto de congelamento normal	-13,0 °C
Início da decomposição inicial	240,0 °C
Solubilidade em água em 20 °C	100% em peso
Solubilidade da água em etilenoglicol em 20 °C	100% em peso
Tensão superficial a 25 °C	48,0 x 10 ⁻³ N m ⁻¹
Viscosidade a 20 °C	19,8 x 10 ⁻³ Pa s

Para cada reação de despolimerização do PET pós-consumo gasta-se em média R\$5,65. A recuperação média do EG é de 70%, a partir da segunda reação será gasto R\$1,70 a mais de etilenoglicol para reposição, somando as doze reações de recuperação e reutilização do EG é gasto R\$17,00. Ao final, é possível chegar à uma economia de 75% que corresponde a R\$50,80. Levando isso para uma escala industrial podemos concluir que o processo realizando a recuperação e reutilização do EG pode gerar uma economia atraente e colaborando com a economia circular.

Para colaborar na conservação ambiental e reduzir custos no processo de despolimerização, reciclar o EG residual se tornou fundamental após a despolimerização do PET através da glicólise (Wang *et al.*, 2015).

Laldinpui *et al.*, (2021) realizou um estudo de despolimerização do PET pelo método de glicólise utilizando biomassa como catalisador e em uma das etapas é feita a separação das fases líquidas (água/EG) sob vácuo a 60°C e destilado a 120°C sob pressão reduzida e dando seguimento nas reações seguintes. O trabalho resultou em quatro reações de reutilização do EG com rendimento de 83%.

3.6. Água

A água é uma substância essencial para a sobrevivência humana e seres vivos. Sua fórmula química é constituída por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio (H₂O), é considerado como um solvente universal, com capacidade de dissolver diversos materiais, exemplo bastante comum é a propriedade em dissolver moléculas fundamentais para o funcionamento ideal do corpo humano (Batista *et al.*, 2013). A tabela 3.4 é listado algumas das propriedades físicas mais importante da água.

Tabela 3.4. Propriedades físicas da água.

Densidade a 25°C	997 Kg/m ³
Ponto de ebulição	100°C
Ponto de fusão	0°C
Ponto triplo	0,01°C
Massa molar	18,01528 g/mol
Calor específico	1 cal/g.°C

Além de ser muito consumida como fonte de vida, ela também tem um papel fundamental na indústria, sendo um dos setores que mais consome água. Estratégias mais eficientes vem sendo utilizadas para utilizar esta substância mais racionalmente e sustentável sem comprometer a qualidade do produto que foi produzido durante o processo (André *et al.*, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado utilizando a infraestrutura dos seguintes laboratórios: Laboratório de Química Industrial (LQI), Laboratório de Preparação (localizado no almoxarifado), Laboratório de Organometálicos Resinas (LOR), Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e Laboratório de Espectroscopia da Escola Politécnica/PUCRS, Laboratório de Análise de Medicamentos e Insumos (LAMI) da Escola de Ciências da Saúde e da Vida/PUCRS e os laboratórios multiusuários: Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) e Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da PUCRS.

4.1. Materiais

No Quadro 4.1 está discriminado os reagentes e matérias primas utilizados para a síntese dos nanotubos de titanato e para as reações de despolimerização.

Quadro 4.1. Relação dos reagentes e materias primas usadas no estudo de despolimerização do PET pós-consumo.

Reagentes/ Matérias Primas	Marca	Pureza (%)	Observações
Dióxido de Titânio	JB Química	98	98% em fase anatase
Hidróxido de Sódio	Vetec	99	-
Etilenoglicol	Synth	99	-
Água Destilada			
PET Pós-Consumo	-	-	<i>Flakes</i> transparentes e coloridos adquirido comercialmente da empresa SR Reciclagem (tamanhos entre 0,5 – 1,0 cm advindos de garrafas de bebidas carbonatadas, incluindo partes do fundo e o bucal, exceção das tampas e rótulos)

Para as reações de despolimerização do PET por glicólise, foram utilizados *flakes* com tamanhos aproximadas de 0,5 – 1,0 cm de PET pós-consumo. Os *flakes* de PET pós-consumo (Figura 4.1) foram adquiridos comercialmente da empresa SR RECICLAGEM DE PLÁSTICOS LTDA e foram utilizados conforme recebido. A utilização deste PET pós-consumo foi com o intuito de investigar as reações de despolimerização de PET utilizando a matéria prima real obtida do setor de reciclagem, oriundas de processamento mecânico passando somente pela separação das tampas, rótulos, lavagem e distinção de coloração.

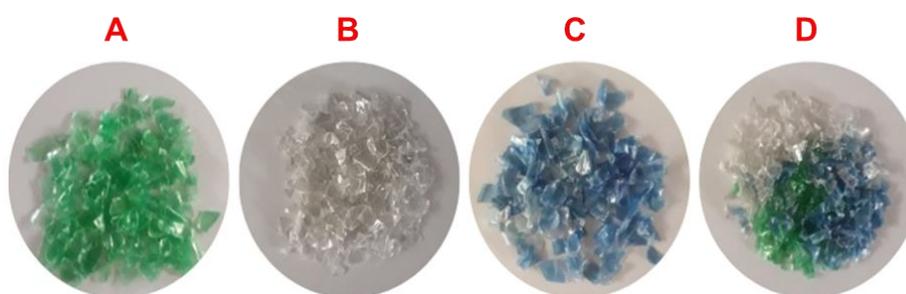


Figura 4.1. Imagem digital dos *flakes* de PET pós-consumo separados por cores a) verde b) cristal c) azul d) mistura.

4.2. Síntese do Nanotubos de Titanato (TNT)

Os nanotubos de titanato (TNT) foram obtidos por método hidrotérmico descrito na literatura (Monteiro *et al.*, 2016). Em uma síntese típica, 1,5 g de TiO_2 foram adicionados a 120 mL de solução de NaOH 10 M à temperatura ambiente e mantido sob agitação magnética por 60 min. Após, a suspensão foi transferida para um reator autoclave e mantida à 135 °C por 72 horas. O sólido branco formado ao final foi filtrado por pressão reduzida e lavado com água destilada até o pH da água de lavagem chegar a 7. Por fim, o sólido foi seco em uma estufa a 85 °C por 24 horas. A Figura 4.2 apresenta as principais etapas da síntese dos nanotubos de titanato.

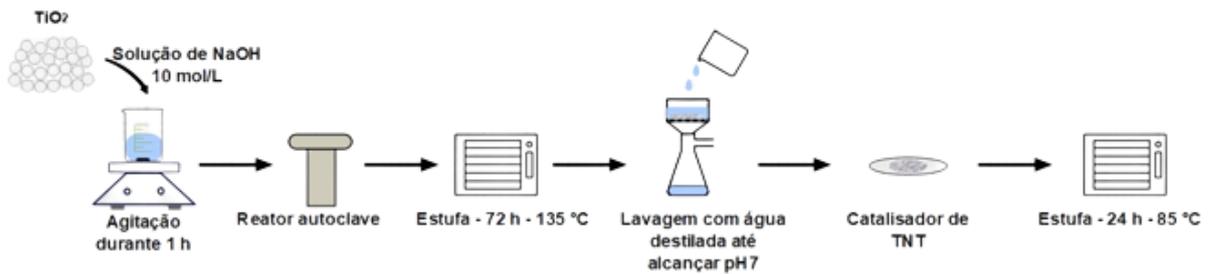


Figura 4.2. Procedimento de síntese do TNT (Fonte: Adaptado de Lima, *et al.*, 2017.).

4.3. Despolimerização do PET pós-consumo

A despolimerização de PET pós-consumo com diferentes cores (cristal, verde e azul) foi realizada segundo procedimento descrito na literatura (Lima *et al.*, 2017). O sistema reacional usado na reação de despolimerização foi constituído de um balão de três bocas de 500 mL de fundo redondo, manta de aquecimento e agitação magnética, termopar e condensador de refluxo, conforme apresentado na Figura 4.3.

As reações de despolimerização foram realizadas utilizando 15 g de resíduos PET pós-consumo, 60 mL de etilenoglicol (razão mássica EG:PET = 4:1) e 0,05 g de catalisador TNT (razão mássica PET/catalisador= 300:1) a 196 °C em 3 horas de reação. Estes parâmetros reacionais foram escolhidos a partir de estudo prévio feito anteriormente pelo grupo de pesquisa (Lima *et al.*, 2017). Inicialmente foram feitas reações com PET pós-consumo verde, azul e cristal separadamente, em seguida, foi realizada uma reação com mistura dos três PET em quantidades iguais.



Figura 4.3. Imagem digital do sistema utilizado nas reações de glicólise de PET pós-consumo com diferentes cores.

Ao final da reação de despolimerização, o meio reacional foi filtrado a quente e sob pressão reduzida para a separação do BHET dos oligômeros que por ventura são formados (subproduto contendo o catalisador TNT). Esta filtração foi realizada com água destilada previamente aquecida à 90°C, um filtro de papel de 115 mm em funil de Buchner previamente aquecido em uma estufa à 100°C e conectado à um kitasato, auxiliado por uma bomba de vácuo para auxiliar na separação do BHET, EG e água (filtrado) do subproduto oligômero e TNT (retido no filtro). Na Figura 4.4 é possível visualizar o esquema simplificado de como ocorre a filtragem a quente do meio reacional.

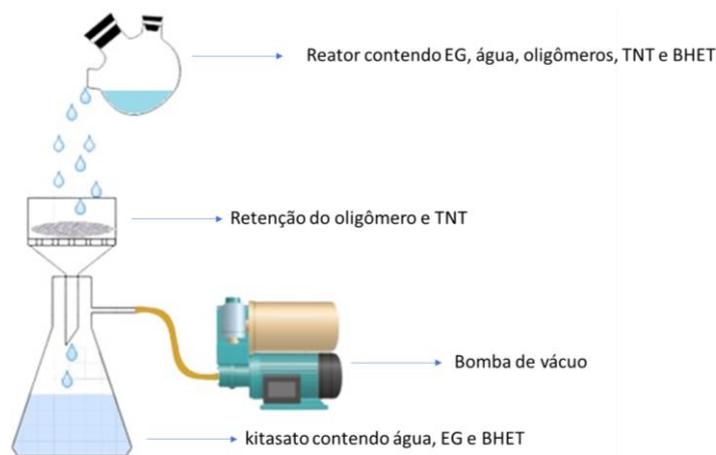


Figura 4.4. Esquema simplificado de filtragem a quente e sob pressão reduzida.

O filtrado foi armazenado em um refrigerador por 72 horas a 6-10°C, para a formação de cristais do BHET. A separação do BHET da parte líquida, foi utilizado um funil sintetizado G4 sob pressão reduzida e o produto retido no papel filtro foi seco em estufa a 60°C por 24 horas.

Para avaliar a eficiência do catalisador TNT nas despolimerizações de PET pós-consumo foram avaliados os parâmetros de conversão do PET e rendimento em BHET, conforme indicado pela literatura (Wang *et al.*, 2021; Deng *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022).

A conversão (C, %) do PET na reação de glicólise foi determinada de acordo com a equação 4.1

$$C = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Onde, o m_i representa a massa inicial de PET (g) e m_f é a massa final de PET (g) que não foi despolimerizado na reação.

O rendimento em BHET (X, %) foi determinada de acordo com a equação 4.2.

$$x = \frac{W_{BHET,f}/MW_{BHET}}{W_{PET,i}/MW_{PET}} \times 100 \quad 4.2$$

Onde, $W_{BHET,f}$ é a quantidade de BHET ao final do processo (g), MW_{BHET} é a massa molar do BHET (254 g.mol^{-1}), $W_{PET,i}$ é a quantidade de PET inicial (g) adicionado ao reator, MW_{PET} é a massa molar do mero do PET (192 g.mol^{-1}).

4.4. Reutilização de catalisador, etilenoglicol e água

Um dos aspectos principais deste estudo é a recuperação e reutilização de matéria-prima, como o etilenoglicol e insumos como o catalisador TNT e a água, que é usada na separação do produto BHET dos demais subprodutos. Os itens a seguir descrevem como foi realizado o estudo da reutilização destes componentes.

4.4.1. Reutilização do catalisador TNT

O estudo de reuso do catalisador TNT foi realizado a partir de uma reação de despolimerização do PET pós-consumo, nas mesmas condições descritas no item 4.3. Ao final da reação o subproduto (mistura de oligômeros e TNT), que ficou retido na filtragem a quente, foi seco a 60°C por 24 horas em estufa. Após a secagem do subproduto, este foi retirado do filtro, e em seguida, pesado. A partir desta massa, calculou-se a quantidade de PET pós-consumo necessária para a reposição (considerando a massa de 15 g de PET e respeitando-se a razão mássica de EG:PET de 4:1) e iniciada uma nova reação, sem adição de catalisador. Como o catalisador ficou retido na filtragem junto com o subproduto, foi adicionado novamente ao sistema

Este procedimento foi realizado doze (12) vezes consecutivas, sendo que 11 vezes foram reações de reuso do catalisador.

4.4.2. Recuperação e reutilização do Etilenoglicol e Água

O estudo de recuperação e reutilização do etilenoglicol (Jehanno *et al.*, 2018) e água foi realizado a partir de uma reação de despolimerização do PET pós-consumo, nas mesmas condições descritas no item 4.3. Ao final da separação dos cristais de BHET por filtração, o filtrado obtido continha uma mistura de EG e água. Os componentes desta mistura líquida foram separados utilizando um equipamento rotaevaporador, onde devido a diferença nos pontos de ebulição da água (100°C), EG (196°C) pode-se fazer uma separação segura. Em seguida, para retirar a quantidade de água remanescente do EG foi realizada uma destilação fracionada. Por último, o teor de água no EG recuperado foi medido pelo método Karl Fischer. Para a recuperação e reutilização do EG foram realizadas doze (12) reações de reusos, enquanto para a recuperação e reutilização da água foram realizados seis (6) reações de reusos, sem contar a reação inicial, onde a matéria prima e insumos eram novos. O número de reações de recuperação e reutilização da água, foi determinada pela quantidade de água reservada para as reações (1000mL) e sem reposição de água, após cada ciclo. Ao final da sexta reação a quantidade de água necessária para uma nova reação foi insuficiente determinando que 1000mL de água é possível realizar seis reações de despolimerização do PET pós-consumo.

Após a determinação do volume de EG recuperado, o mesmo era completado com uma quantidade de EG novo, devido a perdas durante o processo de filtragem e recuperação para início de uma nova reação. As recuperações e reusos tanto do EG como da água, tornam o processo de reciclagem química do PET pós-consumo mais ecológico e menos oneroso (Laldinpuii *et al.*, 2021).

Além da determinação do teor de água no EG recuperado, o mesmo também foi analisado por técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H) e Carbono (RMN-¹³C), para avaliar alguma possível degradação e/ou algum contaminante presente no reagente que pudesse prejudicar a reação de glicólise subsequente ou desativar o catalisador. Da mesma forma, para a água recuperada foi avaliado o pH e a condutividade após cada recuperação.

A Figura 4.5, mostra o fluxograma simplificado com as reações e caracterizações feitas durante o processo de reuso do catalisador TNT e recuperação e reutilização da água e EG nas reações de despolimerização do PET pós-consumo.

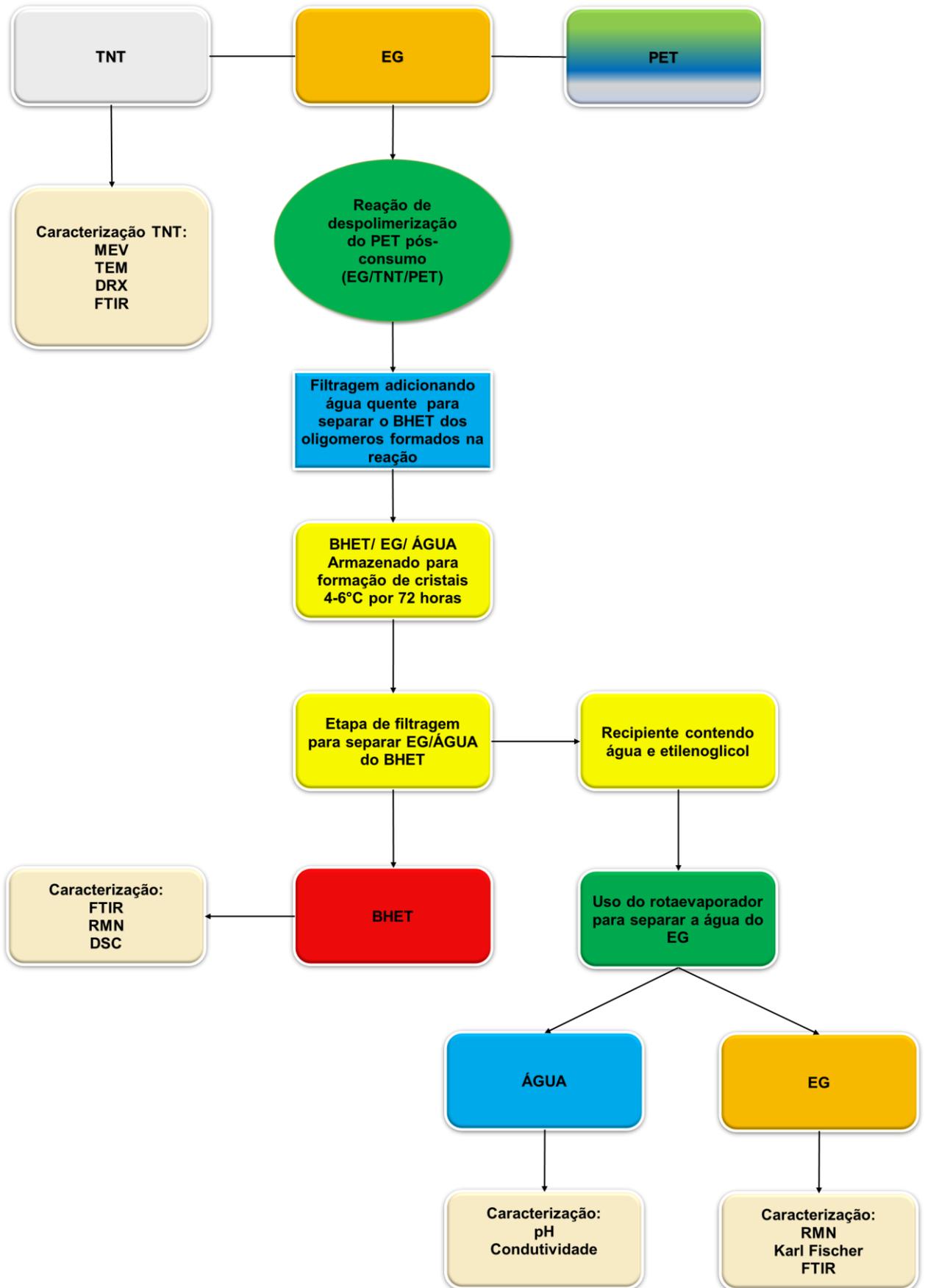


Figura 4.5. Fluxograma simplificado da reação de despolimerização do PET pós-consumo e caracterizações.

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – MEV-FEG

Esta técnica foi utilizada para análise da morfologia dos nanotubos de titanato sintetizados. As imagens foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE), aplicando-se uma voltagem de 10 kV e spot 3.5. As amostras sólidas foram fixadas aos suportes metálicos (stubs) com uma fita dupla face de carbono e, após os stubs foram metalizados com uma fina camada de ouro.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

A técnica de TEM foi utilizada para avaliar as paredes internas do TNT e seu diâmetro. As microscopias foram obtidas através do equipamento FEI, modelo Tcnai G2 T20. A amostra de TNT foi suspensa em acetona com auxílio de um banho de ultrassom por 5 minutos e, logo após transferida para grid de cobre com filme de carbono.

4.5.3. Difração de Raio X - DRX

A caracterização da estrutura cristalina do TNT foi avaliada pela técnica de DRX. A análise foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD 7000 com a amostra de TNT na forma de pó, radiação $\text{CuK}\alpha$ operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2 de 5° a 70° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2,0 s.

4.5.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A avaliação da estrutura química do catalisador TNT e produto BHET foram analisados por FTIR em um equipamento Perkin Elmer Spectrum 100. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} com 12 scan e

resolução de (cm^{-1}) 4 e 12 varreduras utilizando o acessório de refletância atenuada total universal (UATR). As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A determinação da temperatura de fusão (T_m) do BHET em pó foi obtida pela técnica de DSC em um calorímetro, modelo Q2000 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 0 a 300°C , sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com porta amostra panelinha normal, sem replicar.

4.5.6. Ressonância Magnética Nuclear - RMN

A técnica de RMN de próton ($\text{RMN-}^1\text{H}$) e carbono ($\text{RMN-}^{13}\text{C}$) foi utilizada para confirmar a obtenção de BHET e avaliar possíveis alterações no EG recuperado e reutilizado. As análises foram realizadas em espectrofotômetro de Ressonância Magnética Nuclear, modelo 400 MHz Ascend da Bruker, equipado com sonda de líquidos tipo: PA BBO 400 S1 BBF-H-D-05 Z SP. As amostras foram dissolvidas em dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-d_6).

4.5.7. Titulador Karl Fischer

O teor de água no EG recuperado foi determinado pelo método Karl Fisher utilizando um titulador modelo KF 1000 i. Em uma análise típica, 1g de amostra foi dissolvida em um reagente preparado à base de iodo, dióxido de enxofre e metanol realizando uma análise por amostra.

4.5.8. Análise do potencial hidrogeniônico

Para medir o pH da água destilada usada na recuperação e reutilização da água, foi utilizado um pHmetro Digimed modelo DM20, calibrada com solução tampão pH-4,01 e pH-6,86. As medidas foram feitas para analisar a possível interferência nos rendimentos de BHET.

4.5.9. Análise de Condutividade

A condutividade elétrica da água destilada foi feita pelo equipamento Condutímetro Digimed-DM31, com solução padrão de calibração 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Método utilizado para verificar a capacidade elétrica da mistura contendo água/EG e água antes e após a separação das fases.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste estudo serão apresentados em três partes para uma melhor compreensão. Na primeira parte serão apresentados os resultados de caracterização do catalisador sintetizado; na segunda parte serão abordados os resultados obtidos das reações de despolimerização de PET pós-consumo utilizando *flakes* com diferentes cores e com a mistura de *flakes*; na terceira, e última parte, serão apresentados os resultados obtidos dos estudos individuais de reutilização do catalisador, etilenoglicol e água, bem como, do estudo onde os três componentes foram reutilizados na mesma reação de glicólise.

5.1. Caracterização do catalisador TNT

Para avaliar a formação das nanoestruturas de nanotubos de titanato pelo método hidrotérmico, foi utilizado a técnica de MEV-FEG. Na Figura 5.1 é mostrado as nanoestruturas, onde se verifica a formação de filamentos alongados, em formato tubular, aglomerados similares ao encontrado na literatura (Monteiro *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2017).

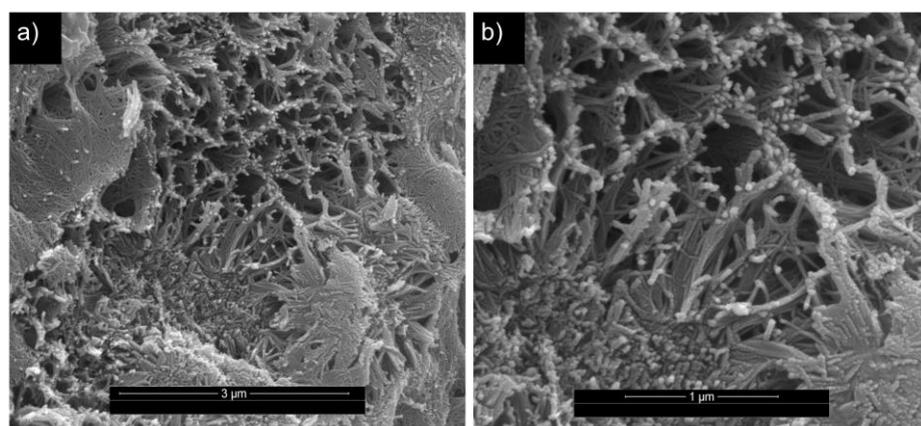


Figura 5.1. Imagens obtidas por MEV do TNT obtido pelo método hidrotérmico. a) Magnificação de 50k b) Magnificação de 100k.

Para verificar a formação de múltiplas camadas no TNT, a técnica de TEM foi utilizada. A Figura 5.2 mostra as imagens obtidas dos TNT sintetizados pelo método hidrotérmico.

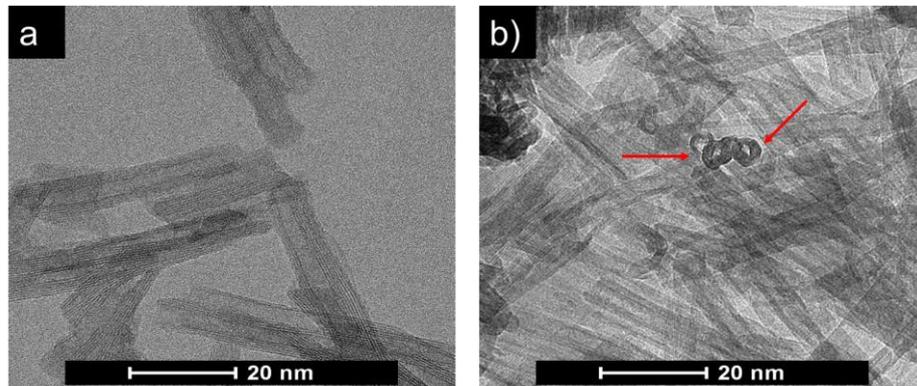


Figura 5.2. Imagens obtidas por TEM do TNT.

O TNT sintetizado apresenta estrutura de paredes múltiplas de aproximadamente $8,5 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ de diâmetro externo (Figura 5.2a). Na figura 5.2b pode-se observar o detalhe apontado pelas setas, indicando as pontas dos nanotubos com paredes lamelares multicamadas (três folhas) característico dos TNT sintetizados (Monteiro *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2022).

Para caracterizar a estrutura cristalina do TNT, a técnica de DRX foi usada. A Figura 5.3 apresenta o difratograma do TNT, onde identifica-se os picos em 2θ igual a 10° , 24° , 28° , 48° e 62° atribuídos a estrutura de titanatos. Os picos 28° e 62° , se referem à intercalação dos íons de sódio entre as paredes da nanoestrutura e a distância interlamelar da estrutura está localizado em 10° (Liu *et al.* 2013; Morgado *et al.*, 2009). Após o cálculo pela equação de Bragg o valor de $0,90 \text{ nm}$ foi encontrado, estando em acordo com a literatura (Lima *et al.*, 2017).

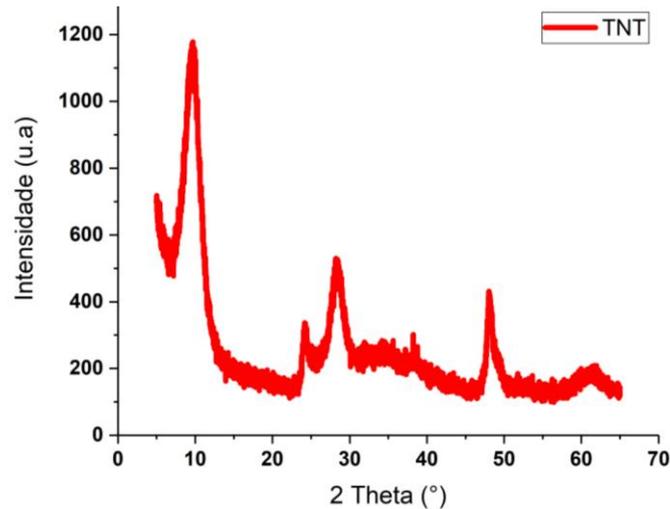


Figura 5.3. Difratograma do TNT sintetizado.

O espectro de infravermelho do TNT sintetizado é apresentado na Figura 5.4. As bandas características da estrutura estão localizadas em: 3400 cm^{-1} que se atribui a vibração dos grupos hidroxila resultante da ligação Ti-OH, em 1640 cm^{-1} referente a vibração da molécula de água (Mozia *et al.*, 2010; Martinez *et al.*, 2016), em 930 cm^{-1} referente a vibração da ligação Ti-O envolvendo átomos de oxigênio coordenados com íons sódio (Wang *et al.*, 2013).

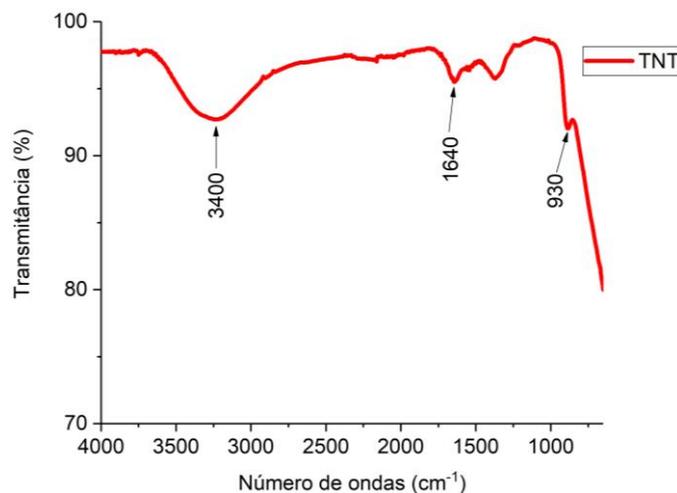


Figura 5.4. Espectro de FTIR do TNT obtido pelo método hidrotérmico .

A escolha do TNT como catalisador da reação de despolimerização pelo método de glicólise, deve-se a grande quantidade de sítios ativos presentes na estrutura. Os íons sódio (Na^+) ativam o nucleófilo (EG) para atacar o carbono do grupo carbonila da cadeia de PET, enquanto os átomos de titânio participam de uma

espécie bidentada via coordenação dos dois oxigênios do grupo éster do PET, facilitando o ataque do EG ao carbono do grupo carbonila do PET que é mais suscetível (Lima *et al.*, 2017).

5.1.1. Glicólise PET pós-consumo de diferentes cores

Os resultados apresentados na Tabela 5.1, foram obtidos a partir das reações de glicólise seguindo o procedimento descrito no item 4.3. A conversão do PET alcançou 100% em todas as reações, independente da coloração (azul, verde e cristal), inclusive na reação utilizando uma mistura de igual proporção dos três PET pós-consumo. O rendimento em BHET variou de 72 a 85%, estando de acordo com estudos anteriores de Lima *et al.* (2019); Deng *et al.* (2021); Li *et al.* (2022).

Tabela 5.1. Resultados de conversão do PET pós-consumo (C, (%)) e rendimento em BHET (X, %) obtidos das glicólises de PET pós-consumo coloridos.

PET pós-consumo	C (%)	X (%)
VERDE	100	80
AZUL	100	74
CRISTAL	100	85
MISTURA	100	72

*Condições reacionais: T = 196 °C; t = 3 h; EG:PET = 4:1; PET:TNT = 300:1

As evidências da obtenção de BHET como produto principal das glicólises dos PET pós-consumo foram observadas nos espectros de FTIR (Figura 5.5). Os espectros de infravermelho dos BHET (obtidos dos PET de diferentes cores e da mistura) apresentaram bandas típicas em: 3300 cm⁻¹ e 1133 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas; 2954 e 2879 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação de C-H alifático; 1715 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C=O de éster; 11504 e 1408cm⁻¹ atribuídas a ligação C-H de aromáticos (Al-Sabagh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015).

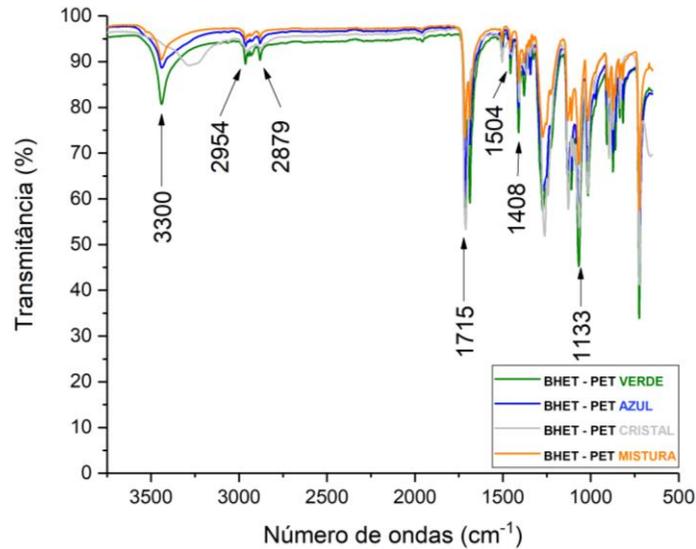


Figura 5.5. Espectros de FTIR dos BHET obtidos das glicólises dos do PET pós-consumo.

A estrutura química do produto BHET obtido pela reação de despolimerização dos *flakes* de PET pós-consumo coloridos foi confirmada por RMN-¹H (Figura 5.6) e RMN-¹³C (Figura 5.7). A partir dos espectros de RMN-¹H do BHET foi possível dar atribuições aos seguintes sinais de acordo com literaturas (Li *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2022; Bhanderi *et al.*, 2023;):

- BHET obtido do PET pós-consumo azul (Figura 5.6a): pico 1: é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,14$ ppm, s, 4H); pico 2: referente aos prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 5,00$ ppm, t, 2H); pico 3: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,75$ ppm, m, 4H); pico 4: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,34$ ppm, t, 4H); picos $\delta_H = 4,49$ e $4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022).
- BHET obtido do PET pós-consumo verde (Figura 5.6b): pico 1 é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,12$ ppm, s, 4H); pico 2: referente aos prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 5,03$ ppm, t, 2H); pico 3: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,73$ ppm, m, 4H); pico 4: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,32$ ppm, t, 4H); pico $\delta_H = 4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022).
- BHET do PET pós-consumo cristal (Figura 5.6c): pico 1 é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,12$ ppm, s, 4H); pico 2: referente aos

prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 5,06$ ppm, t, 2H); pico 3: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,74$ ppm, m, 4H); pico 4: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,32$ ppm, t, 4H); pico $\delta_H = 4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022).

- BHET obtido da mistura dos PET pós-consumo (mistura dos PET verde, azul e cristal) (Figura 5.6d): pico 1 é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,13$ ppm, s, 4H); pico 2: referente aos prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 4,95$ ppm, t, 2H); pico 3: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,73$ ppm, m, 4H); pico 4: referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,32$ ppm, t, 4H); pico $\delta_H = 4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022).

O sinal do DMSO deuterado se encontra em torno de 2,50 a 2,52 ppm, enquanto o pico em 3,41 a 3,54 ppm, pode ser atribuído a água uma vez que o BHET é higroscópico.

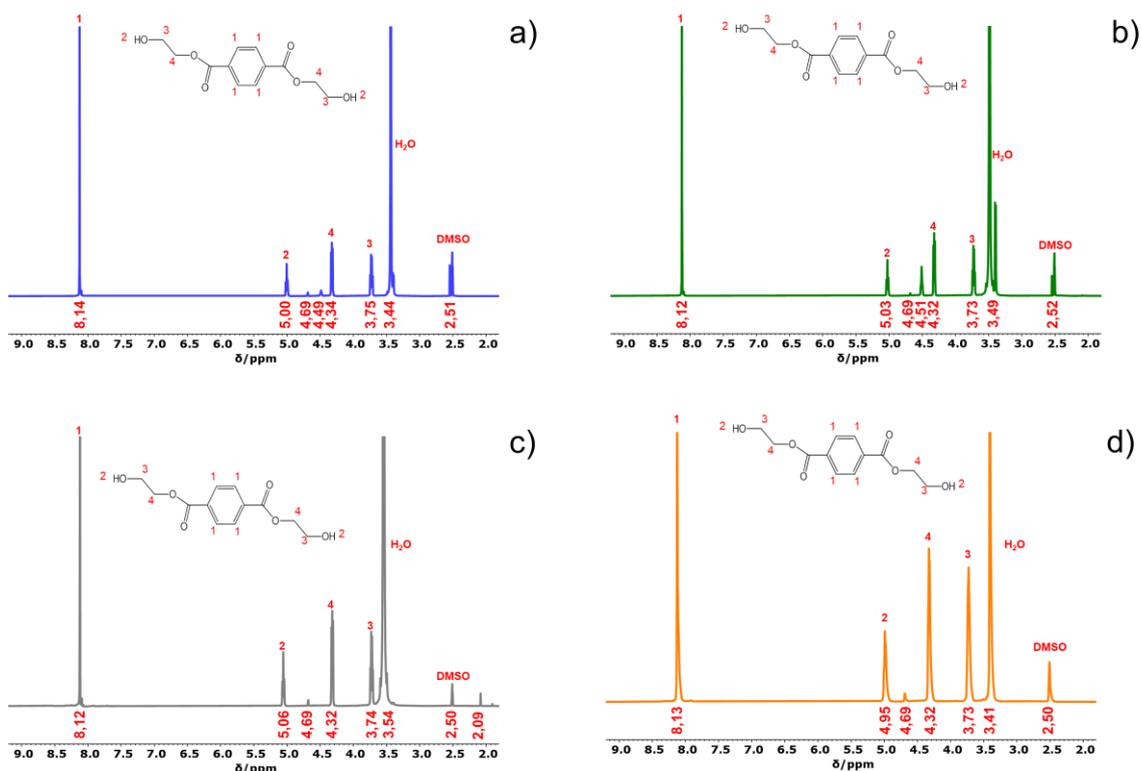


Figura 5.6. Espectros de RMN- ^1H do BHET obtido da glicólise do PET azul (a), PET verde (b), PET cristal (c) e mistura de PET (d).

No espectro da Figura 5.7, se observa os picos atribuídos aos carbonos da estrutura química dos BHET obtidos da glicólise dos PET pós-consumo atribuindo-se: pico 1 ($\delta_c = 165,67$ ppm) refere-se ao carbono dos grupos éster ($-\text{COO}-$), pico 2 ($\delta_c = 134,22$ ppm) referente ao carbono aromático, ligado à carbonila de grupos éster ($\text{ph}-\text{COO}$), pico 3 ($\delta_c = 130,01$ ppm) representa os carbonos aromáticos do anel benzênico, pico 4 ($\delta_c = 67,48$ ppm) e pico 5 ($\delta_c = 59,45$ ppm) são atribuídos aos carbonos de metileno ($\text{COO}-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2-\text{OH}$). O sinal do solvente DMSO deuterado aparece em 39,70 ppm, enquanto um pico em 63,23 ppm que aparece nos espectros dos BHET obtidos com PET verde e azul se atribui ao dímero do BHET (Mohammadi *et al.*, 2022). Os resultados obtidos por RMN- ^{13}C são bastante consistentes com a literatura, o que indica a alta pureza do monômero sintético (Wang *et al.*, 2015; Najafi-Shoa *et al.*, 2021).

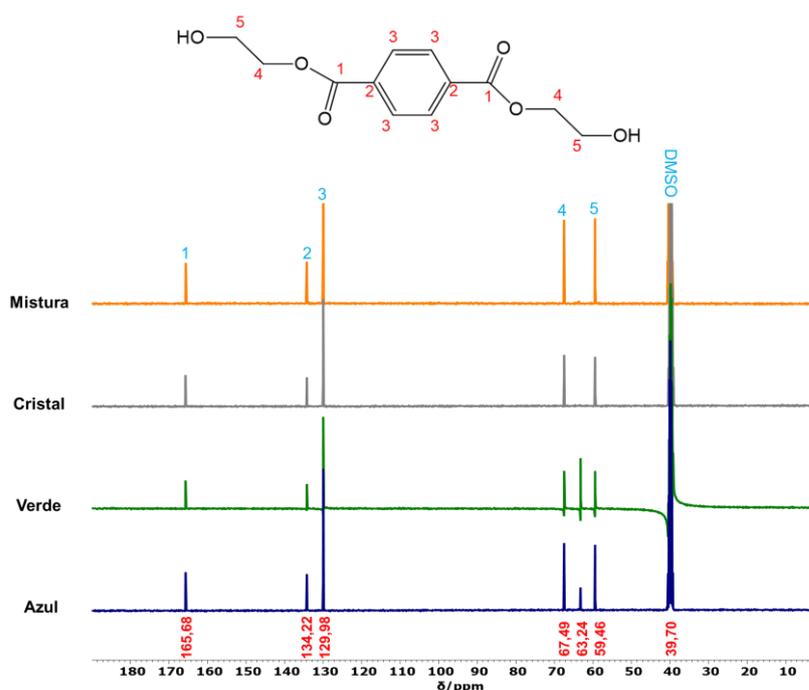


Figura 5.7. Espectro sobrepostos de RMN- ^{13}C do BHET obtido da glicólise do PET azul, PET verde, PET cristal e mistura de PET.

Os BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo de diferentes cores também foram avaliados pela técnica de DSC (Figura 5.8). Um pico endotérmico em 110°C foi observado correspondente ao ponto de fusão do BHET para todas as amostras analisadas similar ao descrito na literatura (López-Fonseca *et al.*, 2010; Najafi-Shoa *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2015).

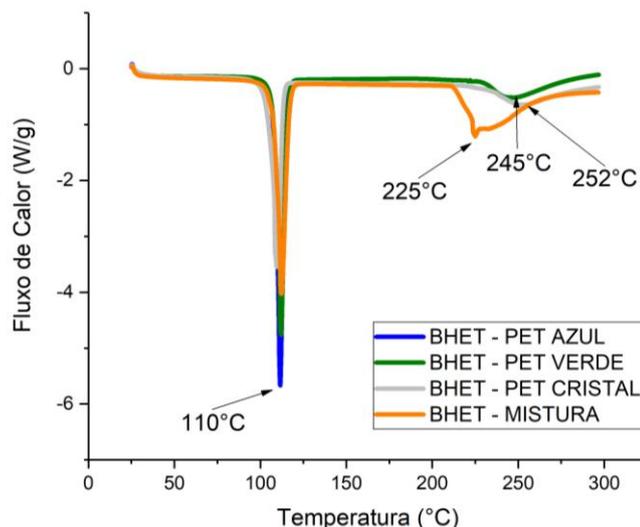


Figura 5.8. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo.

A presença de dímeros ou oligômeros que são formados durante a reação de despolimerização pelo método de glicólise (Wang *et al.*, 2015) é indicada por um pico em aproximadamente 170°C (Imran *et al.*, 2013), mas não foram observados na análise destas amostras. Outros dois picos são visualizados nas curvas de DSC. O primeiro localizado em 225°C e o segundo e terceiro pico em 245 e 252°C respectivamente. Cabe ressaltar que a análise de DSC do BHET pode ser utilizada para avaliar a repolimerização deste produto em PET, como mostrado por Ahmadnian *et al.* (2008). Assim, o pico em 225°C é referente a evaporação do EG durante a policondensação. E os picos em 245 e 252°C é referente a degradação térmica como mostrado por Wang *et al.* (2015).

Após a comprovação de que o produto é de fato o monômero BHET, obtido pela reação de glicólise do PET pós-consumo, foi dada continuidade ao trabalho em realizar a otimização, recuperação e reuso dos materiais envolvidos na reação de despolimerização, que pode ser efetivamente recuperado (Huang *et al.*, 2023).

5.2. 74Glicólise de PET pós-consumo com reutilização de catalisador, etilenoglicol e água

5.2.1. Reutilização do catalisador TNT

O estudo da reutilização do catalisador TNT foi realizado com a mistura dos PET pós-consumo (mistura do PET cristal, azul e verde) em 12 reações de glicólise

consecutivas, todas nas mesmas condições reacionais, onde ocorreu somente a reposição de PET pós-consumo no início de cada reação (ver descrição no item 4.4). Os oligômeros que sobraram contendo o catalisador TNT, a cada reação, foram reinsertos na reação posterior, assim, não houve descarte de subproduto. A Figura 5.9 apresenta os resultados de conversão do PET (%) e o rendimento em BHET (%) para as reações de reutilização do catalisador TNT.

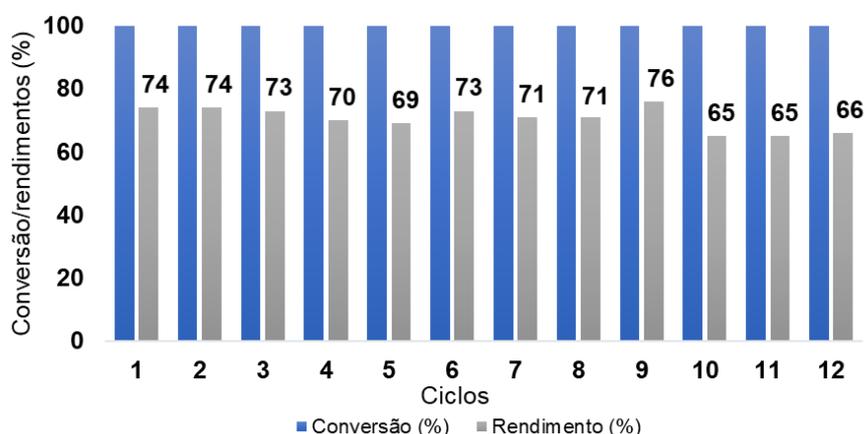


Figura 5.9. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) no estudo de reuso do catalisador.

Os resultados indicados na Figura 5.9 mostraram que o catalisador TNT mostrou-se ativo nas 12 reações de glicólise consecutivas mantendo a conversão de PET em 100% e o rendimento em BHET acima de 65% ao final da 12ª reação. Observou-se ainda que o rendimento em BHET alcançou valores $\geq 70\%$ até a 9ª reação, tendo uma leve queda (valores em torno de 65%) a partir da 10ª reação. Estes resultados são comparáveis aos de Wang *et al.* (2015) que utilizou líquido iônico, cloreto de 1-metil-3-butilimidazólio ([Bmim]Cl) contendo zinco como catalisador, com tempo reacional de 5h, reutilizando-o por seis vezes, obtendo em média 80% de rendimento de BHET. Najafi-Shoa *et al.* (2021) utilizou como catalisador na glicólise líquido iônico, cloreto de 1-(trietoxissilil)propil-3-metilimidazólio ([TESPMI]Cl) contendo grafeno como suporte para facilitar na separação do catalisador do meio reacional, por 4h a 190°C, obtendo 100% de conversão do PET e 74%, em média, de rendimento em BHET, reutilizando cinco vezes. Cano *et al.*, (2020) mostrou a utilização de nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄) revestido com sílica, com líquido iônico, tetracloroferrato de metilimidazólio ((mim)[FeCl₄]) como catalisador, com a finalidade de recuperar e reutilizar o

catalisador em uma nova reação de despolimerização de PET pelo método de glicólise. O mesmo estudo mostrou rendimentos de 36-84% de rendimento e variando consideravelmente a conversão de 66-98% em doze ciclos. Dentre os trabalhos citados, todos tiveram que separar o catalisador antes de reutilizá-lo em uma nova reação, diferentemente do trabalho aqui descrito, que não necessita a separação do catalisador do meio reacional.

O produto BHET obtido destas reações de glicólise com a reutilização do catalisador TNT foi avaliado por RMN-¹H, RMN-¹³C, DSC e FTIR. Para esta avaliação foram escolhidos os produtos BHET da 1^a (inicial), 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reação como amostras representativas dos produtos obtidos no estudo da reutilização do catalisador.

A Figura 5.10 mostra os espectros RMN-¹H destes BHET obtidos, onde pode-se atribuir os sinais a seguir: pico 1 é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,14$ ppm, s, 4H); pico 2 é referente aos prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 4,95$ ppm, t, 2H); pico 3 é referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,73$ ppm, m, 4H); pico 4 é referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,32$ ppm, t, 4H); pico $\delta_H = 4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022).. O sinal do DMSO se encontra em torno de 2,51 ppm.

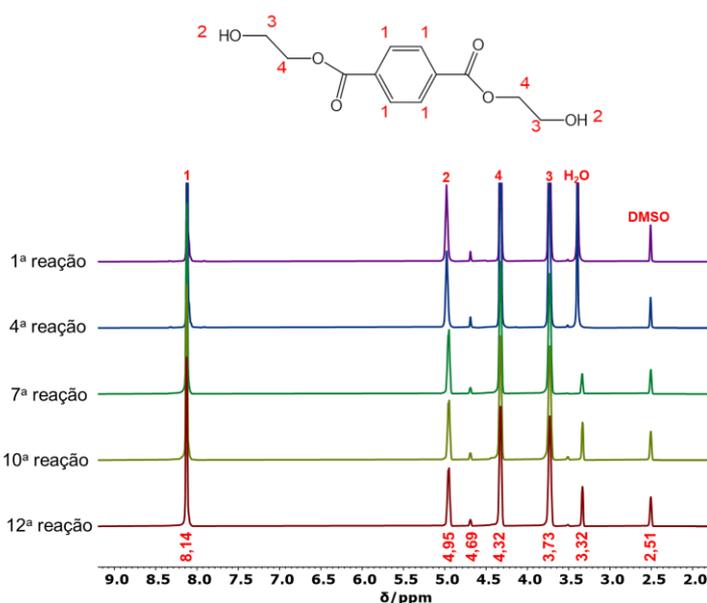


Figura 5.10. Espectros de RMN-¹H dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.

No espectro da Figura 5.11, se observa os picos atribuídos aos carbonos da estrutura química dos BHET obtidos da reutilização do catalisador TNT atribuindo-se: pico 1 ($\delta_c = 165,6$ ppm) refere-se ao carbono dos grupos éster ($-\text{COO}-$), pico 2 ($\delta_c = 134,4$ ppm) referente ao carbono aromático, ligado à carbonila de grupos éster ($\text{ph}-\text{COO}$), pico 3 ($\delta_c = 129,9$ ppm) representa os carbonos aromáticos do anel benzênico, pico 4 ($\delta_c = 67,5$ ppm) e pico 5 ($\delta_c = 59,4$ ppm) são atribuídos aos carbonos de metileno ($\text{COO}-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2-\text{OH}$). O sinal do solvente DMSO deuterado aparece em 40,2 ppm. Os resultados obtidos por RMN- ^{13}C são bastante consistentes com a literatura, o que indica a alta pureza do monômero sintético (Wang *et al.*, 2015; Vinícius *et al.*, 2018; Najafi-Shoa *et al.*, 2021).

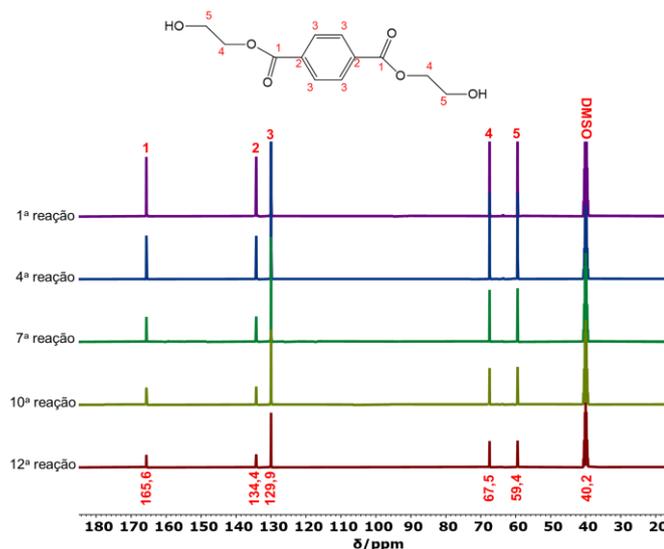


Figura 5.11. Espectros de RMN- ^{13}C dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.

A Figura 5.12, exibe as curvas de DSC dos BHET obtidos a partir das reações de glicólise do PET pós-consumo com a reutilização do catalisador TNT. As curvas exibem um pico endotérmico localizado na faixa de 110°C correspondente ao ponto de fusão do BHET (López-Fonseca *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2015).

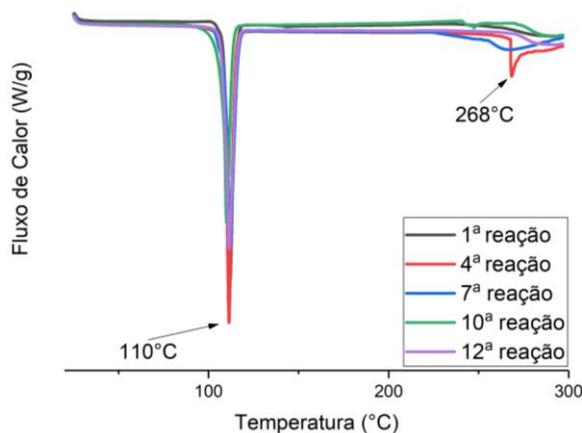


Figura 5.12. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises (1ª, 4ª, 7ª, 10ª e 12ª reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT.

A presença de dímeros ou oligômeros que são formados durante a reação de despolimerização pelo método de glicólise (Wang *et al.*, 2015) é indicada por um pico em aproximadamente 170°C (Imran *et al.*, 2013), mas não foram observados na análise destas amostras. O pico em 268°C pode ser considerado como degradação térmica do BHET, de acordo com a literatura (Ahmadnian *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015).

Como mencionado no item 5.1.1, referente ao espectro de infravermelho, os dados obtidos nas análises de despolimerização do PET pós-consumo, se mostraram os mesmos, reutilizando somente o catalisador (Anexo A). As evidências da obtenção de BHET como produto principal das glicólises dos PET pós-consumo foram observadas nos espectros de FTIR (Figura 5.5). Os espectros de infravermelho dos BHET (obtidos dos PET reutilizando o TNT) apresentaram bandas típicas em: 3361 cm^{-1} e 1133 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas; 2960 e 2879 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação de C-H alifático; 1721 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O de éster; 1407 e 1505 cm^{-1} atribuídas a ligação C-H de aromáticos (Al-Sabagh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015). Com estes resultados conclui-se que o catalisador apresenta uma quantidade de reuso satisfatória. Além disso, o reuso do catalisador TNT possibilita a despolimerização dos oligômeros oriundos da reação anterior, mantendo a conversão de PET em 100% e com rendimento de BHET superior a 70%, mostrando que o reuso do catalisador é viável tecnologicamente, com potencial diminuição de custos e o acúmulo de resíduos (oligômeros e TNT) em uma futura aplicação industrial.

5.2.2. Recuperação e reutilização do Etilenoglicol e Água

Da mesma forma que no estudo da glicólise do PET pós-consumo com reutilização do catalisador TNT, também foi feito um estudo com a reutilização do reagente de síntese etilenoglicol e água. Para isso, foi realizado a recuperação dos mesmos conforme procedimento descrito no item 4.4.2. Iniciando a reação com insumos novos, a partir da segunda reação o reagente EG é recuperado pelo método de rotaevaporação e destilação fracionada e o catalisador e água são novas (sem passar pelo processo de recuperação) até chegar à décima segunda reação.

A Figura 5.13 apresenta os valores de recuperação do EG (%), atingido após cada da reação de despolimerização do PET pós-consumo, utilizando os métodos combinados de separação a pressão reduzida (rotaevaporador) e destilação fracionada.

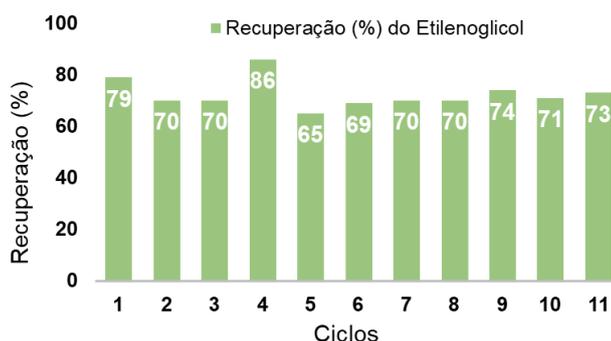


Figura 5.13. Valores de recuperação do EG (%) após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

A possibilidade de recuperação do EG foi de cerca de 70%, em média, indicando que os métodos utilizados foram eficientes para a recuperação de boa parte da carga inicial de EG utilizado na 1ª reação. Este resultado é importante e favorável para que o processo de glicólise possa sofrer um *scale-up* com viabilidade técnica e econômica.

Para garantir que o residual de água contido no EG após separação em rotaevaporador não prejudicasse a reação de despolimerização, não permitindo que o EG chegasse à temperatura necessária de 196°C ou que pudesse causar a desativação do catalisador foi realizado uma destilação fracionada do EG recuperado e, após foi analisado o teor de água.

O teor de água do EG recuperado a cada reação de glicólise foi determinado pelo método de Karl Fisher. A Tabela 5.2 apresenta os teores de água (%) dos EG recuperados das 1ª (inicial), 4ª, 7ª, 10ª e 12ª reações de glicólise.

Tabela 5.2. Teste de umidade do EG pelo método de Karl Fischer.

Ciclos	Qtd. Água (%) antes de cada reação
Inicial (EG novo)	1,72
4°	0,91
7°	0,48
10°	0,64
12°	0,33

*Não foram feitas análises em replicata das amostras.

Os valores de teor de água do EG recuperado após os reusos foram menores que 1%, indicando que a técnica de destilação fracionada foi eficaz para garantir a retirada de água residual após a separação do EG da água pelo rotaevaporador.

A Figura 5.14 apresenta o aspecto visual da cor do EG novo antes de iniciar a 1ª reação (Figura 5.14a) e após recuperação do mesmo (Figura 5.14b). Esta cor permaneceu no EG após a 12ª reação.

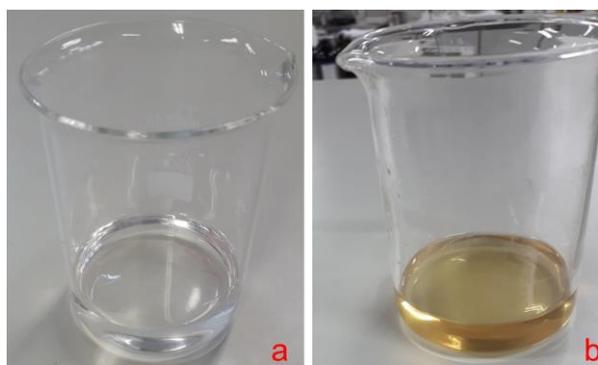


Figura 5.14. Imagens digitais do etilenoglicol usado: (a) na 1ª reação (novo); (b) recuperado após 1ª reação.

O espectro de RMN-¹H do etilenoglicol da Figura 5.15, mostra picos característicos de acordo com Park *et al.*, (2012). O pico 1 (δ H = 4,44 ppm) se refere ao metileno da estrutura (-CH₂); pico 2 (δ H = 3,37 ppm) referente aos prótons dos grupos hidroxila (OH) e o pico (δ H = 2,51 ppm) é o sinal do DMSO, o pico (δ H = 8,13 ppm) pode ser algum residual de BHET solúvel no EG.

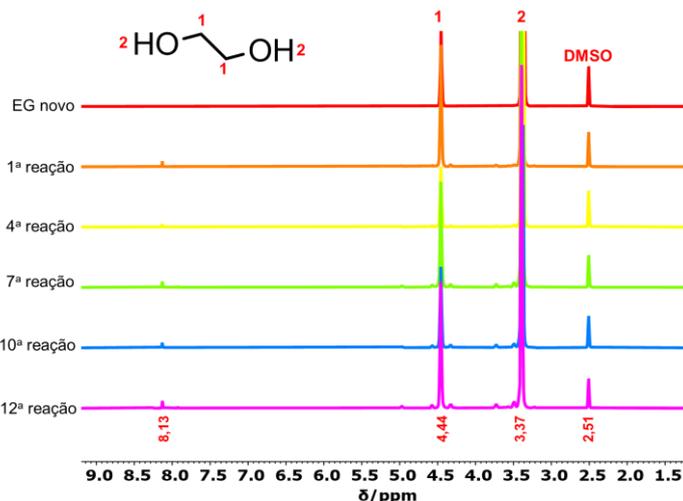


Figura 5.15. . Espectros de RMN-¹H do etilenoglicol recuperado das glicólises (novo, 1^a, 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações).

A Figura 5.16 mostra os valores de conversão do PET e de rendimento em BHET obtidos no final de cada reação de despolimerização utilizando o EG recuperado.

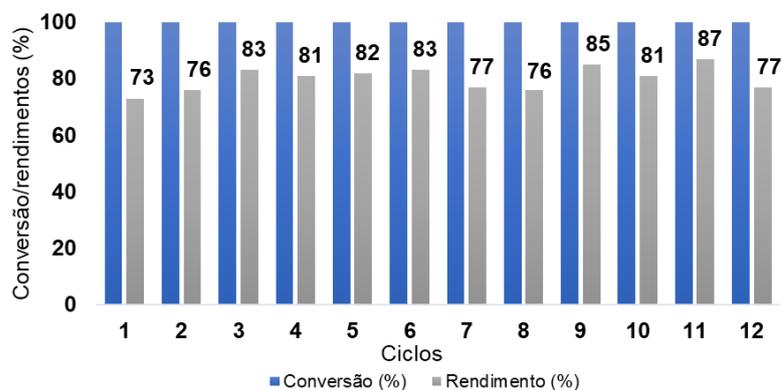


Figura 5.16. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando EG recuperado.

Todas as reações de glicólise com reuso do EG recuperado obtiveram 100% de conversão e rendimento em BHET acima de 70% com valores entre 73 a 87%. Estes resultados de conversão de PET e rendimento em BHET são similares aos mostrados na Tabela 5.1, onde foram realizadas as reações de glicólise dos PET pós-consumo de diferentes cores e a mistura deles.

Os valores de conversão e rendimento obtidos na reação de recuperação e reutilização do EG ficaram de acordo com os resultados apresentados no tópico (5.2.1).

O produto BHET obtido destas reações de glicólise com a recuperação e reutilização do EG foi avaliado por RMN-¹H, RMN-¹³C, DSC e FTIR. Para esta avaliação foram escolhidos os produtos BHET da 4^a, 7^a, 10^a e 12^a reação como amostras representativas dos produtos obtidos no estudo da recuperação e reutilização do EG.

A Figura 5.17 mostra os espectros RMN-¹H destes BHET obtidos, onde pode-se atribuir os sinais a seguir: pico 1 é referente aos prótons do anel aromático ($\delta_H = 8,12$ ppm, s, 4H); pico 2 é referente aos prótons dos grupos hidroxila ($\delta_H = 4,99$ ppm, t, 2H); pico 3 é referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo OH ($\delta_H = 3,74$ ppm, m, 4H); pico 4 é referente aos prótons de metilenos adjacentes ao grupo -COO- ($\delta_H = 4,33$ ppm, t, 4H); pico $\delta_H = 4,69$ ppm corresponde à uma pequena impureza dímera no BHET (Mohammadi *et al.*, 2022). O sinal do DMSO se encontra em torno de 2,51 ppm.

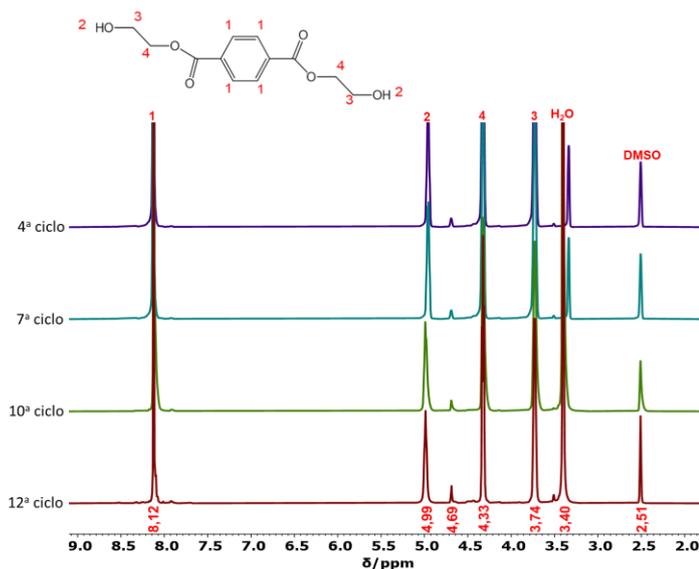


Figura 5.17. Espectros de RMN-¹H dos BHET obtidos das glicólises (4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com recuperação e reutilização do EG.

Os espectros de RMN-¹H do BHET obtido nos ciclos de recuperação e reutilização do EG, estão de acordo com os espectros do item 5.2.1.

No espectro da Figura 5.18, se observa os picos atribuídos aos carbonos da estrutura química dos BHET obtidos da glicólise dos PET pós-consumo na recuperação e reutilização do EG atribuindo-se: pico 1 ($\delta_C = 165,6$ ppm) refere-se ao carbono dos grupos éster (-COO-), pico 2 ($\delta_C = 134,2$ ppm) referente ao carbono aromático, ligado à carbonila de grupos éster (ph-COO), pico 3 ($\delta_C = 130,0$ ppm)

representa os carbonos aromáticos do anel benzênico, pico 4 ($\delta_c = 67,5$ ppm) e pico 5 ($\delta_c = 59,5$ ppm) são atribuídos aos carbonos de metileno ($\text{COO}-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2-\text{OH}$). O sinal do solvente DMSO deuterado aparece em 40,2 ppm, enquanto um pico em 63,2 ppm que aparece nos espectros dos BHET obtidos na recuperação e reutilização do EG se atribui ao dímero do BHET (Mohammadi *et al.*, 2022). Os resultados obtidos por RMN- ^{13}C são bastante consistentes com a literatura, o que indica a alta pureza do monômero sintético (Wang *et al.*, 2015; Najafi-Shoa *et al.*, 2021; Vinícius *et al.*, 2018).

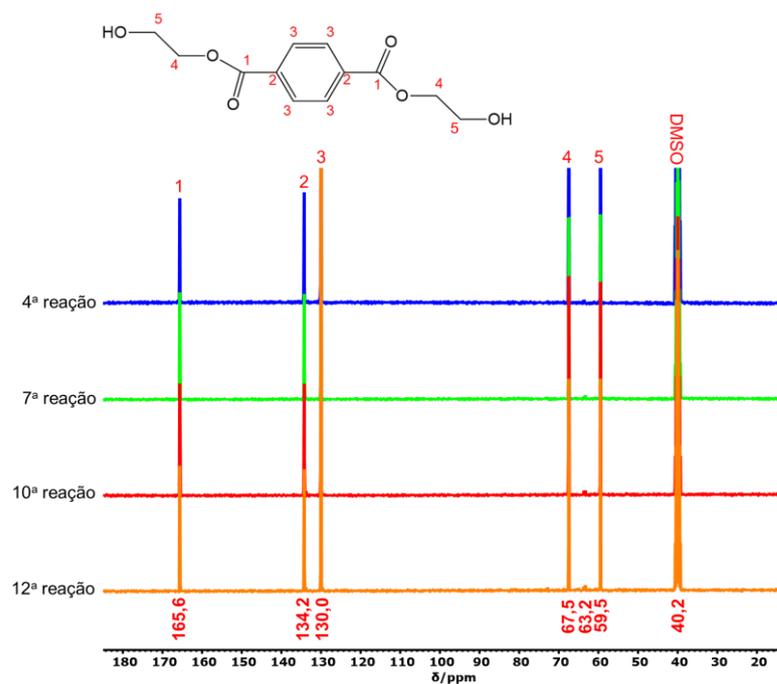


Figura 5.18. Espectros de RMN- ^{13}C dos BHET obtidos das glicólises (4^a, 7^a, 10^a e 12^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com recuperação e reutilização do EG.

Nas curvas de DSC do BHET obtido na reutilização do EG, também foi observado que a curva referente ao ponto de fusão do monômero se encontra na faixa de 110 °C, se compara as curvas do item 5.2.1. A Figura 5.19, traz as informações necessárias para a comprovação.

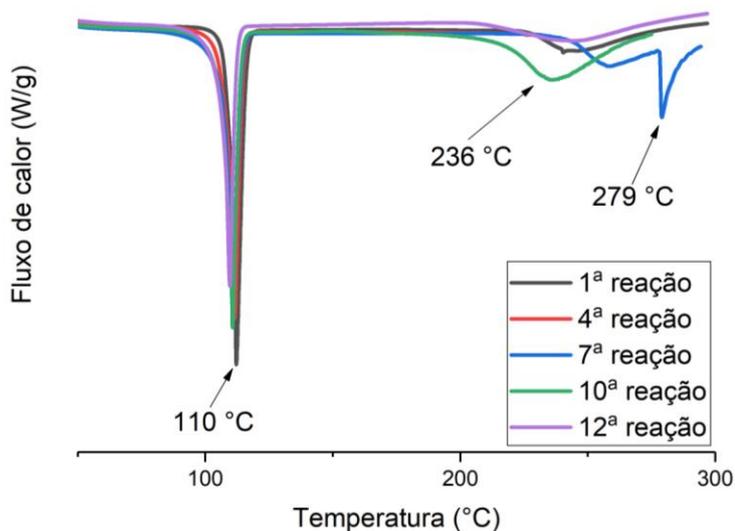


Figura 5.19. Curvas de DSC para o BHET obtido da reutilização do EG.

A presença de dímeros ou oligômeros que são formados durante a reação de despolimerização pelo método de glicólise (Wang *et al.*, 2015) é indicada por um pico em aproximadamente 170°C (Imran *et al.*, 2013), mas não foram observados na análise destas amostras. O pico em 236°C é característico da evaporação do subproduto da policondensação do EG e o pico encontrados a 279°C podem ser considerados como degradação térmica do BHET, de acordo com a literatura (Ahmadnian *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015).

Os espectros de FTIR apresentaram as mesmas bandas dos espectros de BHET descritas no item 5.1.1 (os espectros estão no Anexo B). As evidências da obtenção de BHET como produto principal das glicólises dos PET pós-consumo foram observadas nos espectros de FTIR (Figura 5.5). Os espectros de infravermelho dos BHET (obtidos dos PET reutilizando o EG) apresentaram bandas típicas em: 3361 cm^{-1} e 1133 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas; 2960 e 2877 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação de C-H alifático; 1721 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O de éster; 1505 e 1407 cm^{-1} atribuídas a ligação C-H de aromáticos (Al-Sabagh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015).

Com relação a recuperação e reutilização da água após separação das fases pela rotaevaporação, a Figura 5.20 apresenta os valores obtidos (%), após cada reação de despolimerização do PET pós-consumo, utilizando os métodos combinados de separação sob pressão reduzida (rotaevaporador) e destilação fracionada.

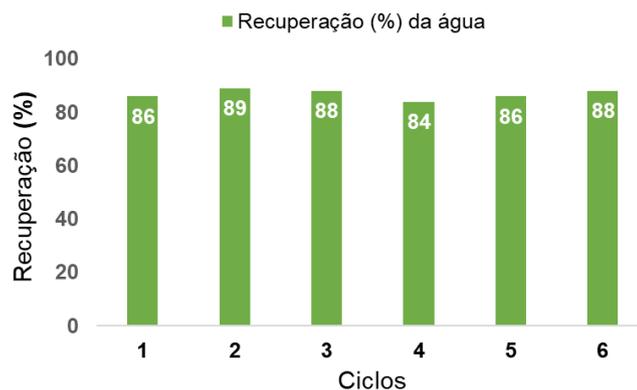


Figura 5.20. Valores de recuperação da água (%) após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

Com a utilização de métodos de bancada foi possível recuperar a água em 6 vezes consecutivas. Com 1000 g de água, é possível realizar seis reações reutilizando a água sem necessidade de reposição da mesma. A recuperação da água foi em média de 87%. Em escala industrial, esse valor se torna bastante atrativo. Embora este seja um resultado favorável, vale ressaltar que em uma possível aplicação industrial, pode-se melhorar isso com a utilização de sistemas automatizados.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade da água recuperada após seis reutilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

Quadro 5.3. Valores de pH e condutividade da água recuperada por rotaevaporação após utilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

Reação	pH			Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Água Antes da reação	Antes Rotaevaporador	Depois Rotaevaporador	Água Antes da reação	Antes Rotaevaporador	Depois Rotaevaporador
1ª	7,64	n.d	n.d.	2,18	n.d	n.d.
2ª	n.d	4,53	7,57	n.d	57,6	6,17
3ª	n.d	4,76	7,16	n.d	46,0	5,93
4ª	n.d	4,65	7,11	n.d	50,0	7,10
5ª	n.d	5,36	6,93	n.d	48,8	5,40
6ª	n.d	4,59	6,92	n.d	44,0	4,43

n.d: não determinado.

A água destilada utilizada nas reações, mostra o pH inicial na faixa da neutralidade com pH de 7,64, após a filtragem de separação do cristal BHET e na

mistura líquida contendo EG e água, as leituras do pHmetro mostraram uma queda do pH tornando a solução mais ácida (pH entre 4-5), em seguida à separação da água por rotaevaporador, foi realizado novamente a leitura e o pH retornou à neutralidade. A condutividade também mostrou variações nas leituras, antes e depois do rotaevaporador. A água usada na 1ª reação apresentou uma condutividade de 2,18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dentro do intervalo (0,5-3,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) preconizado para a água destilada (Carvalho *et al.*, 2017). As demais recuperações sucessivas de água levaram a condutividades entre 4–7 $\mu\text{S}/\text{cm}$), isto é um pouco superior ao indicado para a água destilada.

Os valores de conversão do PET e de rendimento em BHET obtidos no final de cada reação de glicólise do PET pós-consumo reutilizando a água recuperada são mostrados na Figura 5.21.

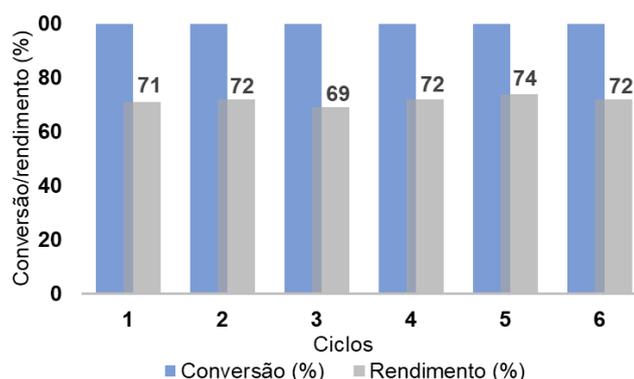


Figura 5.21. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando água recuperada.

As caracterizações de prótons do BHET foram analisadas somente para 1ª, 3ª e 6ª reações. Espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C, tiveram os valores idênticos aos já apresentados nos itens anteriores (5.2.1) (5.2.2), comprovados na Figura 5.22.

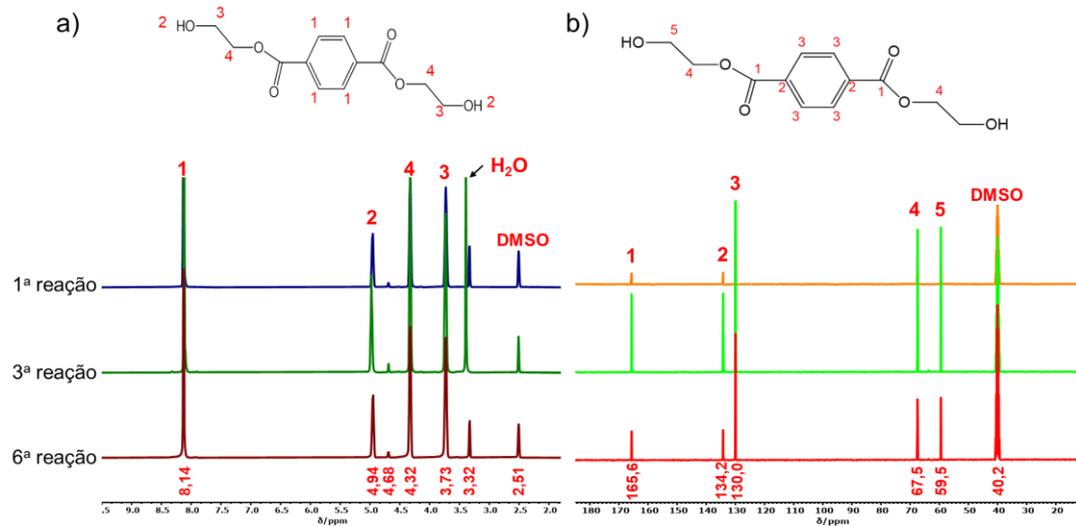


Figura 5.22. Espectros de RMN- ^1H (a) e de RMN- ^{13}C dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 3^a e 6^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização de água.

Para as análises de DSC do BHET adquirido nas reações de recuperação e reutilização da água, o comportamento das curvas também se manteve nos valores aproximados aos espectros apresentados anteriormente. A Figura 5.23 exibe o gráfico referente ao ponto de fusão do BHET no valor de 111°C.

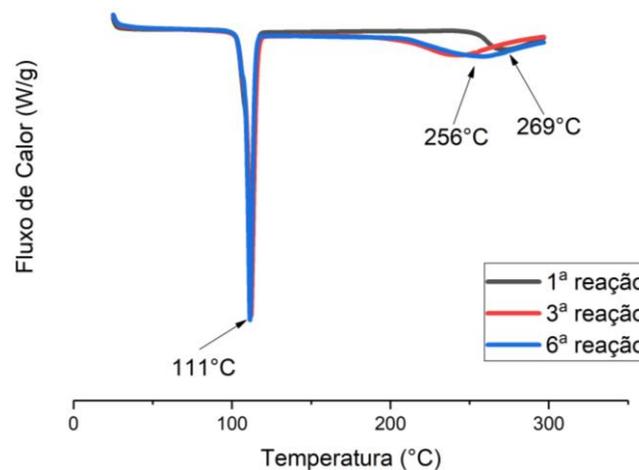


Figura 5.23. Curvas de DSC do BHET obtido do reuso da água.

A presença de dímeros ou oligômeros é indicada por um pico em aproximadamente 170°C (Imran *et al.*, 2013), mas não foram observados na análise destas amostras. O pico em 256°C é característico da evaporação do subproduto da policondensação do EG e o pico encontrados a 269°C podem ser considerados

como degradação térmica do BHET, de acordo com a literatura (Ahmadnian *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015).

A comprovação de que o monômero BHET estava sendo formado reutilizando a água destilada, foi analisado pelos espectros de FTIR, que estão apresentados no anexo C. As evidências da obtenção de BHET como produto principal das glicólises dos PET pós-consumo foram observadas nos espectros de FTIR (Figura 5.5). Os espectros de infravermelho dos BHET (obtidos dos PET na reutilização da água) apresentaram bandas típicas em: 3358 cm^{-1} e 1133 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas; 2966 e 2880 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação de C-H alifático; 1729 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O de éster; 1510 e 1406 cm^{-1} atribuídas a ligação C-H de aromáticos (Al-Sabagh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015). Com estes resultados conclui-se que a reutilização da água apresenta uma quantidade de reuso satisfatória.

A última etapa do presente trabalho foi fazer um estudo preliminar reutilizando o catalisador TNT, o EG e a água envolvidos na mesma reação de despolimerização. A Figura 5.24 apresenta os valores de recuperação da água (%) (5.24a) e recuperação do EG (%) (5.24b), atingido após cada reação de despolimerização do PET pós-consumo, utilizando os métodos combinados de separação a pressão reduzida (rotaevaporador) e destilação fracionada.

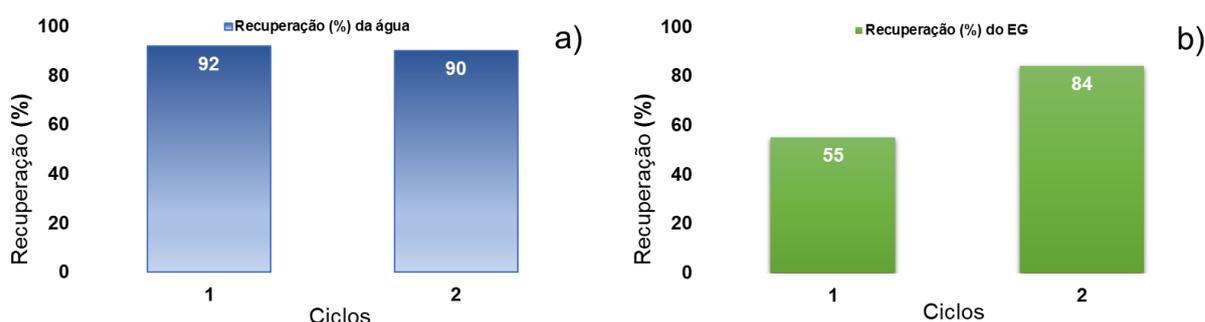


Figura 5.24. Valores de recuperação (%) de: a) água, b) EG após cada reação de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

A recuperação e reutilização de todos os materiais envolvidos na reação de despolimerização do PET pós-consumo (EG, água e catalisador), só foi possível realizar até ao final da segunda reação, não houve êxito da recuperação da água e

EG após a terceira reação devido à dificuldade de separação dos componentes (EG/água) pelo método de rotaevaporação.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade da água recuperada após três reutilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

Tabela 5.3. Valores de pH e condutividade da água recuperada por rotaevaporação após reutilizações nas reações de glicólise da mistura de PET pós-consumo.

Reação	pH			Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)		
	Água Antes da reação	Antes Rotaevaporador	Depois Rotaevaporador	Água Antes da reação	Antes Rotaevaporador	Depois Rotaevaporador
	7,24	n.d	n.d	2,07	n.d	n.d
1 ^a	n.d	4,93	5,20	n.d	53,0	7,71
2 ^a	n.d	5,67	7,07	n.d	47,4	5,58
3 ^a	n.d	5,49	n.d	n.d	46,1	n.d

n.d.: não determinado.

A água destilada utilizada nas reações, mostra o pH inicial na faixa da neutralidade com pH de 7,24, após a filtragem de separação do cristal BHET e na mistura líquida contendo EG e água, as leituras do pHmetro mostraram uma queda do pH tornando a solução mais ácida (pH entre 4-5), em seguida à separação da água por rotaevaporador, foi realizado novamente a leitura e o pH retornou à neutralidade. A condutividade também mostrou variações nas leituras, antes e depois do rotaevaporador. A água usada na 1^a reação apresentou uma condutividade de 2,07 $\mu\text{S/cm}$, dentro do intervalo (0,5-3,0 $\mu\text{S/cm}$) preconizado para a água destilada (Carvalho *et al.*, 2017). As demais recuperações sucessivas de água levaram a condutividades entre 5–7 $\mu\text{S/cm}$, isto é um pouco superior ao indicado para a água destilada.

O espectro de RMN-¹H do etilenoglicol da Figura 5.25, mostra picos característicos de acordo com Park *et al.*, (2012). O pico 1 ($\delta\text{H} = 4,44$ ppm) se refere ao metileno da estrutura ($-\text{CH}_2$); pico 2 ($\delta\text{H} = 3,40$ ppm) referente aos prótons dos grupos hidroxila (OH) e o pico ($\delta\text{H} = 2,51$ ppm) é o sinal do DMSO, o pico ($\delta\text{H} = 8,14$ ppm) pode ser algum residual de BHET solúvel no EG.

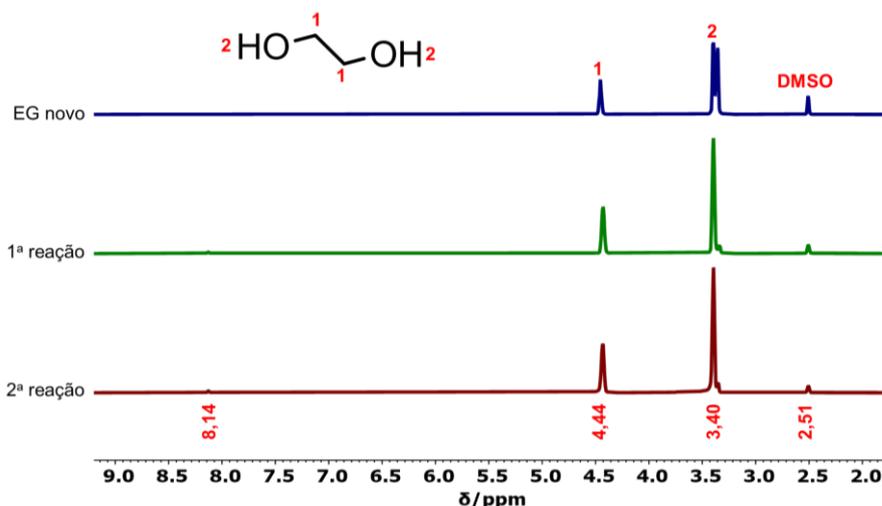


Figura 5.25. Espectros de RMN-¹H do etilenoglicol recuperado das glicólises (novo, 1ª e 2ª reações).

Os valores de conversão do PET e de rendimento em BHET obtidos no final de cada reação de glicólise do PET pós-consumo reutilizando a água, EG e TNT recuperados são mostrados na Figura 5.26. Estes resultados são similares aos anteriores (recuperação e reutilização EG/água), com isso vemos que é possível reutilizar tudo para realizar reações de despolimerização do PET pós-consumo.

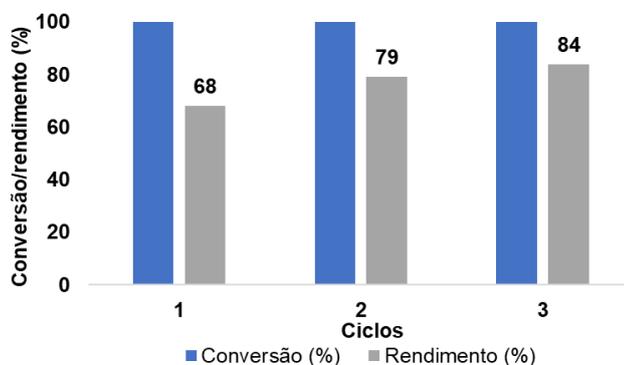


Figura 5.26. Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) após as reações de glicólise da mistura de PET – pós consumo reutilizando água, EG e TNT recuperada.

As caracterizações de prótons do BHET foram analisadas para 1ª, 2ª e 3ª reações. Espectros de RMN-¹H (Figura 5.26a) e RMN-¹³C (Figura 5.26b), tiveram os valores idênticos aos já apresentados nos itens anteriores (5.1.1) (5.2.1), comprovados na Figura 5.27.

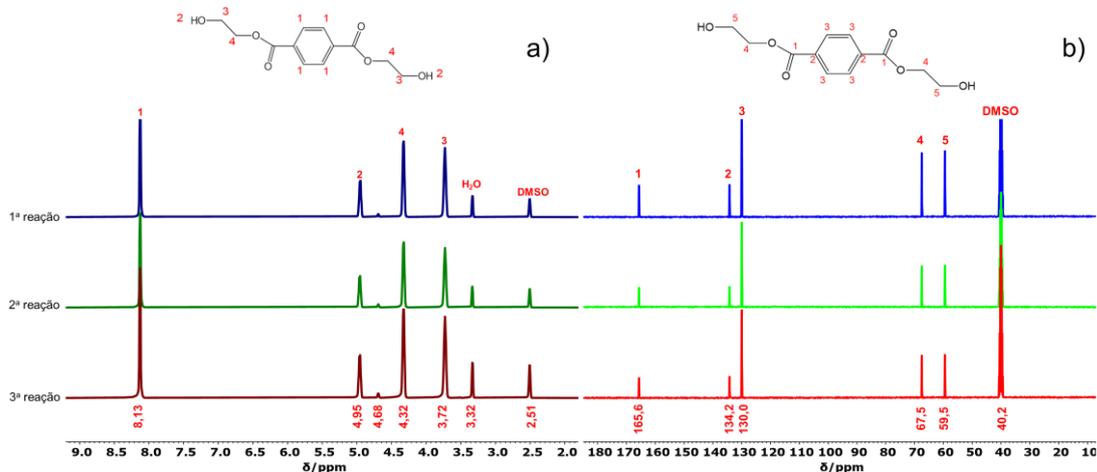


Figura 5.27. Espectros de RMN-¹H (a) e de RMN-¹³C dos BHET obtidos das glicólises (1^a, 2^a e 3^a reações) da mistura dos PET pós-consumo com reutilização de EG, TNT e água.

Os BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo com mistura do três *flakes* de diferentes cores para a recuperação da matéria prima e insumos também foram avaliados pela técnica de DSC (Figura 5.28). Um pico endotérmico em 110°C foi observado correspondente ao ponto de fusão do BHET para todas as amostras analisadas similar ao descrito na literatura (López-Fonseca *et al.*, 2010; Najafi-Shoa *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2015).

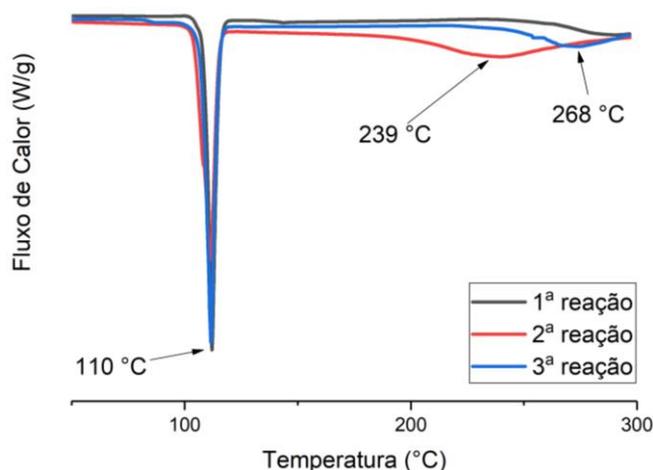


Figura 5.28. Curvas de DSC dos BHET obtidos das glicólises dos PET pós-consumo na reutilização do TNT, EG e água.

A presença de dímeros ou oligômeros que são formados durante a reação de despolimerização pelo método de glicólise (Wang *et al.*, 2015) é indicada por um pico em aproximadamente 170°C (Imran *et al.*, 2013), mas não foram observados na análise destas amostras. O pico em 239°C é característico da evaporação do

subproduto da policondensação do EG e o pico encontrados a 268°C podem ser considerados como degradação térmica do BHET, de acordo com a literatura (Ahmadnian *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015).

A comprovação de que o monômero BHET estava sendo formado reutilizando todos os insumos, foi analisado pelos espectros de FTIR, que estão apresentados no anexo D. As evidências da obtenção de BHET como produto principal das glicólises dos PET pós-consumo foram observadas nos espectros de FTIR (Figura 5.5). Os espectros de infravermelho dos BHET (obtidos dos PET na reutilização de todos os insumos) apresentaram bandas típicas em: 3379 cm^{-1} e 1132 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas; 2971 e 2876 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação de C-H alifático; 1721 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O de éster; 1507 e 1407 cm^{-1} atribuídas a ligação C-H de aromáticos (Al-Sabagh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015).

Por fim, este trabalho mostrou que a recuperação e reutilização de matéria prima e insumos na despolimerização do PET pós-consumo é possível e contribui para o desenvolvimento de um processo produtivo que está em acordo com a abordagem da economia circular.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou o estudo do processo sustentável de reciclagem química do PET pós-consumo, pelo método de glicólise, reutilizando o catalisador (TNT), solvente/agente nucleofílico (EG) e água para obtenção do BHET. Ao final deste estudo pode-se afirmar que:

- No que se refere a síntese do nanotubo de titanato pelo método hidrotérmico houve êxito, obtendo-se nanotubos com diâmetro externo de $8,5 \pm 1,3$ nm;
- Quanto ao que tange a avaliação da despolimerização de PET pós-consumo a partir de *flakes* de PET de diferentes cores, observou-se que, independentemente da cor do *flake* de PET pós-consumo utilizado foram alcançados 100% de conversão do PET e rendimentos em BHET acima de 70% (80% com *flake* verde, 74% com *flake* azul, 85% com *flake* cristal e 72% com a mistura dos *flakes*);
- A reutilização do catalisador foi eficiente e o mesmo mostrou-se ativo em até 12 reações consecutivas, obtendo-se 100% de conversão do PET e rendimentos em BHET acima de 70% até a 10ª reação e de 65% nas duas últimas reações;
- Quanto a recuperação do etilenoglicol (EG) e da água na glicólise do PET pós-consumo, obteve-se uma recuperação de 72% do EG (teor de umidade menor que 0,6%) após doze reações e 87% de recuperação de água (pH aproximadamente neutro e condutividade $< 7 \mu\text{S/cm}$) após seis reações consecutivas;
- Quando a reação de glicólise do PET pós-consumo foi realizada reutilizando catalisador TNT, EG e água na mesma reação, a conversão do PET manteve-se em 100%, enquanto o rendimento em BHET alcançou 77% após três reações realizadas;

Por fim, conclui-se com este estudo que o processo de glicólise do PET pós-consumo pode ser um processo sustentável a partir da recuperação e reutilização do catalisador, do EG e da água. Conseqüentemente, com grande potencial de aplicação em escala maior onde estas etapas podem ser otimizadas com a redução do consumo de matérias primas e insumos e a geração de resíduos produzidos levando a aplicação efetiva do conceito de economia circular.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de trabalhos futuros tem-se:

- Avaliação da pureza do BHET obtido da glicólise do PET pós-consumo;
- Escalonar a síntese do catalisador TNT e as reações de glicólise de PET pós-consumo em uma planta piloto.
- Estudar a síntese de outros polímeros a partir do monômero BHET obtido da despolimerização do PET pós-consumo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPIET. **Brasil recicla 311 mil toneladas de garrafas PET em 2019**. Disponível em: <[ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. 2021, September 6. **Abiplast.org.br**. Estudo aponta que 23,1% dos resíduos plásticos pós-consumo foram reciclados em 2020 no Brasil. <http://www.abiplast.org.br/noticias/estudo-aponta-que-231-dos-residuos-plasticos-pos-consumo-foram-reciclados-em-2020-no-brasil/>.](https://ciclovivo.com.br/inovacao/negocios/brasil-recicla-311-mil-toneladas-de-garrafas-pet-em-2019/#:~:text=De%20acordo%20com%20o%2011%C2%BA,acima%20do%20registrado%20em%202018.>https://ciclovivo.com.br/inovacao/negocios/brasil-recicla-311-mil-toneladas-de-garrafas-pet-em-2019/#:~:text=De%20acordo%20com%20o%2011%C2%BA,acima%20do%20registrado%20em%202018.>>. Acesso em: 6 maio. 2022.</p></div><div data-bbox=)

ABDEL-SHAFY, H. I.; Mansour, M. S. M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian Journal of Petroleum**, vol. 27, n. 4, p. 1275–1290, dez. 2018.

AHMADNIAN, F.; Velasquez, F.; Reichert, K. H. Screening of Different Titanium (IV) Catalysts in the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 2, n. 6, p. 513–521, 4 nov. 2008.

Ai, Q.; Yang, D.; Li, Y.; Shi, J.; Wang, X.; Jiang, Z. (2014). Highly efficient covalent immobilization of catalase on titanate nanotubes. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 83, p. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.11.021>.

AL-SABAGH, A. M. Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 110, p. 364–377, dez. 2014.

ANDRÉ, S. **Optimização do uso da água na indústria**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=be031077f6863f193909d314051b983dc74744cd>>.

AWAJA, F.; Pavel, D. **Recycling of PET**. 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222220710_Recycling_of_PET>. Acesso em: 16 ago. 2022.

BAJON, R. Influence of waves on the three-dimensional distribution of plastic in the ocean. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 187, p. 114533, fev. 2023.

BARNES, D. K. A. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, vol. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 27 jul. 2009.

BATISTA, A.; Júnior, S. **Produção do Poli(Tereftalato de Etileno) modificado com glicerol e derivados**. 2001. Disponível em: http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/AldoBatistaSoaresJunior.pdf.

BATISTA, C. **Água: o que é, características, importância, distribuição e uso**. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/agua/>>. Acesso em: 17 jan. 2023.

BELLIS, MARIA. "A História do Poliéster". **ThoughtCo**, 16 de fevereiro de 2021, [thinkco.com/history-of-polyester-4072579](https://www.thoughtco.com/history-of-polyester-4072579).

BHANDERI, K. K.; Joshi, J. R.; Patel, J. V. Recycling of polyethylene terephthalate (PET Or PETE) plastics – An alternative to obtain value added products: A review. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 100, n. 1, p. 100843, jan. 2023.

CANO, I. Paramagnetic ionic liquid-coated SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 260, P. 118110, JAN. 2020.

CARNÉ S. A.; Collinson, S. R. (2011). The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions. **European Polymer Journal**, vol. 47(10), p. 1970–1976. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013>.

CARVALHO, P. **Determinação da Condutividade.** Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-condutividade/#:~:text=A%20condutividade%20da%20%C3%A1gua%20destilada,u m%20grande%20aumento%20da%20condutividade.>>>. Acesso em: 18 jan. 2023.

CHANDA, M. (2021). Chemical aspects of polymer recycling. In *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 4, Issue 3, p. 133–150. **KeAi Communications Co.** <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.002>.

CHEN, W. Efficient glycolysis of recycling poly(ethylene terephthalate) via combination of organocatalyst and metal salt. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 206, p. 110168, dez. 2022.

CHIAO, Y.W. Waste-battery-derived multifunctional zinc catalysts for glycolysis and decolorization of polyethylene terephthalate. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 325, p. 122302, maio 2023.

CHIARETTI, D. **Mundo produziu 460 milhões de toneladas de plástico em 2019 e reciclou menos de 10%, alerta OCDE.** Disponível em: <<https://valor.globo.com/brasil/noticia/2022/02/22/mundo-produziu-460-milhoes-de-toneladas-de-plastico-em-2019-e-reciclou-menos-de-10percent-alerta-ocde.ghtml>>. Acesso em: 10 maio. 2023.

CHOI, H. M. Hygroscopic Poly(ethylene terephthalate) by Nonaqueous Alkaline Glycolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 46, n. 24, p. 7891–7895, 25 out. 2007.

CHU, J. A life-cycle perspective for analyzing carbon neutrality potential of polyethylene terephthalate (PET) plastics in China. **Journal of Cleaner Production**, vol. 330, p. 129872, jan. 2022.

CONTI, I. Legislation to limit the environmental plastic and microplastic pollution and their influence on human exposure. **Environmental Pollution**, vol. 288, p. 117708, nov. 2021.

COSNITA, M.; Cazan, C.; Duta, A. (2017). The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber, polyethylene terephthalate, high density polyethylene and wood composites. **Journal of Cleaner Production**, vol. 165, p. 630–636. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.103>.

D. SCHWANTES, “Chemical Recycling of PET from Industrial Filters post-consumption,” Federal University of São Carlos, 2006.

DASGUPTA, S.; Sarraf, M.; Wheeler, D. Plastic waste cleanup priorities to reduce marine pollution: A spatiotemporal analysis for Accra and Lagos with satellite data. **Science of The Total Environment**, vol. 839, p. 156319, set. 2022.

DE VOS, L.; van de Voorde, B.; van Daele, L.; Dubruel, P.; van Vlierberghe, S. (2021). Poly(alkylene terephthalate)s: From current developments in synthetic strategies towards applications. **In European Polymer Journal** (Vol. 161). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110840>.

DENG, L. New effective catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate waste: Tropine and tropine-zinc acetate complex. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 334, p. 116419, jul. 2021.

DOAN, H. N. Recycled PET as a PDMS-Functionalized electrospun fibrous membrane for oil-water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, n. 4, p. 103921, ago. 2020.

EL RUBY Mohamed, A.; Rohani, S. (2011). Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): Progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. **In Energy and Environmental Science** vol. 4, Issue 4, p. 1065–1086. <https://doi.org/10.1039/c0ee00488j>.

ERIKSEN, M.; Lebreton, L. C. M.; Carson, H. S.; Thiel, M.; Moore, C. J.; Borerro, J. C.; Galgani, F.; Ryan, P. G.; Reisser, J. (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. **PLoS ONE**, 9(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.

FERREIRA, M. 2021, October 8. Conheça os plásticos 6 (polímeros) mais consumidos no Brasil. **Fala Barreiras**. <https://falabarreiras.com/engenharia/conheca-os-plasticos-6-polimeros-mais-consumidos-no-brasil/>.

FONSECA, T. G.; de Almeida, Y. M. B.; Vinhas, G. M. (2014). Chemical recycling of post-consumer PET: Structural characterization of terephthalic acid and the effect of alkaline hydrolysis at low temperature. *Polimeros*, vol. 24(5), p. 567–571. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1583>.

FOOLMAUN, R.K.; Ramjeewon, T., 2013. Comparative life cycle assessment and social life cycle assessment of used polyethylene terephthalate (PET) bottle in Mauritius. **Int. J. Life Cycle Assess.** Vol. 18, p. 155–171. <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0447-2>.

FORKNER M. W.; Robson J. H.; Snelling W. M.; Martin A. E.; Murphy F. H. and Parsons T. E., **Glycols–Ethylene Glycols**, 2004.

GALDEANO, L. **Tratado da ONU incentiva reuso para combater lixo plástico**. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2022/03/tratado-da-onu-incentiva-reuso-para-combater-lixo-plastico.shtml>>. Acesso em: 19 ago. 2022.

GEORGE, N.; Kurian, T. (2014). Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) Waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 53(37), p. 14185–14198. <https://doi.org/10.1021/ie501995m>.

GEUEKE, B.; Groh, K.; Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. **In Journal of Cleaner Production**, vol. 193, p. 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>.

GHAEMY, M.; Mossaddegh, K. (2005). Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 90(3), p. 570–576. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.03.011>.

GONÇALVES, M. **Transformando dejetos de PET em materiais de importância tecnológica**. 2005. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-92MTW6/1/disserta__o__pet__marcelo_07__final__corrigidac.pdf.

HENRIQUE, P.; Gundappa Satyanarayana, K.; Wypych, F. (n.d.). Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. In **Materials Research**, vol. 12. www.scirus.com.

HUANG, J. Depolymerization of polyethylene terephthalate with glycol under comparatively mild conditions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 208, p. 110245, fev. 2023.

IMRAN, M.; Lee, K. G.; Imtiaz, Q.; Kim, B. K.; Han, M.; Cho, B. G.; Kim, D. H. (2011). Metal-oxide-doped silica nanoparticles for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol.11(1), p. 824–828. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3201>.

IMRAN, M. “Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis,” **Polym. Degrad. Stab.**, vol. 98, no. 4, p. 904–915, 2013.

JANKAUSKAITĖ, V.; Macijauskas, G.; Lygaitis, R. (2008). Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. In **MEDŽIAGOTYRA**, vol. 14, Issue 2.

JEHANNO, C. Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt. **Green Chemistry**, vol. 20, n. 6, p. 1205–1212, 2018.

JEYA, G.; Dhanalakshmi, R.; Anbarasu, M.; Vinitha, V.; Sivamurugan, V. (2022). A short review on latest developments in catalytic depolymerization of Poly (ethylene terephthalate) wastes. In **Journal of the Indian Chemical Society** vol. 99, Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100291>.

JIANG, Z. Poly(ionic liquid)s as efficient and recyclable catalysts for methanolysis of PET. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 199, p. 109905, maio 2022.

KARAYANNIDIS, G. P.; Achilias, D. S. (2007). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Macromolecular Materials and Engineering**, vol. 292 (2), p.128–146. <https://doi.org/10.1002/mame.200600341>.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hirano, M.; Hoson, A.; Oyamada, K. Preparation of TiO₂-based powders with high photocatalytic activities. **Journal of Materials Research**.v 12, p.607-609, 1997.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**. V 14, p. 3160-3163, 1998.

KATHALEWAR, M. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, vol. 76, n. 1, p. 147–156, jan. 2013.

LALDINPUII, Z. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with biomass-waste derived recyclable heterogeneous catalyst. **Waste Management**, vol. 126, p. 1–10, maio 2021.

LAVILLE, S.; TAYLOR, M. **A million bottles a minute: world's plastic binge “as dangerous as climate change”**. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2017/jun/28/a-million-a-minute-worlds-plastic-bottle-binge-as-dangerous-as-climate-change>>. Acesso em: 3 ago. 2022.

Li, Y. Zinc-doped ferrite nanoparticles as magnetic recyclable catalysts for scale-up glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes. **Advanced Powder Technology**, vol. 33, n. 3, p. 103–444, mar. 2022.

LIGUORI, F.; Moreno-Marrodán, C.; Barbaro, P. (2021). Valorisation of plastic waste via metal-catalysed depolymerisation. In *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 17, p. 589–621. **Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften**. <https://doi.org/10.3762/BJOC.17.53>

LIMA, G. R.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R.; Santana, R. M. C. (2017). Titanate nanotubes as new nanostructured catalyst for depolymerization of PET by glycolysis reaction. **Materials Research**, vol. 20, p. 596–602. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0645>.

LIMA, G. R. Titanate Nanotubes Modified With Zinc and Its Application in Post-Consumer PET Depolymerization. **Macromolecular Symposia**, vol. 383, n. 1, p. 1800008, fev. 2019.

LIU, W.; Sun, W.; Borthwick, A.G.L.; Ni, J. Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Vol. 434, p. 319– 328, 2013.

LÓPEZ-FONSECA, R.; Duque-Ingunza, I.; de Rivas, B.; Arnaiz, S.; Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2010). Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95(6), p. 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>.

LÓPEZ-FONSECA, R.; Duque-Ingunza, I.; de Rivas, B.; Flores-Giraldo, L.; Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2011). Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. **Chemical Engineering Journal**, vol. 168(1), p. 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.031>.

MANO, E. B.; Mendes, L. C. Polímeros de Interesse Industrial – Fibras. Introdução a Polímeros. 2. ed. Rio de Janeiro: **Edgar Blücher**, 1999. p. 107-119.

MARTIN, E. J. P.; Oliveira, D. S. B. L.; Oliveira, L. S. B. L.; Bezerra, B. S. (2021). Life cycle comparative assessment of pet bottle waste management options: A case study for the city of Bauru, Brazil. **Waste Management**, vol. 119, p. 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.041>.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. **Química Nova**, vol. 28, n. 2, p. 264–273, mar. 2005.

MARTÍNEZ-Klimov M.E; P. Hernandez-Hipólito; T. E. Klimova, D. A. Solís-Casados, and M. Martínez-García, “Development of reusable Palladium 75 catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for the Heck reaction,” *J. Catal.*, vol. 342, p. 138–150, 2016.

MELO, J.R.M; Cintra, L.S.C.; Luz, C.N.M.L. Educação ambiental: Reciclagem do lixo no contexto escolar. **Revista Multidebates, Palmas**, ano 2020, 11 jan. 2021.

MOHAMMADI, S.; Enayti, M. Dual catalytic activity of antimony (III) oxide: The polymerization catalyst for synthesis of polyethylene terephthalate also catalyze depolymerization. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 206, p. 110180, dez. 2022.

MONTEIRO, W. F. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, vol. 368, n. 1, p. 93–97, out. 2016.

MONTEIRO, W. F.; Vieira, M. O.; Laschuk, E. F.; Livotto, P. R.; Einloft, S. M. O.; de Souza, M. O.; Ligabue, R. A. (2020). Experimental-theoretical study of the epoxide structures effect on the CO₂ conversion to cyclic carbonates catalyzed by hybrid titanate nanostructures. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 37, p. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.024>.

MOORE, C.J. (2003). Trashed: across the Pacific Ocean, plastics, **plastics everywhere**. Nat. Hist. Vol. 112 (9).

MOORE, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, vol. 108(2), p. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>.

MORALES-CASELLES, C. An inshore–offshore sorting system revealed from global classification of ocean litter. **Nature Sustainability**, vol. 4, n. 6, p. 484–493, 10 jun. 2021.

MOZIA, S. “Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 3, p. 263–272, 2010.

Murray R Gregory (1991) The hazards of persistent marine pollution: drift plastics and conservation islands. **Journal of the Royal Society of New Zealand**, 21:2, 83-100, DOI: 10.1080/03036758.1991.10431398.

NAJAFI-SHOA, S. Cobalt-based ionic liquid grafted on graphene as a heterogeneous catalyst for poly (ethylene terephthalate) glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 192, p. 109691, out. 2021.

OLABISI O., *Handbook of thermoplastics*. Marcel Dekker, 1997.

PAOLI, M. A. D.; Romão, W.; Spinacé, M. A. S. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, vol. 19, n. 2, p. 121–132, jun. 2009.

PASZUN, D., Sychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

PLASTICS - THE FACTS 2020 - **Plastics Europe**. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

PLASTICS EUROPE - **Enabling a sustainable future**. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/>>. Acesso em: 14 nov. 2022.

PUDACK, C.; Stepanski, M.; Fässler, P. PET Recycling – Contributions of Crystallization to Sustainability. **Chemie Ingenieur Technik**, vol. 92, n. 4, p. 452–458, 16 jan. 2020.

RAUL R.D, “Reactive Melt Modification of Polyethylene Terephthalate,” 2003.

RAVINDRANATH, K.; Mashelkar R. A. “Polyethylene terephthalate I. Chemistry, thermodynamics and transport properties,” **Chem. Eng. Sci.**, vol. 41, n°. 9, p. 2197–2214, 1986.

REISSER, J.; Shaw J.; Wilcox, C.; Hardesty, B.; Proietti M. (2013) Marine plastic pollution in the waters around Australia: Characteristics, concentrations and pathways. **PloS one 8**: doi:10.1371/ journal. pone.0080466.

RODRIGUES, G. L. C. Titanate nanotubes: Effect of rare earth insertion, thermal treatment and their optical properties. **Optical Materials**, vol. 127, p. 112302, maio 2022.

ROMÃO, W.; Spinacé, M. A. S.; Paoli, M. A. D. Poly(ethylene terephthalate), PET: a review of synthesis processes, degradation mechanisms and recycling. **polymers**, vol. 19, no. 2, p. 121–132, Jun. 2009.

SAVOCA, M. S.; McInturf, A. G.; Hazen, E. L. Plastic ingestion by marine fish is widespread and increasing. **Global Change Biology**, vol. 27, n. 10, p. 2188–2199, 9 fev. 2021.

SHARIFIAN, S.; Asasian-Kolur, N. (2022). Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: Theory, methods and applications. In **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 163. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105496>.

SIMIELLI, E.R.; Santos, P. A. Plásticos de Engenharia – Principais Tipos e sua Moldagem por Injeção. São Paulo: Artliber, 1 ed., 2010.

SINHA, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 18, n. 1, p. 8–25, 3 set. 2008.

SUN, Y. L. Rhodium-based bidentate phosphorus ligand catalyst for direct synthesis of ethylene glycol. **Molecular Catalysis**, vol. 524, p. 112288, maio 2022.

TROEV, K.; Grancharov, G.; Tsevi, R.; Gitsov, I. (2003). *A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)*.

VASCONCELOS, Y. **Planeta plástico**. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/planeta-plastico>. Acesso em: 25 ago. 2022.

VENKATACHALAM, S. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). **Polyester**, 26 set. 2012.

VINÍCIUS, C.; SILVA, G. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências exatas, Programa de Pós-graduação em Química. **Glicólise de PET Pós-Consumo Catalisada por Líquidos Iônicos Glycolysis of Post-Consumer PET Catalyzed by Ionic Liquids**.

WANG, Q. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process. **Green Chemistry**, vol. 14, n. 9, p. 2559, 2012.

WANG, T.; Liu, W.; Xu, N.; Ni, J. "Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures," *J. Hazard.Mater.*, vol. 250–251, p. 379–386, 2013.

WANG, Q. First-Row Transition Metal-Containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 3, n. 2, p. 340–348, 22 jan. 2015.

WANG, S. Sodium titanium tris(glycolate) as a catalyst for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis and repolycondensation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 114, p. 105–114, abr. 2015.

WANG, T. Metal ions immobilized on polymer ionic liquid as novel efficient and facile recycled catalyst for glycolysis of PET. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 194, p. 109751, dez. 2021.

WANG, R. A new class of catalysts for the glycolysis of PET: Deep eutectic solvent@ZIF-8 composite. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 183, p. 109463, jan. 2021.

Willey, J. *Encyclopedia of Packaging Technology*, 2nd ed. pubs John Wiley & Sons, New York, pp 742-745 (1997).

WWF Brasil. Disponível em:

<https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/programa_marinho/plasticovaleouro/>. Acesso em: 29 jul. 2022.

Xi, G, Lu, M, Sun, C, "Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)," **Polym. Degrad. Stab.**, vol. 87, no. 1, p. 117–120, Jan. 2005.

Xin, J.; Zhang, Q.; Huang, J.; Huang, R.; Jaffery, Q. Z.; Yan, D.; Zhou, Q.; Xu, J.; Lu, X. (2021). Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. **Journal of Environmental Management**, 296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113267>.

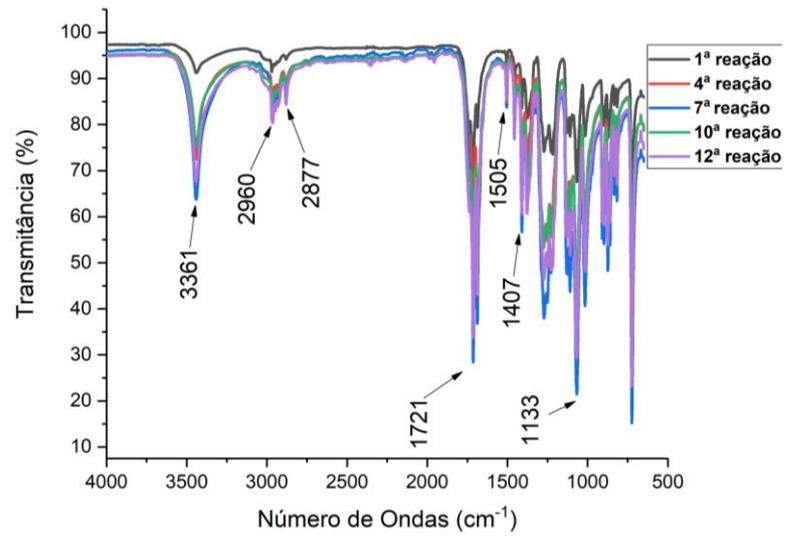
YUE, H. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, vol. 41, n. 11, p. 4218–4244, 15 maio 2012.

ZHANG, H. A highly porous MgAl_2O_4 spinel-supported Mn_3O_4 as a reusable catalyst for glycolysis of postconsumer PET waste. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, vol. 115, p. 251–262, nov. 2022.

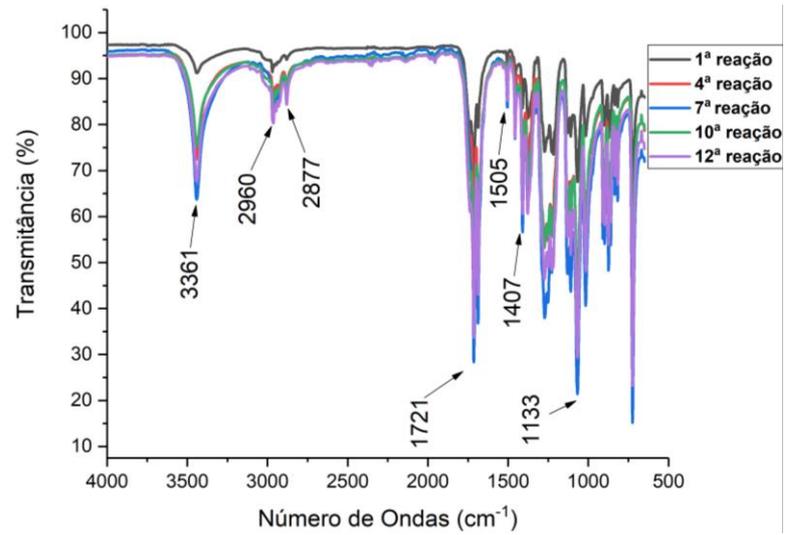
ZHANG, Y.; Yuan, Y.; Tan, W. Influences of humic acid on the release of polybrominated diphenyl ethers from plastic waste in landfills under different environmental conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 230, p. 113122, jan. 2022.

ZHU, M. Investigation of solid catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate. **Chemical Engineering Journal**, vol. 185-186, p. 168–177, mar. 2012.

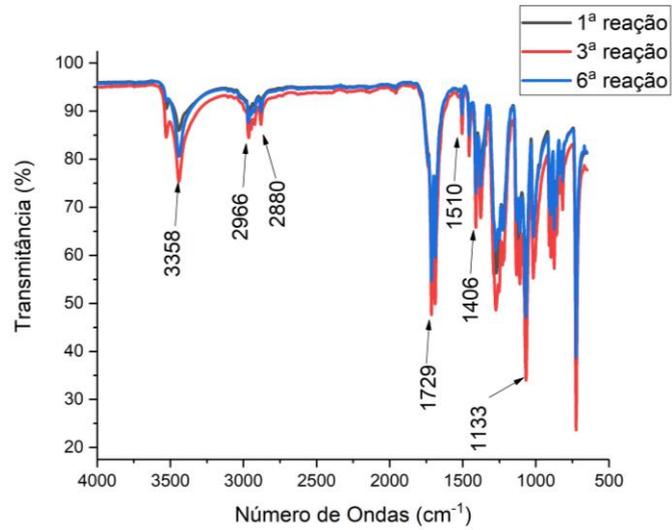
ANEXOS



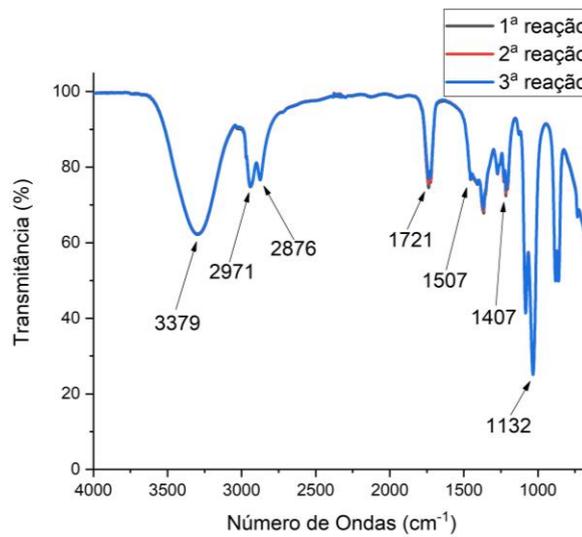
Anexo A. Espectro de infravermelho do BHET obtido da reutilização do catalisador TNT.



Anexo B. Espectro de infravermelho do BHET obtido da reutilização do EG.



Anexo C. Espectro de FTIR do BHET obtido no reciclo da água.



Anexo D. Espectro de FTIR do BHET obtido no reciclo de todos os insumos.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br