

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET POR GLICÓLISE CATALISADA POR
NANOTUBOS DE TITANATOS**

**GABRIELLE RITTER LIMA
BACHARELA EM QUÍMICA**

**Porto Alegre
2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET POR GLICÓLISE CATALISADA POR
NANOTUBOS DE TITANATOS

GABRIELLE RITTER LIMA
BACHARELA EM QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Ruth Marlene Campomanes Santana
CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Rosane Angélica Ligabue

Porto Alegre
2018

São as perguntas que não sabemos responder que mais nos ensinam. Elas nos ensinam a pensar. Se você dá uma resposta a um homem, tudo o que ele ganha é um fato qualquer. Mas, se você lhe der uma pergunta, ele procurará suas próprias respostas.

(Patrick Rothfuss)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que são tudo.

AGRADECIMENTOS

À professora Ruth Marlene Campomanes Santana por me receber tão bem quando cheguei ao LAPOL, pelo apoio, dedicação e por ter acreditado na ideia que por fim se tornaria esse trabalho. À professora Rosane Ligabue pelo apoio desde minha graduação e tempos de IC, pela confiança, ensinamentos e dedicação.

Aos meus pais, Eduardo e Karen, e minha irmã Bruna, que mesmo não entendendo muito bem o que eu fazia, me apoiaram muito durante esta fase. Amo muito vocês!

Ao Mateus, por sempre me apontar o caminho certo, mesmo que muitas vezes eu não enxergue ou demonstre certa resistência em chegar lá. Pelos ensinamentos (que não foram poucos), amizade, risadas, conversas. Principalmente pelo amor dedicado a mim nestes quase 5 anos.

Aos meus colegas de LAPOL, parceiros de congressos e amigos que adquiri, muito obrigada pela ajuda, apoio, risadas e amizade. Em especial à Luana, que foi quase uma guia durante o percurso.

Ao Wesley, que mesmo não querendo uma IC nos meus tempos de graduação, me recebeu super bem, com o tempo se tornando um amigo querido. Obrigada pelas risadas, brincadeiras, conselhos, análises realizadas (e foram várias), mas principalmente, por colocar meu pé no chão quando eu já estava enlouquecendo (muitas vezes em domingos altas horas da noite). Que nossa parceria em trabalhos continue prosperando.

À Michele por me receber tão bem quando retornei ao LOR e à Carol "Sunshine" por sua caminhada comigo durante a graduação e nosso "reencontro" nessa vida de mestrandas.

À Kati, que mesmo longe está sempre por perto.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M pela oportunidade. À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

PUBLICAÇÕES

REVISTAS

1. **Lima, G. R.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R. A.; Santana, R. M. C.** Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. *Materials Research*. 20 (Suppl. 2), 588-595. Epub November 06, 2017. <https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0645>

CONGRESSOS

1. **Lima, G. R.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R. A.; Santana, R. M. C.** Influência da Granulometria de PET Pós-consumo na Reação de Despolimerização por Glicólise. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal - RN, BR.
2. **Lima, G. R.; Monteiro, W. F.; Toledo, B. O.; Ligabue, R. A.; Santana, R. M. C.** Titanate Nanotubes Modified with Zinc Acetate and Its Application in PET Depolymerization. XVI Brazil MRS Meeting, 2017, Gramado - RS, BR.
3. **Lima, G. R.; Monteiro, W. F.; Toledo, B. O.; Ligabue, R. A.; Santana, R. M. C.** Nanotubos de Titanatos Modificados com Zinco e Sua Aplicação na Despolimerização de PET Pós-consumo. XIV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia - SP, BR.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	13
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Poli (tereftalato de etileno)	20
3.2. Produção de PET.....	21
3.2.1. Pré-polimerização	22
3.2.2. Policondensação	22
3.2.3. Polimerização no estado sólido.....	23
3.2.4. Catalisadores e Aditivos.....	23
3.3. Consumo e Reciclagem de PET no Brasil.....	24
3.4. Reciclagem de polímeros	26
3.4.1. Reciclagem química do PET	27
3.4.1.1. Termólise	27
3.4.1.2. Solvólise.....	28
3.4.2. Glicólise do PET	31
3.5. Catalisadores para despolimerização de PET por glicólise	31
3.5.1. Nanotubos de Titanatos	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Materiais.....	37
4.2. Métodos.....	38
4.2.1. Síntese dos Nanotubos de titanatos	38
4.2.2. Modificação dos Nanotubos de titanatos.....	39
4.2.2.1. Modificação com zinco (ZnTNT)	39
4.2.3. Moagem de PET	39
4.2.4. Glicólise de PET.....	41

4.2.4.1. Conversão de PET	41
4.2.4.2. Rendimento de BHET	42
4.2.4.3. Atividade Catalítica.....	42
4.2.4.4. Avaliação da influência da natureza do catalisador e do tempo reacional	42
4.2.4.5. Otimização dos parâmetros reacionais	43
4.2.4.6. Avaliação da influência da modificação do catalisador e do tempo reacional	44
4.3. Técnicas de Caracterização	44
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – MEV-FEG	44
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	44
4.3.3. Difração de Raio-X – DRX	45
4.3.4. Isoterma de Adsorção-Dessorção de N ₂	45
4.3.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR....	45
4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	46
4.3.7. Análise Termogravimétrica – TGA	46
4.3.8. Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. Caracterização dos catalisadores.....	47
5.1.1. Caracterização Morfológica dos Catalisadores	47
5.1.2. Caracterização Estrutural dos Catalisadores	50
5.2. Reações de Despolimerização de PET por Glicólise	52
5.2.1. Influência do tipo de catalisador e do tempo reacional	53
5.2.2. Otimização dos Parâmetros Reacionais	54
5.2.3. Nanotubos de Titanatos com Zinco.....	57
5.2.4. Caracterização do Produto das Reações de Glicólise de PET	59
6. CONCLUSÕES	66
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
ANEXOS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática da unidade de repetição do PET (adaptado de [19]).	20
Figura 3.2. Rotas de síntese do PET (adaptado de Romão <i>et al.</i> [14]).	22
Figura 3.3. Disposição de resíduos de embalagens PET em a) garrafas prensadas em unidade de triagem e b) local inadequado (lixão). Fonte: www.oeco.org.br e www.amazonia.org . Acessado em agosto de 2017.	25
Figura 3.4. Evolução do (a) consumo (kTon) e (b) reciclagem (kTon) de PET no Brasil (adaptado de ABIPET [35] e ABRELPE [37], respectivamente).	25
Figura 3.5. Esquema representativo das reações de reciclagem química de PET: a) Hidrólise, b) Metanólise, c) Aminólise e d) Glicólise (adaptado de Rosmaninho [26]).	29
Figura 3.6. Reação de glicólise de PET utilizando etilenoglicol (adaptado de Rosmaninho [26]).	31
Figura 3.7. Esquema representativo para o mecanismo de formação dos TNT (adaptado de Bavykin <i>et al.</i> [79]).	35
Figura 3.8. Difractogramas apresentados por Camposeco <i>et al.</i> (2016) para as nanoestruturas sintetizadas (adaptado de Camposeco <i>et al.</i> [10]) a) nanotubos com prata, ouro, paládio e platina e b) nanotubos com cério, lantânio, ferro, manganês, vanádio e tungstênio.	36
Figura 4.1. Fluxograma de materiais, metodologias e caracterizações para as quatro etapas do trabalho.	37
Figura 4.2. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para a obtenção dos TNT.	38
Figura 4.3. Esquema representativo do sistema utilizado para modificação dos TNT à ZnTNT.	39
Figura 4.4. Imagem dos materiais de partida a) pellets de PET virgem e b) corpo de garrafas de PET pós-consumo.	40
Figura 4.5. Imagens dos flocos de PET após moagem nas granulometrias a) 1,00-2,36 mm, b) 2,36-4,75 mm e c) maior que 4,75 mm.	40

Figura 4.6. Sistema reacional utilizado para todas as reações de despolimerização de PET por glicólise.	41
Figura 5.1. Imagem de MEV dos nanotubos: (a) TNT obtidos pelo método hidrotérmico para uma magnificação de 50k; (b) TNT modificados com zinco (ZnTNT) para uma magnificação de 50k; (c) TNT para uma magnificação de 100k e (d) ZnTNT para uma magnificação de 100k.	48
Figura 5.2. Espectros de EDS para os nanotubos: a) TNT e b) ZnTNT.	49
Figura 5.3. Imagem de TEM dos nanotubos: (a) TNT obtidos pelo método hidrotérmico e (b) ZnTNT, para uma magnificação de 410k.	49
Figura 5.4. Difractogramas obtidos para os nanotubos TNT e ZnTNT.	50
Figura 5.5. Resultados dos nanotubos TNT e ZnTNT obtidos por a) Isoterma de Adsorção de N ₂ e b) diâmetro de poro.	51
Figura 5.6. Espectros de infravermelho obtidos para os TNT e ZnTNT na faixa de (a) 4000-650 cm ⁻¹ (modo transmitância), (b) 2000-1200 cm ⁻¹ (modo absorvância) e (c) 1000-800 cm ⁻¹ (modo absorvância).	52
Figura 5.7: Efeito da razão mássica de (a) EG:PET (para porcentagem molar de TNT 1 mol%, 4h) e razão em mol% de (b) porcentagem molar de TNT (para EG:PET 4:1; 4h) em rendimento de BHET para PET virgem e pós-consumo.	56
Figura 5.8: Mecanismo proposto de despolimerização de PET por glicólise catalisada por TNT.	59
Figura 5.9: Curvas de DSC para o BHET obtido a partir de PET virgem e pós-consumo com a utilização de TNT e Zn(OAc) ₂ em 4 h de reação.	60
Figura 5.10: Curvas de TGA para o BHET obtido a partir de PET virgem e pós-consumo com a utilização de TNT e Zn(OAc) ₂ em 4 h de reação.	61
Figura 5.11: Espectro de ¹ H-RMN de BHET obtido a partir de PET pós-consumo com a utilização de TNT em 4 h de reação.	62
Figura 5.12: Espectro de ¹³ C-RMN de BHET obtido a partir de PET pós-consumo com a utilização de TNT em 4 h de reação.	63
Figura 5.13: Curvas de DSC para o BHET obtido a partir de PET pós-consumo com granulometrias de (Gran. 1) 1,00 - 2,36 mm, (Gran. 2) 2,36 - 4,75 mm e (Gran. 3) > 4,75 mm para 4 h de reação de glicólise.	63

Figura 5.14: Curvas de (a) DSC e (b) TGA para o BHET obtido a partir de PET virgem e PET pós-consumo com uma razão de EG:PET de 4:1 e porcentagem molar de TNT 1 mol% para 4 h de reação de glicólise..... 64

Figura 5.15: Curvas de (a) DSC e (b) TGA para o BHET obtido a partir de PET pós-consumo com ZnTNT como catalisador..... 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Viscosidade intrínseca de PET comercial de acordo com a aplicação final (adaptado de Dhavalikar [20]).	21
Tabela 3.2. Diferentes trabalhos sobre reciclagem química de PET.	30
Tabela 3.3. Catalisadores estudados para a despolimerização de PET por glicólise (adaptado de Bartolome [6]).	33
Tabela 4.1. Condições reacionais para avaliação da influência do tempo de reação e do tipo de catalisador.	43
Tabela 4.2. Condições reacionais para avaliação da influência da granulometria.	43
Tabela 4.3. Condições reacionais para otimização de parâmetros reacionais.	43
Tabela 4.4. Condições reacionais para avaliação da influência do tempo de reação e do tipo de catalisador.	44
Tabela 5.1. Valores de rendimento, TON e TOF para BHET obtidos em diferentes tempos para PET virgem e pós-consumo com $Zn(OAc)_2$ e TNT como catalisadores.	53
Tabela 5.2: Resultados de rendimento (%), TON e TOF obtidos para BHET nas diferentes granulometrias de PET pós-consumo e tempos reacionais com TNT como catalisador.	55
Tabela 5.3. Valores de rendimento, TON e TOF de BHET obtidos em para as diferentes razões de EG:PET e porcentagens molares de TNT para PET virgem e pós-consumo.	57
Tabela 5.4. Valores de rendimento e eficiência catalítica BHET obtidos em diferentes tempos para PET pós-consumo com TNT e ZnTNT como catalisador.	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller
BHAT	Tereftalato de Bis(hidroxialquila) (do inglês, <i>Bis Hydroxyalkyl Terephthalate</i>)
BHET	Tereftalato de Bis(2-hidroxietila) (do inglês, <i>Bis Hydroxyethyl Terephthalate</i>)
BHJ	Barrett-Joyner-Halenda
¹³ C-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ 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>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EG	Etilenoglicol
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (do inglês, <i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC/MS	Espectrometria de Massas Acoplada a Cromatografia Gasosa (do inglês, <i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>)
GP	Grau de Polimerização
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ Hidrogênio
HTNT	Nanotubos de Titanatos Protonados
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MTNT	Nanotubos de Titanatos Modificados com Metal
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PET-PCR grau alimentício	Poli(tereftalato de etileno) pós-consumo reciclado grau alimentício
PP	Polipropileno

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SSP	Polimerização no Estado Sólido (do inglês, <i>Solid State Polymerization</i>)
TDA	Tereftal-di-amida (do inglês, <i>Terephthalic Diamide</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
Tg	Temperatura de Transição Vítreia
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
Tm	Temperatura de Fusão
TNT	Nanotubos de Titanatos (do inglês, <i>Titanate Nanotubes</i>)
TOF	Frequência de Rotação (do inglês, <i>Turnover Frequency</i>)
TON	Número de Rotação (do inglês, <i>Turnover Number</i>)
TPA	Ácido Tereftálico (do inglês, <i>Terephthalic Acid</i>)
UATR	Refletância Atenuada Total Universal (do inglês, <i>Universal Attenuated Total Reflectance</i>)
UV	Ultravioleta
V.I.	Viscosidade Intrínseca
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (do inglês, <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
Zn(OAc) ₂	Acetato de Zinco
ZnTNT	Nanotubos de Titanatos Modificados com Zinco

RESUMO

O poli(tereftalato de etileno), PET, é um material polimérico importante, largamente utilizado na produção de garrafas para refrigerante e água mineral. Entretanto, a destinação das embalagens de PET pós-consumo vem criando sérias preocupações econômicas e ambientais. Uma das alternativas de destino desse material é a reciclagem química por glicólise, tendo como objetivo a produção do monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET). Esta reação, embora referenciada, ainda apresenta problemas como rendimento de BHET e tempo de reação, entre outros, tendo como desafio o desenvolvimento de novos catalisadores eficientes e altamente seletivos. Dentro deste contexto, o presente trabalho busca estudar a atividade catalítica de um material nanoestruturado, os nanotubos de titanatos (TNT), na glicólise de PET (virgem e pós-consumo) comparado ao acetato de zinco (catalisador mais utilizado citado em literatura), a otimização de alguns parâmetros reacionais (granulometria de PET pós-consumo, razão Etilenoglicol:PET, porcentagem molar de TNT) e uma modificação dos nanotubos com zinco (ZnTNT) na despolimerização do PET. Para a caracterização dos produtos as principais técnicas utilizadas foram a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), além de resultados de rendimento, *turnover number* (TON) e *turnover frequency* (TOF). A despolimerização ocorreu por reação de glicólise utilizando PET virgem e pós-consumo e etilenoglicol para diferentes tempos a uma temperatura de 196°C. Os principais resultados mostram os TNT como catalisadores promissores, apresentando rendimentos em BHET de 83,9 e 76,7%, para PET virgem e pós-consumo, respectivamente, para 3 horas de reação. Esses valores são equiparáveis aos obtidos quando utilizado acetato de zinco, em que foi alcançado 79,4% (PET virgem) e 80,8% (PET pós-consumo). Após a modificação dos TNT com zinco, os resultados de rendimento em BHET alcançaram 87,1% para 3 horas de reação na menor granulometria estudada, demonstrando ser um catalisador ainda mais eficiente para essa reação.

Palavras-chave: PET, glicólise, despolimerização, reciclagem química, nanotubos de titanatos.

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate, PET, is an important polymer material, widely used in the production of bottles for soda and mineral water. However, the disposal of post-consumer PET packaging has created serious economic and environmental concerns. One of the alternatives for the disposal of this material is the chemical recycling by glycolysis, aiming the production of the monomer bis-(2hydroxyethyl) terephthalate (BHET). This reaction, although referenced, still presents problems such as BHET yield and reaction time, among others, having as challenge the development of new efficient and highly selective catalysts. In this context, the present work aims to study the catalytic activity of a nanostructured material, the titanate nanotubes (TNT) in PET glycolysis (virgin and post-consumer) compared to zinc acetate (the most used catalyst cited in literature), the study of some reaction parameters (post-consumer PET granulometry, Ethylene glycol:PET ratio and TNT molar percentage) and a modification of the catalyst with zinc (ZnTNT) in the depolymerization of PET. For the characterization of the products, the main techniques used were Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR), as well as yield, turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) results. The depolymerization occurred by glycolysis reaction using virgin and post-consumer PET and ethylene glycol at different times at a temperature of 196°C. The main results show TNT as promising catalysts, with yields of BHET yields of 83.9 and 76.7%, for virgin and post-consumer PET, respectively, for 3 hours of reaction. These values are similar to those obtained when zinc acetate was used, in which 79.4% (virgin PET) and 80.8% (post-consumer PET) were reached. After the modification of the TNT with zinc, the yield results in BHET reached 87.1% for 3 hours of reaction at the smaller particle size studied, proving itself to be an even more efficient catalyst for this reaction.

Keywords: PET, glycolysis, depolymerization, chemical recycling, titanate nanotubes.

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um importante polímero de engenharia que apresenta diversas aplicações, podendo ser utilizado como fibras têxteis, fibras de alta resistência, filmes fotográficos, garrafas de refrigerante e água mineral, entre outros, devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas [1]. Entretanto, por conta do crescente consumo como *commoditie* e sua não-biodegradabilidade, a eliminação de resíduos de PET tem se tornado uma séria preocupação, tanto econômica quanto ambiental[2,3].

A reciclagem de PET pós-consumo é uma abordagem eficaz para atenuar o consumo de recursos e, ainda, proteger o meio ambiente. Existem quatro principais formas de se reciclar polímeros: reprocessamento (reciclagem primária), reciclagem mecânica (secundária), reciclagem química (terciária) e reciclagem energética (quaternária) [4]. Entre estes métodos, a reciclagem química é a forma mais interessante e ambientalmente correta pois apresenta a possibilidade de obtenção, como produto reacional, dos monômeros de partida utilizados na produção de PET, podendo ser integrada na fabricação da resina para utilização como acondicionante de alimentos e bebidas. Apesar dos métodos mecânicos serem menos onerosos, a legislação brasileira é rigorosa para reciclagem de PET pós-consumo em sua utilização em novas embalagens alimentícias. Desta forma, a reciclagem química se torna atrativa.

A reciclagem química, ou despolimerização, de PET pode ser conduzida de diversas formas: hidrólise, em condições ácidas ou básicas, que resulta em ácido tereftálico (TPA); alcóólise, utilizando-se principalmente metanol como solvente, promove a formação de tereftalato de dimetila (DMT); na glicólise têm-se a inserção de um diol em cadeias de PET para fornecer tereftalato de bis(hidroxialquila) (BHAT), entretanto o principal diol utilizado é o etilenoglicol (EG), pois resulta em tereftalato de bis(2-hidroxietila) (BHET), que pode ser facilmente integrado em uma planta convencional de produção de PET [5].

Um dos grandes desafios para a despolimerização de PET por glicólise é aliar o uso de um catalisador eficiente e *ecofriendly* a condições reacionais ótimas, com alto rendimento. De acordo com a literatura, cada uma dessas questões foi resolvida separadamente, restando juntá-las em um processo ainda mais eficiente [6].

Em relatos da literatura, diferentes autores obtiveram valores de rendimentos altos na despolimerização de PET por glicólise [7,8], entretanto os catalisadores utilizados requerem condições drásticas (alta pressão e/ou temperatura), resultando em baixa seletividade em BHET ou ainda elevado custo ou tempo para fabricação.

Dentre os diferentes tipos de materiais mais estudados atualmente para aplicação em catálise, os nanomateriais estão em franco crescimento, podendo ser utilizados de muitas formas, sendo algumas delas nanopartículas, nanocristais, nanofolhas, nanofios, nanofitas ou ainda nanotubos [9], apresentando propriedades únicas, que quando combinadas, não se encontram em materiais tradicionais. Em recente estudo, foi mostrado que nanotubos de titanatos (TNT) possuem sítios ácidos de Brønsted e Lewis [10], tornando-os eficientes catalisadores [11], que podem ser chamados de catalisadores de ácido sólido. Até o presente momento da atual pesquisa, não existem estudos referentes à atividade catalítica dos TNT na despolimerização de PET por glicólise, representando uma área ainda inexplorada.

Neste contexto, o presente trabalho busca avaliar a atividade catalítica de um material nanoestruturado, nanotubos de titanatos (TNT), que ainda não foram utilizados como catalisador para a reciclagem química de PET, em comparação com acetato de zinco, que é o principal catalisador citado na literatura, mas que apresenta algumas limitações (como quantidade de catalisador utilizado, o tempo e o rendimento da reação), na reação de despolimerização de PET. Além disso, pretende-se avaliar o efeito do PET virgem e pós-consumo por glicólise em diferentes condições, tais como tempo de reação, granulometria de PET, quantidade de etilenoglicol e quantidade de catalisador. Ainda, os TNT foram modificados com zinco, a fim de se comparar os resultados obtidos e sua eficiência.

2. OBJETIVOS

Estudo da reciclagem química do PET (virgem e pós-consumo), via glicólise, com o uso de nanotubos de titanatos (TNT) como catalisador alternativo ao catalisador comumente utilizado, o acetato de zinco.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os nanotubos de titanatos (TNT) a partir do TiO_2 comercial (fase anatásio) pelo método hidrotérmico.
- Preparar e caracterizar nanotubos de titanatos com zinco (ZnTNT).
- Avaliar a eficiência catalítica dos nanotubos de titanatos em reações de despolimerização de PET (virgem e pós-consumo) por glicólise para obtenção seletiva em BHET.
- Otimizar parâmetros reacionais, tais como granulometria de PET pós-consumo, razão mássica de EG:PET e razão em porcentagem molar (mol%) de PET:TNT nos rendimentos das reações de despolimerização de PET.
- Avaliar a eficiência catalítica dos nanotubos de titanatos modificados nas reações de despolimerização de PET pós-consumo por glicólise.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poli (tereftalato de etileno)

O polímero de engenharia poli(tereftalato de etileno) (PET), representado na Figura 3.1, é um poliéster com alta temperatura de fusão, boas propriedades físicas e químicas [6] (como propriedade de barreira a gases, inquebrável, leveza, entre outras) [12] e é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo [13]. Ele foi desenvolvido em 1946 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson [14], e tem entre as suas aplicações a utilização como fibras de alta resistência, filmes fotográficos, fitas de áudio e vídeo, embalagens, recipientes, filmes de raios-X, entre outras [15–17]. Somente na década de 60, o filme de PET biorientado passou a ser aceito para acondicionar alimentos. O processo de injeção e sopro com biorientação que foi desenvolvido pela Du Pont introduziu o PET na aplicação como garrafa. No Brasil esse material chegou somente em 1989 [18].

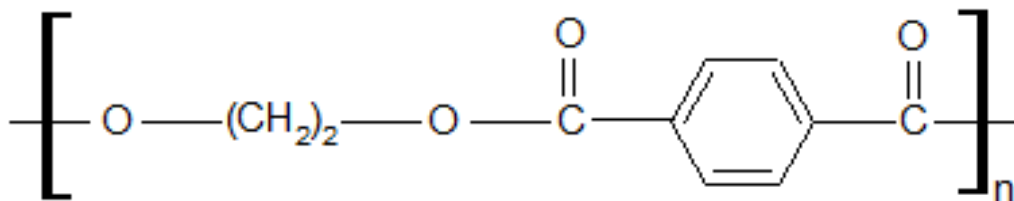


Figura 3.1. Representação esquemática da unidade de repetição do PET (adaptado de [19]).

Com a inserção do PET como garrafa, e tendo como concorrentes diretas as garrafas de vidro, não houve resistência para que a indústria de refrigerantes trocasse suas embalagens para o PET. Devido as suas características como material, transformaram-se nas vantagens relacionadas abaixo [18]:

- Excelente estabilidade dimensional;
- Fácil conformação, versatilidade de *design* e cores;
- Fácil processamento, levando a alta produtividade e rendimento;
- Custos competitivos;

- Alta resistência ao impacto, segurança no manuseio e eliminação de perda no transporte;
- Alta resistência a pressão interna;
- Peso reduzido, levando a redução no preço do frete;
- 100% reciclável.

O PET é produzido em diferentes graus, ou *grades*, por meio de pequenas variações nos procedimentos de síntese comercial, para aplicações específicas de uso final [20]. O principal parâmetro que diferencia uma classe de PET da outra é a viscosidade intrínseca (V. I.), comumente expressa em dL.g^{-1} , e é diretamente proporcional à massa molar da resina polimérica [21]. Na Tabela 3.1 têm-se a viscosidade intrínseca de PET comercial de acordo com a aplicação final.

Tabela 3.1. Viscosidade intrínseca de PET comercial de acordo com a aplicação final (adaptado de Dhavalikar [20]).

Aplicação		Viscosidade Intrínseca (dL.g^{-1})
Grau Fibras	Têxtil	0,40 – 0,70
	Técnica	0,72 – 0,98
Grau Filme	Filme orientado biaxialmente	0,60 – 0,70
	Folha para termoformação	0,70 – 1,00
Grau Garrafa	Garrafa de água	0,70 – 0,78
	Garrafa de bebida carbonatada	0,78 – 0,85

Os processos de fabricação de PET são descritos nos itens abaixo.

3.2. Produção de PET

A produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação. Na Figura 3.2 têm-se um esquema representativo dos métodos de fabricação de PET.

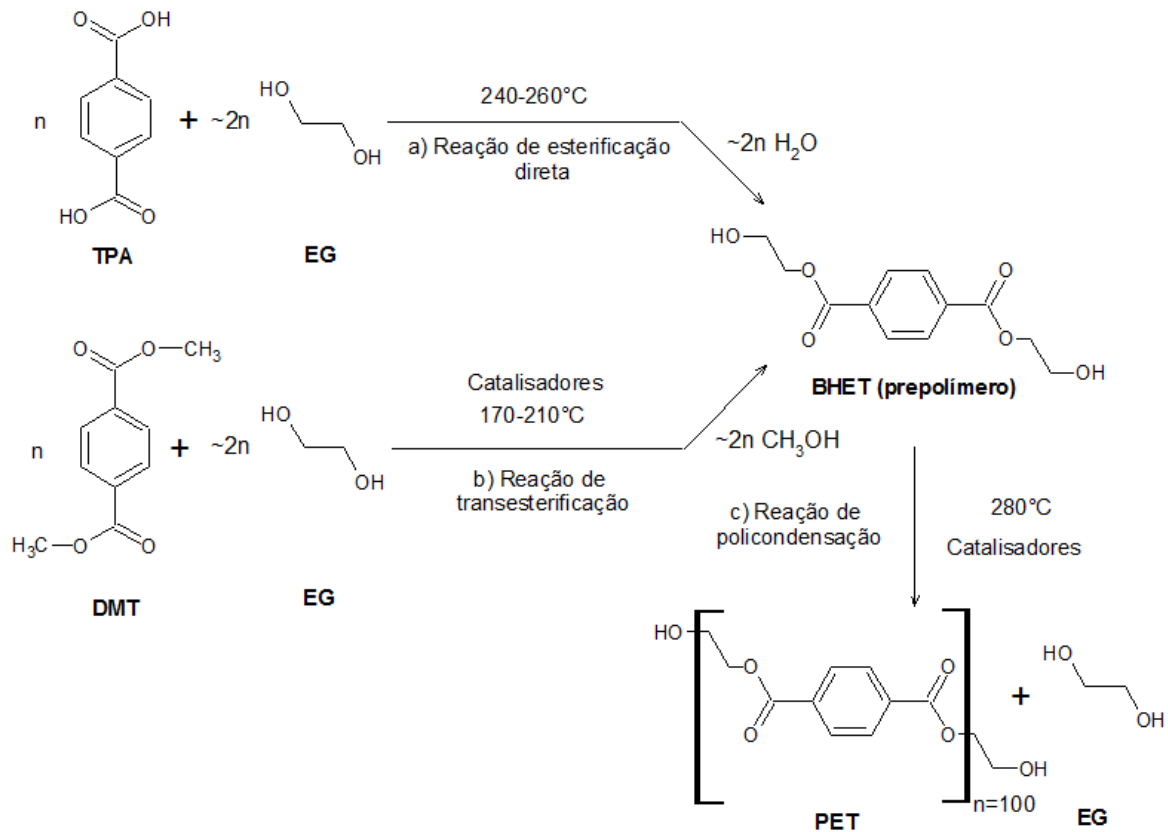


Figura 3.2. Rotas de síntese do PET (adaptado de Romão *et al.* [14]).

3.2.1. Pré-polimerização

Consiste na produção do oligômero tereftalato de bis(hidroxieta) (BHET) com grau de polimerização (GP) de aproximadamente 30, com condições reacionais de 250-280°C e de 2-3 kPa [22]. O poliéster pode ser fabricado por duas reações de partida diferentes: esterificação direta (Figura 3.2a), em que se reage ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG) com temperatura entre 240 e 260°C e pressão de 300 a 500 kPa, ou transesterificação (Figura 3.2b), em que se reage tereftalato de dimetileno (DMT) e etilenoglicol a temperatura de 140 a 220°C e pressão de 100 kPa [23].

O processo de transesterificação foi preferível à esterificação direta por um longo tempo, por conta da facilidade de obtenção de DMT, que apresentava maior grau de pureza do que o TPA [19,24]. Entretanto, esse problema passou a ser contornado com o desenvolvimento de um novo método de purificação de TPA utilizando-se um catalisador de paládio [25].

3.2.2. Policondensação

Neste método, o BHET produzido na pré-polimerização é gradualmente aquecido a 280-290°C e sob pressão de 50 a 100 Pa, assim o grau de polimerização é elevado para 100 (Figura 3.2c) [23]. Com este processo, tem-se a formação de regiões cristalinas e o PET produzido por esta etapa pode ser utilizado em aplicações que não requerem uma elevada massa molar ou elevadas propriedades mecânicas [19,26].

3.2.3. Polimerização no estado sólido

Para se obter um polímero com elevada massa molar, é necessário realizar uma outra etapa, conhecida como polimerização no estado sólido (SSP). Esse método é utilizado para aumentar o GP para 150 e ainda aumentar a massa molar [19]. A reação é feita entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) e é utilizada para a produção de PET com alta massa molar ($>30.000 \text{ g.mol}^{-1}$). Seu principal objetivo é o aumento do grau de cristalinidade do PET em um curto tempo [14].

3.2.4. Catalisadores e Aditivos

O catalisador mais comum para a produção de PET é o óxido de antimônio (Sb_2O_3), pois apresenta boa estabilidade química na presença de estabilizantes a base de fósforo e baixo custo. Pode ser utilizado também óxido de germânio (GeO_2) e embora ele apresente atividade catalítica superior ao do antimônio, possui custo mais elevado, não sendo então utilizado para a produção comercial de PET [14].

Com o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos a base de titânio, foi possível realizar a otimização de várias propriedades do produto final, como: transparência, aumento da atividade catalítica e, principalmente, uma redução na quantidade de catalisador necessária (de 250-300 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para catalisadores a base de antimônio para 10-30 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ em catalisadores a base de titânio) [14].

A utilização de aditivos em polímeros se deve principalmente à necessidade de retardar, por certo tempo, processos de degradação que ocorrerão naturalmente, independentemente do tipo e do uso do polímero. Contudo, ainda assim processos de degradação não são eliminados. O mecanismo de ação da maioria dos aditivos envolve desativação de radicais livres ou decomposição de hidroperóxidos [27]. Os

tipos de aditivos mais comuns utilizados em polímeros são plastificantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes e anti-UV.

Embalagens PET foram analisadas por Kim *et al.* [28] por meio da técnica de espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (GC/MS) e foram identificados 19 compostos diferentes presentes nas embalagens, tais como ácidos graxos, antioxidante di-terc-butil-4-hidroxitolueno, ftalato de di-2-etilhexil e plastificantes como adipato de bis-2-etilhexil. Monteiro *et al.* [29] encontraram ainda outros aditivos: estabilizantes de UV, Tinuvin P (2-(2-hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol) e o antioxidante 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

As propriedades de barreira à luz de embalagens PET utilizadas para acondicionamento de óleo comestível disponíveis no mercado brasileiro foram avaliadas por Coltro *et al.* [30], no qual 50% das marcas analisadas apresentaram barreira ao UV pela utilização do aditivo UV-2,2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. Estabilizantes secundários a base de fósforo são normalmente adicionados com os catalisadores durante o processamento e reprocessamento do PET para prevenção de reações de degradação termo-oxidativa [14].

Pequenas quantidades de catalisadores e aditivos advindos do processo de fabricação de PET que estejam presentes durante os processos de reciclagem do material podem afetar os resultados obtidos.

3.3. Consumo e Reciclagem de PET no Brasil

A utilização de polímeros no cotidiano é de extrema conveniência para todos, devido às suas diversas aplicações em inúmeros setores, que incluem construção civil, alimentos, bebidas, eletrônicos [31]. Entretanto, o descarte destes materiais têm gerado preocupação, por conta dos problemas ambientais causados [32]. De acordo com dados da ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), a destinação inadequada de polímeros desperdiça em média um potencial econômico de R\$5,8 bilhões por ano [31]. O PET é um destes materiais, pois pode ser utilizado como fibras, filmes fotográficos, fitas de vídeo e áudio, filmes de raios-X, e principalmente, na produção de garrafas para bebidas carbonatadas [33]. Além disso, por mais que não seja um material de alta toxicidade ao meio ambiente, ele não se decompõe facilmente, podendo ficar acumulado em depósitos ou locais inadequados [34], como observado na Figura 3.3.



Figura 3.3. Disposição de resíduos de embalagens PET em a) garrafas prensadas em unidade de triagem e b) local inadequado (lixão). Fonte: www.oeco.org.br e www.amazonia.org. Acessado em agosto de 2017.

No ano de 2011 o consumo de PET no Brasil chegou a 572 kTon, representando um aumento de 5% em relação ao ano de 2007, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET). O valor estimado para 2016 alcançava 840 kTon [35], representando um aumento de 8% em relação à 2011, pois foi levado em conta que o país seria sede dos Jogos Olímpicos e Paralímpicos de 2016, evento de proporções mundiais que atraiu 541 mil visitantes estrangeiros ao país de 1º de julho a 15 de agosto, segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Eventos (ABEOC Brasil) [36], como pode ser observado na Figura 3.4a abaixo.

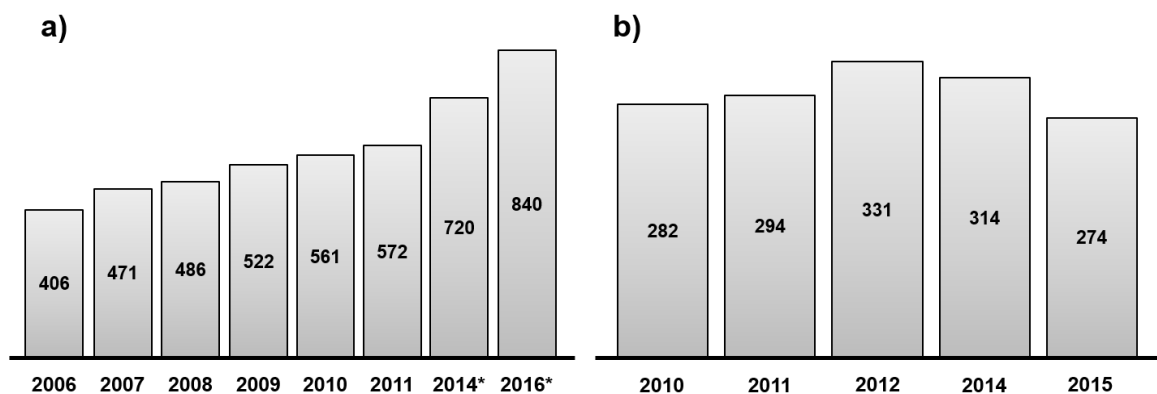


Figura 3.4. Evolução do (a) consumo (kTon) e (b) reciclagem (kTon) de PET no Brasil (adaptado de ABIPET [35] e ABRELPE [37], respectivamente).

O Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil em 2014, divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

(ABRELPE), mostra que a reciclagem de PET no ano de 2012 representava 58,9% (Figura 3.4b), sendo esse valor 1,8% superior aos dados do ano anterior [38]. Entretanto, em 2015 esse valor caiu para 51% [37], sendo causado pela diminuição das atividades de indústrias consumidoras de matéria-prima reciclada, tais como têxtil, química e automotiva [39], por conta da baixa da atividade econômica do país, que reduz a rentabilidade e por consequência a atratividade da reciclagem do material.

A utilização de PET é composta principalmente de produtos com vida útil muito curta, tal como embalagens alimentícias e garrafas, em consequência ele representa aproximadamente 42% em peso da fração referente aos polímeros no Resíduo Sólido Urbano (RSU), segundo dados da Pesquisa Ciclossoft realizada pelo Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) em 2016 [40]. Além disso, sua alta resistência à degradação atmosférica e biológica faz com que o acúmulo desse material seja ainda maior quando descartado inadequadamente [26]. Em função desses fatores, a reciclagem se faz necessária.

3.4. Reciclagem de polímeros

A reciclagem de polímeros pode ser dividida em quatro tipos: primária, secundária, terciária e quaternária. As reciclagens primária e secundária são também conhecidas como reciclagem mecânica, porém a diferença entre elas está no tipo de resíduo utilizado (pré ou pós-consumo). A reciclagem terciária pode também ser chamada de reciclagem química e é dividida em outros dois processos, a termólise e a solvólise. E por fim, a reciclagem quaternária é também conhecida como reciclagem energética. Esses métodos podem ser aplicados para a reciclagem de PET pós-consumo.

A reciclagem mecânica consiste no reprocessamento do material, principalmente por extrusão. A resolução nº 105 de 1999 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) [41], proíbe o uso de polímeros reciclados para contato com alimentos. No entanto, a Portaria nº 987, de 1998 [42], permite a utilização de PET reciclado multicamada especificamente para embalagens para bebidas carbonatadas, contanto que a camada do PET reciclado esteja entre as camadas do PET virgem. Em 2008, a ANVISA regulamentou a utilização de PET pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) em contato direto com alimentos pela RDC nº 20, de 26 de março de 2008 [43].

Os fabricantes de embalagens que utilizem PET-PCR grau alimentício devem seguir a legislação em vigor sobre as condições de autorização deste uso e os procedimentos para regularização das embalagens ou seus artigos precursores. Além disso, devem observar a legislação sanitária e a lista de substâncias autorizadas para materiais plásticos, os aditivos autorizados, os corantes e pigmentos e os procedimentos para análise de migração. Ainda, os estabelecimentos devem possuir alvará sanitário para fabricação de embalagens destinadas ao contato com alimentos.

Na reciclagem energética o material polimérico pós-consumo é submetido à incineração, gerando energia térmica e convertida em elétrica. O método de incineração é o processo mais amplamente aplicado mundialmente, tanto para polímeros como para RSU, e tem como principal finalidade abastecer o sistema de aquecimento residencial, pois a combustão do material polimérico gera quatro vezes mais calor em relação à madeira.

3.4.1. Reciclagem química do PET

A reciclagem química vem despertando interesse científico e tecnológico, uma vez que os produtos derivados da reciclagem química do PET apresentam grande versatilidade de aplicações econômica. Ela pode ser aplicada em praticamente todos os resíduos de polímeros de condensação, tais como poliésteres (PET) e poliamidas (náilon), os quais são muito vulneráveis à clivagem da cadeia polimérica [26,44].

Ela, ainda, pode ser dividida em dois tipos: termólise (em que é utilizado principalmente calor) e solvólise (que tem como base a utilização de solventes). Entre todos os métodos, a reciclagem química é a única aceita de acordo com os princípios de desenvolvimento sustentável, pois leva à formação das matérias-primas principais com os quais o polímero foi produzido [45].

3.4.1.1. Termólise

Também conhecida por reciclagem termoquímica, destrói a estrutura do polímero principalmente por meio de calor. Oxigênio e hidrogênio são adicionados em quantidades relativamente pequenas em algumas reações. A termólise é dividida em três tipos básicos: pirólise, gaseificação e hidrólise [21].

- Pirólise: realizada normalmente em forno à vácuo em atmosfera inerte com temperaturas de 400 a 800°C. O calor degrada o plástico e o transforma em produto

líquido que pode ser utilizado no lugar da nafta como fonte de etileno, propileno e butileno.

- Gaseificação: o líquido da pirólise reage com oxigênio em temperaturas da ordem de 900°C gerando-se gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio.
- Hidrogenação: o polímero liquefeito é craqueado com hidrogênio com o intuito de fornecer um produto líquido como gasolina ou óleo diesel.

3.4.1.2. Solvólise

A solvólise utiliza solventes para a recuperação dos produtos. Calor é normalmente empregado, mas em temperaturas no máximo um pouco acima da temperatura de fusão do polímero ou de ebulição do solvente. Normalmente a reação de solvólise ocorre com a quebra da ligação C-X da cadeia polimérica, onde X é um heteroátomo (O, N, P, S, Si) ou halogênio [21].

Para poliésteres, reações de solvólise são a principal forma de reciclagem química. O mecanismo dessas reações ocorre em três etapas reversíveis, consistindo na protonação do oxigênio carbonílico da cadeia polimérica, na quebra das ligações éster do polímero pelo ataque nucleofílico do solvente à carbonila e posterior eliminação do grupo alcoólico formado e do próton para a formação de subprodutos [46,47]. Os principais métodos de solvólise de PET são: hidrólise, alcoólise, aminólise e glicólise [48], representados na Figura 3.5.

- Hidrólise: consiste na despolimerização de PET à ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG) catalisada pela adição de água em meio ácido, alcalino ou neutro (Figura 3.5a). A reação é lenta comparada a metanólise ou a glicólise, pois a água é um nucleófilo fraco, além de serem necessárias altas temperaturas e pressões. Outra desvantagem é a dificuldade de recuperação de TPA [46].
- Alcoólise: consiste na despolimerização de PET pela utilização de um álcool. Geralmente é utilizado o metanol, resultando na produção de tereftalato de dimetileno (DMT) e EG (Figura 3.5b). O metanol possui a temperatura de ebulição em torno de 65°C, inferior à Tg do polímero, o que consiste em uma desvantagem, pois requer a utilização de sistemas pressurizados (2 - 4 MPa) [46].

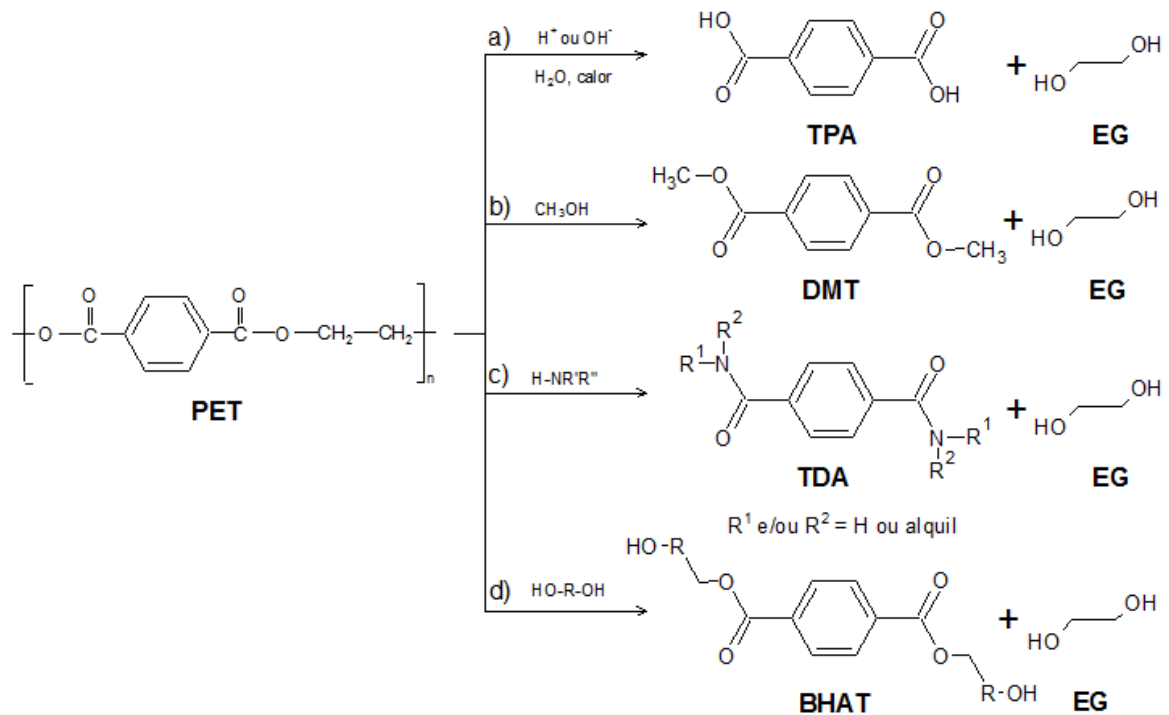


Figura 3.5. Esquema representativo das reações de reciclagem química de PET: a) Hidrólise, b) Metanolise, c) Aminólise e d) Glicólise (adaptado de Rosmaninho [26]).

- **Aminólise:** despolimerização de PET a uma diamida do ácido tereftálico. Entretanto, este processo não é utilizado comercialmente. Os principais agentes utilizados na aminólise são aminas primárias em soluções aquosas a temperaturas de 20-100°C [34]. Também existe o processo em que se utiliza amônia e é conhecido como amonólise tendo como produto final a tereftal-di-amida (TDA) [26]. A figura 3.5c representa um esquema de aminólise de PET.

- **Glicólise:** para se realizar a reciclagem química de PET por glicólise, utiliza-se dióis para produzir tereftalato de bis(hidroxiálquila) (BHAT) e EG (Figura 3.5d). As condições reacionais da glicólise são um pouco mais brandas do que as exigidas para a metanolise. Temperaturas entre 180 e 250°C e pressões de 0,1-0,7 MPa por 1-8 horas, utilizando catalisadores de transesterificação, são as condições padrão [26]. O principal catalisador utilizado é o acetato de zinco [49], mas este apresenta algumas limitações quando comparado a outros catalisadores.

Na Tabela 3.2 são mostrados trabalhos sobre as diversas formas de reciclagem química, bem como as condições reacionais utilizadas, os objetivos e as suas conclusões.

Tabela 3.2. Diferentes trabalhos sobre reciclagem química de PET.

Tipo de Reciclagem	Condições	Objetivo	Conclusões	Referência
Hidrólise ácida de PET pós-consumo.	Catalisada por H ₂ SO ₄ a 1 atm, 100-135°C por até 6 dias.	Avaliar a influência de tamanho de partícula, temperatura e tempo reacional sobre a produtividade da reação.	H ₂ SO ₄ 7,5 M a 100°C despolimeriza 80% de PET após 4 dias (partículas menores) e 5 dias (partículas maiores).	Mancini e Zanin (2007) [50]
Hidrólise ácida, neutra e básica de PET pós-consumo.	Catalisada por H ₂ O, HNO ₃ ou NaOH a 120°C.	Produção de materiais com propriedades de troca de cátions para aplicações industriais e ambientais.	Hidrólise ácida é mais eficiente em comparação com as demais, pois produz sítios de permuta catiônica que podem adsorver cátions de metais pesados.	Rosmaninho <i>et al.</i> (2006) [51]
Metanólise de PET pós-consumo	Temperaturas ente 270° e 310°C e pressões de 7,0 a 10,1 MPa	Avaliar a variação da distribuição dos produtos com as condições reacionais.	Rendimento de DMT excedeu 50% acima de 280°C, tendo alcançado 97 e 97,7% a 300 e 310°C, respectivamente.	Kim <i>et al.</i> (2000) [52]
Metanólise de PET pós-consumo.	Temperatura reacional de 269°C, pressão de 11,0 MPa por 40 min.	Determinar os efeitos de temperatura, pressão, tempo reacional e razão mássica PET:metanol.	Despolimerização de PET e seletividade de DMT aumentam com o aumento da razão PET:metanol, temperatura e tempo reacional.	Yang <i>et al.</i> (2002) [53]
Aminólise de PET pós-consumo.	Temperatura de 100°C por 17 horas.	Estudo da aminólise de PET pós-consumo com etilenodiamina sem catalisador. Estudo da influência de excesso de solvente.	Excesso de solvente produz trímeros e oligômeros de alta massa molecular.	Hoang e Dang (2013) [54]
Aminólise de PET grau fibra pós-consumo.	Tempo reacional de 8 horas.	Despolimerização de PET pós-consumo com etanolamina na presença de diferentes catalisadores.	Os diferentes catalisadores foram capazes de despolimerizar PET com altos rendimentos e baixos tempos.	Shukla e Harad (2006) [55]
Glicólise de PET pós-consumo com diferentes glicóis.	Temperaturas entre 200 e 220°C por 6 horas com acetato de magnésio como catalisador.	Avaliar a utilização de diferentes glicóis. Conversão dos produtos da glicólise em poliésteres insaturados de valor agregado.	Rendimento depende do glicol usado e resulta na formação de oligômeros com terminações de grupos -OH livres. Propilenoglicol mostrou maior atividade na glicólise.	Abdelaal <i>et al.</i> (2011) [1]
Glicólise de PET pós-consumo com diferentes glicóis.	Temperatura de 190°C por 2 horas. Aumento da temperatura para 210°C até desaparecimento do sólido.	Avaliar a despolimerização de PET com diferentes glicóis e diferentes razões PET:glicol. Preparação de dispersões de poliuretano com os produtos formados.	Perfil de degradação das dispersões depende da razão molar PET:glicol. Revestimentos de poliuretano apresentaram boa performance, influenciada pelo tipo de glicol e razão PET:glicol.	Cakíc <i>et al.</i> (2012) [56]

3.4.2. Glicólise do PET

Quando o etilenoglicol (EG) é utilizado como agente de despolimerização para a reação de glicólise, é formado tereftalato de bis(2-hidroxieta) (BHET), composto obtido na etapa de pré-polimerização e utilizado na etapa de policondensação para a produção de PET, conforme citado anteriormente na Figura 3.2. A temperatura da reação é geralmente em torno de 196°C, pois esta é a temperatura de refluxo do EG, e ainda, a reação pode ser conduzida a pressão atmosférica por 1-10 horas [49]. Na Figura 3.6 tem-se um esquema representativo para a glicólise do PET com EG.

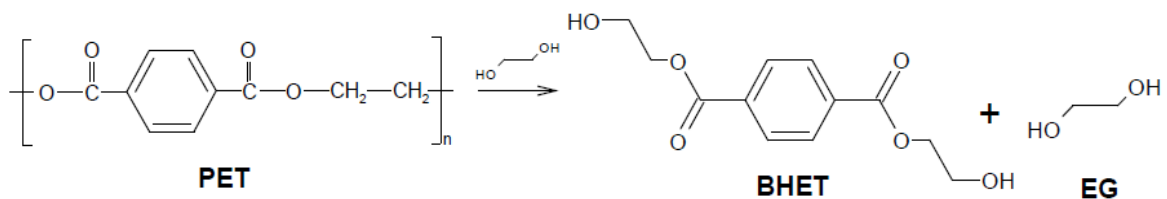


Figura 3.6. Reação de glicólise de PET utilizando etilenoglicol (adaptado de Rosmaninho [26]).

O BHET produzido por glicólise com EG pode ser adicionado a BHET fresco e a mistura usada em qualquer um dos métodos de produção de PET. Uma alternativa para os demais produtos formados é a utilização na fabricação de resinas insaturadas, espumas de poliuretano, copoliésteres e revestimentos acrílicos [48].

Esta reação apresenta como principal desafio o desenvolvimento de um ambiente eficiente e sustentável, que exija menos energia para ocorrer. Sendo assim, tem-se a necessidade de desenvolvimento de novos catalisadores altamente seletivos a fim de diminuir o gasto energético derivado de altas temperaturas de reação ou longos tempos [6].

3.5. Catalisadores para despolimerização de PET por glicólise

A reação de glicólise de PET pode ser conduzida sem a utilização de catalisadores, mas é lenta e não é alcançada a completa despolimerização de PET, tendo-se grande quantidade de dímeros e oligômeros entre os produtos. O principal catalisador utilizado é o acetato de zinco [15,57], tendo sido utilizado pela primeira vez em 1988 por Vaidya e Nadkarni [58]. Diferentes autores encontram diferentes valores de rendimentos para diferentes tempos reacionais (de 150 minutos [57], 180 minutos [59] à 8 horas [60,61] com rendimentos de 62,8%, 85,6%, 75% e 62,51%, respectivamente), com diferentes quantidades de catalisador sendo utilizadas e em

diferentes temperaturas de reação. Por conta disso, existem muitos estudos para desenvolvimento de novos catalisadores, podendo estes ser organometálicos, líquidos iônicos, materiais nanoestruturados, entre outros [6]. Porém eles podem apresentar algumas restrições, como dificuldade de síntese do catalisador, toxicidade, corrosividade, etc [62,63]. Sendo assim, novos estudos visam a busca por catalisadores altamente seletivos em condições reacionais brandas. Na Tabela 3.3 são mostrados diversos catalisadores que já foram estudados para esta reação, assim como o rendimento em BHET obtido e as principais condições reacionais.

Avanços na pesquisa de nanomateriais, devido ao interesse de utilização de suas propriedades únicas para diversas aplicações, levaram a um crescente desenvolvimento de nanocatalisadores. Os catalisadores nanométricos possuem propriedades físicas que os diferem dos demais, o que pode contribuir para uma maior estabilidade, seletividade e atividade catalítica, já que as reações em geral ocorrem em escala molecular ou atômica [7]. Entre as propriedades únicas encontradas nesses materiais que quando combinadas não são encontradas em materiais convencionais [64], pode-se citar reatividade química e condutividade elétrica [65] e alta área superficial [66]. Entre os materiais com potencial aplicação para catálise estão os nanotubos de titanatos (TNT), devido ao seu baixo custo, estabilidade física e química, além de uma morfologia tubular uniforme, alta área superficial específica (de 100 a 478 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e volume de poro (acima de 1,25 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) [67,68], sintetizados a partir de nanopartículas de dióxido de titânio.

Tabela 3.3. Catalisadores estudados para a despolimerização de PET por glicólise (adaptado de Bartolome [6]).

Catalisador	Rend. de BHET (%)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Razão EG:PET	Razão PET:Cat. (m/m)	Referência
Zn(OAc) ₂	85,6	196	180	5 (m/m)	0,01	Xi <i>et al.</i> (2005) [69]
Zn(OAc) ₂	61,1	200	150	2,77 (mol/mol)	0,003	Troev <i>et al.</i> (2003) [57]
Fosfato de titânio (IV)	66,7					
Óxido de zinco em nanopartículas de sílica	~85	300	80	11 (mol/mol)	0,01	Imran <i>et al.</i> (2011) [7]
Óxido de magnésio em nanopartículas de sílica	>90					
Diferentes líquidos iônicos	Não divulgou resultados ; 100% de conversão	190	120	10 (m/m)	0,05	Wang <i>et al.</i> (2009) [70]
[bmim]OH	71,2	190	120	10	0,05	Yue <i>et al.</i> (2011) [8]
Óxidos puros	74 - 63	Variadas temp. (230 - 300)	Variados tempos (30 - 80)	Variadas razões (5 - 30 mol/mol)	Variadas razões (0 - 2,0)	Imran <i>et al.</i> (2013) [71]
Óxidos com metais combinados	92,2 - 81					
Polioxometalatos	Máx. 84,1	185	30	4 (m/m)	2,0	Geng <i>et al.</i> (2015) [72]
Na ₂ TiO ₆	Máx. 80	190	0 - 360	8 - 18 (mol/mol)	Variadas razões 0,001 - 0,00067	Wang <i>et al.</i> (2015) [63]
(Mg-Zn)-Al	Máx. 95	Variadas temp. (170 - 196)	Variados tempos (60 - 240)	Variadas razões (2,5 - 12,5)	Variadas razões (0,125 - 1,0 %)	Eshaq e EIMetwally (2016) [62]
[bmim]-FeCl ₄	Máx. 76,4	Variadas temp. (140 - 178)	Variados tempos (180 - 240)	4 (m/m)	Variadas razões (0 - 2,5)	Wang <i>et al.</i> (2010) [32]

3.5.1. Nanotubos de Titanatos

Kasuga *et al.* [73] obtiveram nanotubos de titanatos (TNT) em 1998 a partir de nanopartículas de TiO_2 , preparadas por meio do método hidrotérmico, possibilitando a modificação morfológica e estrutural do dióxido de titânio.

Este método consiste na reação entre uma suspensão aquosa de nanopartículas de TiO_2 com uma solução concentrada de NaOH em elevadas temperaturas (130-140°C). Após etapas de purificação (lavagem e secagem), o produto final é um sólido branco com fórmula estrutural $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 < x < 2$), sendo x dependente do processo de lavagem. Esta etapa pode ser realizada apenas com água destilada, gerando nanotubos com elevado teor de sódio (titanatos de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ou então com soluções ácidas (0,1mol/L) de HCl ou HNO_3 , formando nanotubos protonados ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

A diferença entre eles está na posição que os cátions Na^+ e H^+ ocupam na estrutura. Os íons H^+ estão adsorvidos nas camadas, dificultando sua mobilidade enquanto que os íons Na^+ estão em posições intercamadas, tendo assim uma mobilidade favorável à troca iônica [74]. Esta mobilidade seguida do espaçamento interlamelar da estrutura facilita a troca iônica dos íons de sódio por outros cátions metálicos gerando uma versatilidade de aplicações deste nanomaterial [75].

Diferentes autores estudaram o mecanismo de formação destas nanoestruturas pelo processo hidrotérmico [76–78], sendo o modelo proposto por Bavykin *et al.* (2004) [79] o mais aceito. Os autores explicam que inicialmente há a formação de folhas com diferentes tamanhos, pois a energia de interação entre átomos em camadas vizinhas é geralmente menor que a energia entre os átomos em uma mesma camada. Como consequência, têm-se um crescimento nas bordas das camadas individuais das nanofolhas, ao invés de se iniciar uma nova camada, podendo resultar em larguras variadas. Esse desequilíbrio nas larguras das camadas das folhas gera uma alta energia de superfície, resultando na propensão dessas camadas se arquearem para diminuir esta energia, formando assim os nanotubos. Na Figura 3.7 tem-se representado o modelo proposto por Bavykin *et al.* (2004).

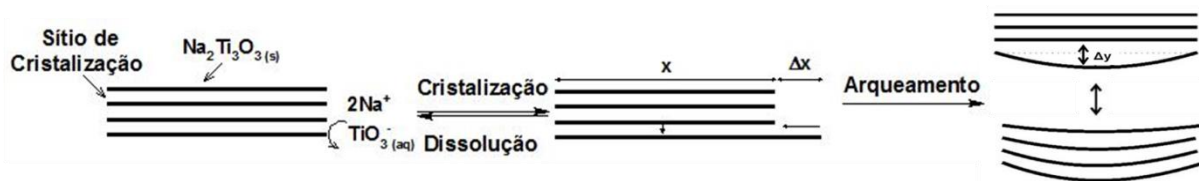


Figura 3.7. Esquema representativo para o mecanismo de formação dos TNT (adaptado de Bavykin *et al.* [79]).

A preparação de TNT modificados ou troca iônica, que viabiliza a incorporação de novos cátions à estrutura, é descrita em literatura recente e tem sido aplicada principalmente como suporte para moléculas usadas em diferentes reações [80–82]. A seguir são descritos alguns exemplos:

Ai *et al.* (2014) [66] realizaram estudos envolvendo a imobilização de enzimas. Neste trabalho, os autores sintetizaram TNT pelo método hidrotérmico e imobilizaram em sua superfície a enzima catalase. Essa imobilização foi confirmada por técnicas como XPS, mapeamento por EDS e FTIR.

Em estudo realizado por Hipólito *et al.* (2015) [83] a influência da troca iônica de cátions Na^+ por K^+ nos nanotubos em diferentes razões foi estudada para catálise de biodiesel, pois hidróxido de potássio (KOH) é um dos catalisadores mais utilizados para isso. No estudo, a conversão da reação alcançou 96,2%. Em trabalho anterior do mesmo grupo [84], foi avaliada a atividade catalítica de TNT com o mesmo objetivo. Os pesquisadores obtiveram conversão de 99,3% a uma temperatura reacional de 100°C por 8 h. Embora as modificações dos TNT se mostrem eficientes, mais estudos são necessários para o aperfeiçoamento da aplicação deste material para catálise de biodiesel.

Linghu *et al.* (2017) [85] aplicaram TNTs protonados (HTNT) para a remoção de $\text{Zn}(\text{II})$ de soluções aquosas, como uma alternativa aos adsorventes mais comuns no tratamento de efluentes. Foram avaliados efeitos de tempo de contato, concentração inicial de $\text{Zn}(\text{II})$, pH, força iônica, temperatura e sorção termodinâmica. Os autores realizaram análises de dessorção, modelagem de complexação superficial, DRX e EXAFS. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que a sorção de $\text{Zn}(\text{II})$ nos HTNT foi um processo endotérmico e espontâneo. Além disso, os testes indicaram que a remoção de $\text{Zn}(\text{II})$ por HTNT foi devida à troca de cátion ou à complexação superficial. Com base nos resultados experimentais obtidos, os autores concluem que os HTNT podem ser utilizados para a descontaminação de $\text{Zn}(\text{II})$.

Camposeco et al. (2016) [10] publicaram um trabalho com o principal objetivo de desenvolver TNT protonados (HTNT) e trocar os cátions H^+ por metais conhecidos da literatura por apresentarem boa atividade catalítica em diversas reações, como Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V e W. O método de síntese dos TNT modificados com os metais de interesse (MTNT) dos autores foi por processo *in situ*, Soluções com cada um dos metais citados foram adicionadas à suspensão de nanopartículas de TiO_2 e solução de NaOH.

Os picos característicos para titanatos lamelares, localizados em $2\theta = 10^\circ$, 24° , 28° , 32° e 48° , foram observados nos difratogramas obtidos por DRX para os HTNT (Figura 3.8). Na Figura 3.8a é possível observar, para a amostra de AuTNT, além dos picos característicos para titanatos lamelares, picos adicionais que indicam a formação de Au metálico (111, 200, 220 e 311). As amostras de PtTNT, PdTNT e AgTNT não apresentaram picos característicos dos metais adicionados pois a quantidade de metal era inferior ao limite de detecção. Entretanto, é possível verificar uma variação na intensidade nos picos $2\theta=10^\circ$ e $2\theta=28^\circ$, para todas as amostras, embora não haja discussão acerca disso no trabalho.

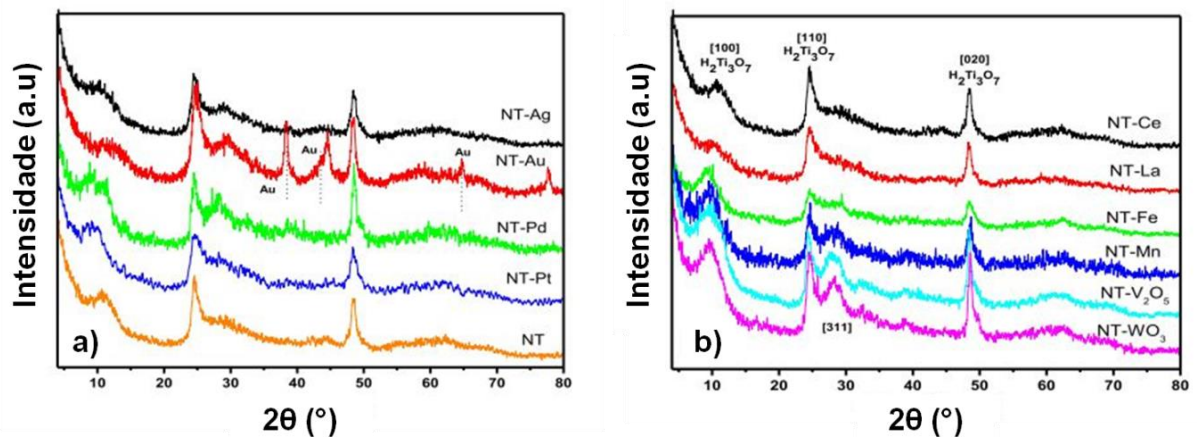


Figura 3.8. Difratogramas apresentados por Camposeco *et al.* (2016) para as nanoestruturas sintetizadas (adaptado de Camposeco *et al.* [10]) a) nanotubos com prata, ouro, paládio e platina e b) nanotubos com cério, lantânio, ferro, manganês, vanádio e tungstênio.

Os estudos realizados com TNT mostram a grande versatilidade que eles apresentam, tanto estando em sua forma inicial quanto após modificação com diferentes metais, originando novos compostos com propriedades catalíticas bastante interessantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e metodologias utilizadas durante a realização do estudo. A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em quatro etapas: 1) preparação e modificação de TNT; 2) estudo comparativo da despolimerização de PET de diferentes fontes com dois diferentes catalisadores; 3) otimização de parâmetros reacionais; 4) avaliação da influência da modificação de TNT na despolimerização de PET. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma dos materiais, metodologias e caracterizações de cada etapa do trabalho.

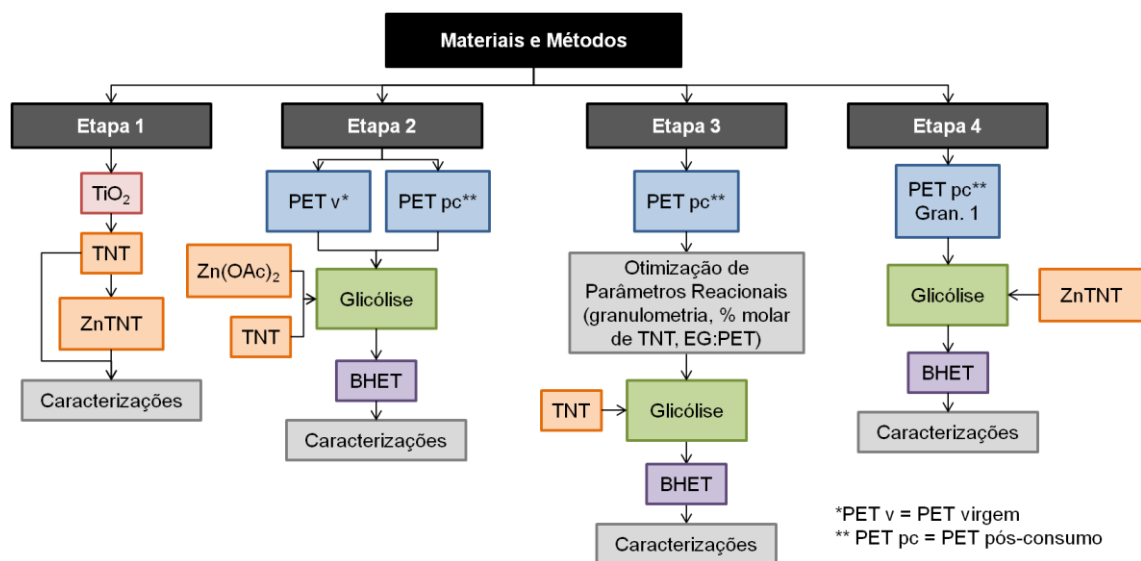


Figura 4.1. Fluxograma de materiais, metodologias e caracterizações para as quatro etapas do trabalho.

4.1. Materiais

Os materiais utilizados para a produção dos nanotubos de titanato (TNT), ZnTNT e reações de glicólise foram: Hidróxido de Sódio (99%, Vetec), dióxido de titânio (fase anatase, 98%, JB Química), cloreto de zinco (97%, Neon), acetato de zinco (98%, Fmaia), etileno glicol (99,5%, Dinâmica), PET virgem (Rhopet S-80 – Rhodia Ster/ Mossi and Ghisolfi Group) e PET pós-consumo de refrigerante 2 L. Os

filtros utilizados nas etapas de filtração das reações de despolimerização foram Unifil C42 (1-2 μm).

4.2. Métodos

Todas as moagens de PET pós-consumo foram realizadas no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) do Departamento de Materiais da UFRGS, sendo as peneiras para separação granulométrica utilizadas cedidas pelo Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais (LEME) também da UFRGS. Todas as reações e sínteses foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Faculdade de Química da PUCRS.

4.2.1. Síntese dos Nanotubos de titanatos

Os nanotubos de titanato (TNT) foram sintetizados baseado no método hidrotérmico descrito por Kasuga *et al.* [73] e em trabalhos anteriores do grupo [86] de acordo com o procedimento abaixo:

Em um béquer foram pesados 1,5 g de dióxido de titânio e adicionados 120 mL de uma solução de hidróxido de sódio 10 mol.L^{-1} . A mistura permaneceu sob agitação magnética por 30 min a temperatura ambiente. Depois a mistura foi adicionada em um reator de aço inox do tipo autoclave e permaneceu reagindo a $130\text{--}140^\circ\text{C}$ por 72 horas. Por fim, o precipitado formado foi então lavado com água destilada e centrifugado a 3600 rpm por 4 min diversas vezes até que o pH da água de lavagem alcançasse em torno de 8.

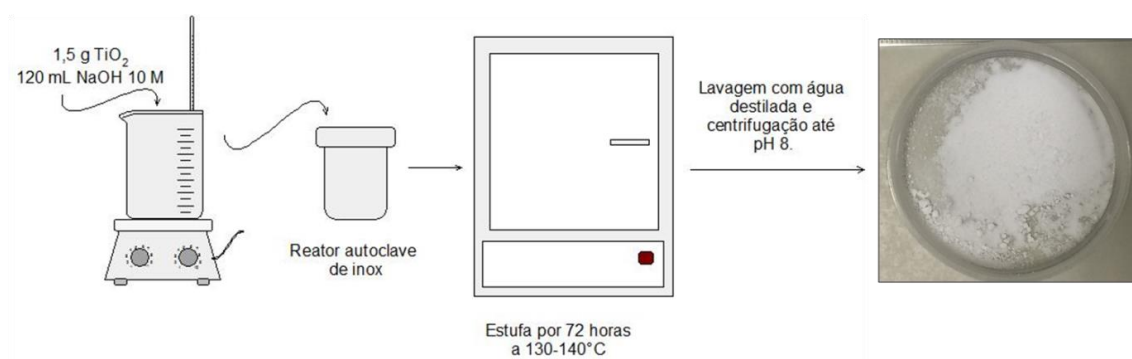


Figura 4.2. Esquema representativo do sistema de síntese utilizado para a obtenção dos TNT

4.2.2. Modificação dos Nanotubos de titanatos

4.2.2.1. Modificação com zinco (ZnTNT)

A troca iônica dos cátions Na^+ por Zn^{2+} foi baseada na literatura [10]. Foram suspensos 1 g dos TNT em 50 mL de uma solução aquosa de ZnCl_2 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) permanecendo em agitação magnética por 30 min. Após, o sólido formado foi centrifugado e seco em estufa a 80°C por 6 horas.

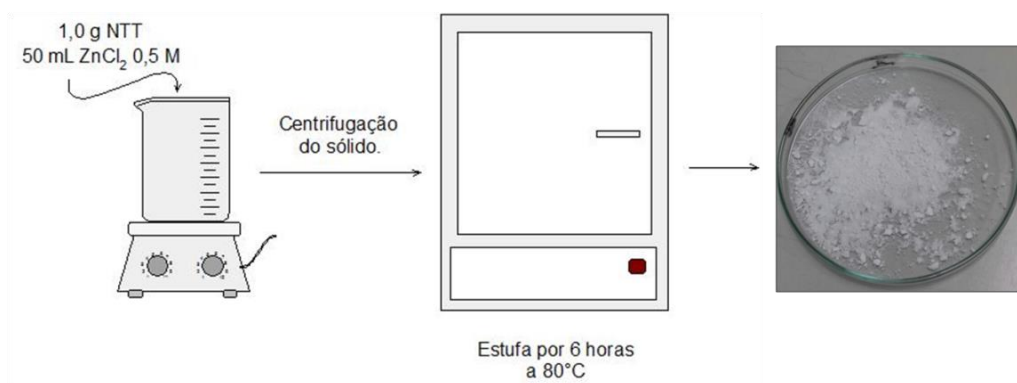


Figura 4.3. Esquema representativo do sistema utilizado para modificação dos TNT à ZnTNT.

4.2.3. Moagem de PET

Para as reações de despolimerização de PET por glicólise, utilizou-se tanto PET virgem como PET pós-consumo. Para as reações de glicólise com PET pós-consumo, foram utilizadas garrafas transparentes de bebidas carbonatadas, exclusivamente de refrigerante, para minimizar variações referentes aos corantes e cristalinidade do polímero. Elas foram separadas dos outros materiais que as compõem, como tampas (PP) e rótulos (PEBD ou PP). O bocal e o fundo das garrafas foram retirados, sendo utilizado somente o corpo destas, para evitar variações referentes à cristalinidade do polímero. Na Figura 4.4 têm-se imagem dos tipos de PET utilizados.

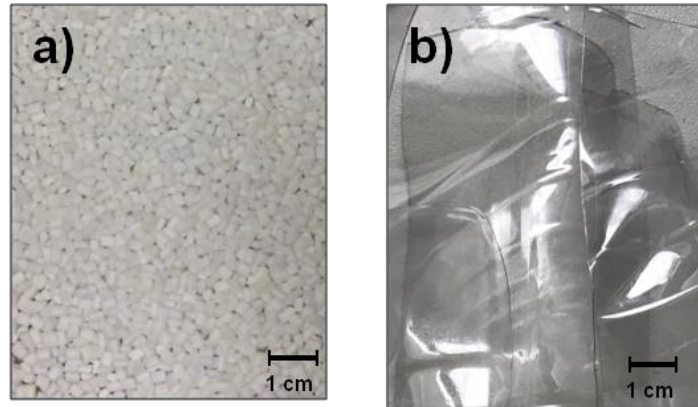


Figura 4.4. Imagem dos materiais de partida a) pellets de PET virgem e b) corpo de garrafas de PET pós-consumo.

Após lavagem, foram secas e divididas em duas partes. A primeira foi cortada manualmente em dimensões de aproximadamente 5x5 mm e utilizada na segunda etapa do estudo. A segunda parte, a ser utilizada na terceira etapa do estudo, foi moída em um moinho de facas da marca Retsch modelo SM 300, em duas etapas, sendo a primeira a moagem em malha de abertura de 5 mm, para a obtenção de grãos maiores, e a segunda em malha de abertura de 1 mm, para a obtenção de grãos menores. O processamento de cominuição das garrafas de PET pós-consumo em moinho gera flocos com diferentes tamanhos, que foram separados da seguinte maneira: grãos de 1 a 2,36 mm (Figura 4.5a), grãos de 2,36 a 4,75 mm (Figura 4.5b) e grãos maiores que 4,75 mm (Figura 4.5c) utilizando peneiras AAKER com abertura de 16 mesh e KAMACHA com abertura de 8 e 4 mesh.

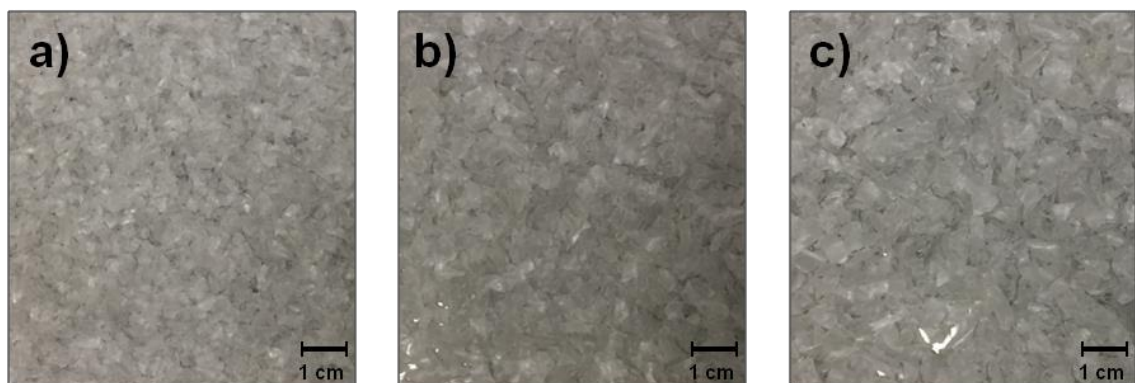


Figura 4.5. Imagens dos flocos de PET após moagem nas granulometrias a) 1,00-2,36 mm, b) 2,36-4,75 mm e c) maior que 4,75 mm.

Estes três tamanhos de grãos diferentes foram utilizados na reação de despolimerização de PET por glicólise para se avaliar a influência da granulometria.

4.2.4. Glicólise de PET

A reação foi realizada baseada em descrições da literatura [8,63,69,87]. Foram adicionados 15 g de grãos de PET, 60 g de EG e 1 mol% de catalisador à um balão de 500 mL de fundo redondo, equipado com manta de aquecimento e agitação magnética, termopar e condensador de refluxo, conforme demonstrado na Figura 4.6. As reações foram realizadas a 196°C, para que ocorresse refluxo do EG.

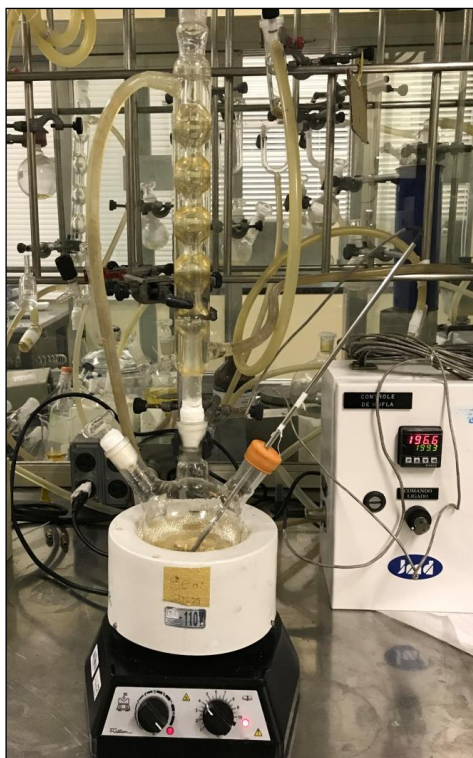


Figura 4.6. Sistema reacional utilizado para todas as reações de despolimerização de PET por glicólise.

Ao final de cada reação, foi adicionado aproximadamente 300 mL de água em ebulição ao balão para que os produtos formados fossem dissolvidos. Então foi realizada filtração sob pressão reduzida em funil de Büchner para separação de dímeros e oligômeros do produto desejado. O filtrado foi armazenado a 6-10°C por 72 horas para a formação de cristais de BHET. O produto formado foi separado por filtração à vácuo em funil de vidro sinterizado G4. O produto foi seco em estufa a 60°C por 24 horas.

4.2.4.1. Conversão de PET

As conversões (C) de PET nas reações de glicólise foram calculadas com base na Equação 1:

$$C = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

onde m_i é a massa inicial de PET e m_f representa a massa final de PET não despolimerizado.

4.2.4.2. Rendimento de BHET

O rendimento molar de BHET produzido pelas reações de glicólise de PET foram calculados a partir da Equação 2:

$$X = \frac{m_{BHET,f} / MM_{BHET}}{M_{PET,i} / MM_{PET}} \times 100 \quad (2)$$

onde $m_{BHET,f}$ representa a massa final de BHET, MM_{BHET} representa a massa molar de BHET (254 g.mol⁻¹), $M_{PET,i}$ representa a massa inicial de PET e MM_{PET} representa a massa molecular da unidade repetitiva de PET (192 g.mol⁻¹). Uma vez que os valores de conversão de PET foram próximos a 100%, assume-se que a seletividade é igual ao rendimento em BHET.

4.2.4.3. Atividade Catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores utilizados foi avaliada por parâmetros *turnover number* (TON) e *turnover frequency* (TOF). O TON e TOF foram calculados com base nas Equações 3 e 4:

$$TON = \frac{\text{mols de produto}}{\text{mols de catalisador}} \quad (3)$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{tempo (h)}} \quad (4)$$

4.2.4.4. Avaliação da influência da natureza do catalisador e do tempo reacional

Para a avaliação da influência do catalisador, assim como da influência do tempo reacional, as reações de glicólise foram realizadas nas condições resumidas na Tabela 4.1 conforme procedimento descrito no item 4.2.4.

Tabela 4.1. Condições reacionais para avaliação da influência do tempo de reação e do tipo de catalisador.

Tipo de PET	Catalisador	Tempo (h)
Virgem / Pós-consumo	Zn(OAc) ₂	2
		3
		4
	TNT	2
		3
		4

*15 g de PET, 60 g de EG e 1 mol% de catalisador foram usadas em todas as reações.

4.2.4.5. Otimização dos parâmetros reacionais

Alguns parâmetros reacionais da despolimerização de PET pós-consumo por glicólise foram avaliados, tais como granulometria, razão EG:PET (m/m) e porcentagem molar de TNT (mol%). Para a avaliação da influência da granulometria, reações de glicólise foram realizadas nas condições resumidas na Tabela 4.2 conforme procedimento descrito no item 4.2.4.

Tabela 4.2. Condições reacionais para avaliação da influência da granulometria.

Ganulometria do PET (mm)	Catalisador	Tempo (h)
1 (1,00 - 2,36) / 2 (2,36 - 4,75) / 3 (> 4,75)	TNT	2
		3
		4

*15 g de PET, 60 g de EG e 1 mol% de catalisador foram usadas em todas as reações.

Para a avaliação da influência da razão EG:PET e porcentagem molar de TNT, reações de glicólise foram realizadas nas condições resumidas na Tabela 4.3 conforme procedimento descrito no item 4.2.4 utilizando-se PET pós-consumo na melhor granulometria (granulometria 1), determinada anteriormente.

Tabela 4.3. Condições reacionais para otimização de parâmetros reacionais.

Tipo de PET	Razão mássica EG:PET (m/m)	Porcentagem molar de TNT (mol%)
Virgem / Pós-consumo	2:1	1
	4:1	1
	6:1	1
	8:1	1
	4:1	2
	4:1	3
	4:1	6

*15 g de PET foram usadas em todas as reações com 4 horas de duração.

4.2.4.6. Avaliação da influência da modificação do catalisador e do tempo reacional

Para a avaliação da modificação do catalisador TNT com zinco (ZnTNT), assim como da influência do tempo reacional, reações de glicólise foram realizadas nas condições resumidas na Tabela 4.4 conforme procedimento descrito no item 4.2.4. Nesta etapa do estudo utilizou-se PET pós-consumo na melhor granulometria (granulometria 1), determinada anteriormente.

Tabela 4.4. Condições reacionais para avaliação da influência do tempo de reação e do tipo de catalisador.

Tipo de PET	Catalisador	Tempo (h)
Pós-consumo	ZnTNT	2
		3
		4

*15 g de PET, 60 g de EG e 1 mol% de catalisador foram usadas em todas as reações.

4.3. Técnicas de Caracterização

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

Esta técnica foi utilizada para análise da morfologia dos nanotubos de titanatos sintetizados. As imagens de MEV foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE), no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram dispostas em *stubs* e recobertas com uma fina camada de ouro. Para a obtenção das micrografias foi aplicada uma voltagem de 10 kV. Os TNT foram analisados na forma de pó. Para a medição do diâmetro externo médio dos catalisadores foi utilizado o programa computacional Image *J* (n amostral = 25).

Para a comprovação da modificação das nanoestruturas com o metal desejado foi realizada análise, além do modo SE, no modo EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) para a identificação dos elementos presentes na superfície da amostra.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

Para a avaliação das paredes internas dos TNT bem como a ancoragem do metal Zn neste material foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão. As

imagens por TEM dos catalisadores utilizados foram obtidas em um equipamento FEI, modelo Tecnai G2 T20, no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram suspensas em acetona e permanecerem em um ultrassom por 5 min, sendo colocadas em *grids* de cobre com filme de carbono (300 mesh).

4.3.3. Difração de Raio-X – DRX

Para a caracterização da estrutura cristalina dos TNT e TNT modificados foi utilizada a técnica de difração de Raio-X (DRX). Todas as cargas foram analisadas sob a forma de pó. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 7000, radiação $\text{CuK}\alpha$ operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura do 2 de 5° a 70° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2,0 s no Laboratório de Materiais e Nanoestruturas (LMN-GEPSI) da PUCRS.

4.3.4. Isotherma de Adsorção-Dessorção de N_2

Para a determinação da área específica dos catalisadores foi utilizada a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio usando um método volumétrico a 77K (-196°C) em um aparelho Micromeritics Instruments Corporation, modelo TriStar II 302 V1.03 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As isotermas foram medidas no intervalo de pressão absoluta de N_2 de 0,010 a 1,05 atm por 6 h. Antes da análise as amostras foram colocadas sob vácuo por 24 h a uma temperatura de 120°C . A área específica foi calculada usando método Brunauer-Emmet-Teller (BET). O diâmetro de poro foi calculado utilizando-se o método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Para a avaliação da estrutura química dos catalisadores e dos produtos obtidos na reação de despolimerização de PET por glicólise foram realizadas análises de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 do Laboratório de Espectroscopia da Faculdade de Química da PUCRS. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de

4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} utilizando o acessório de refletância atenuada total universal (UATR).

4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As temperaturas de fusão (T_m) dos produtos da despolimerização de PET por glicólise, BHET, foram avaliadas utilizando a técnica de DSC em um calorímetro, modelo Q20 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio, no Laboratório de Caracterização de Materiais na Faculdade de Química da PUCRS. As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.3.7. Análise Termogravimétrica – TGA

Para a avaliação da estabilidade térmica dos produtos da despolimerização de PET por glicólise, BHET, foi utilizada a técnica de termogravimetria em um equipamento SDT, modelo Q600 da TA Instruments, utilizando taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 800°C sob atmosfera de N_2 , no Laboratório de Caracterização de Materiais na Faculdade de Química da PUCRS. As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.3.8. Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Para a confirmação da obtenção do produto BHET por meio das reações de despolimerização de PET, análises de $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ foram realizadas em espectrofotômetro de Ressonância Magnética Nuclear, modelo 400 MHz Ascend da Bruker, operando a 400 MHz em solução de Dimetilsulfóxido Hexadeuterado ($\text{DMSO-}d_6$) como solvente, no Laboratório de Ressonância Magnética da Faculdade de Química da PUCRS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente trabalho é constituído de diversas etapas relacionadas tanto à síntese de nanotubos de titanatos, bem como a sua aplicação como catalisador em reações de despolimerização de PET. Assim, para melhor compreensão, os resultados serão apresentados em quatro etapas.

- 1) Caracterização morfológica e estrutural dos catalisadores desenvolvidos, sendo eles: nanotubos de titanatos (TNT) e nanotubos de titanatos modificados com zinco (ZnTNT).
- 2) Reações de despolimerização de PET (virgem e pós-consumo) por glicólise, realizando um comparativo entre os TNT com o acetato de zinco.
- 3) Otimização de parâmetros reacionais, tais como granulometria de PET pós-consumo, razão EG:PET e porcentagem molar de TNT na reação de glicólise.
- 4) Avaliação da eficiência do catalisador ZnTNT na glicólise de PET pós-consumo.

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Caracterização Morfológica dos Catalisadores

Para a avaliação da formação das nanoestruturas obtidas, foi utilizada a técnica de MEV-FEG. É mostrado na Figura 5.1a a formação de nanotubos de titanatos (TNT) após a síntese pelo método hidrotérmico, onde é possível observar a ocorrência de filamentos alongados em formato tubular, diferentemente do formato esférico apresentado pelas partículas de TiO_2 , material precursor [86].

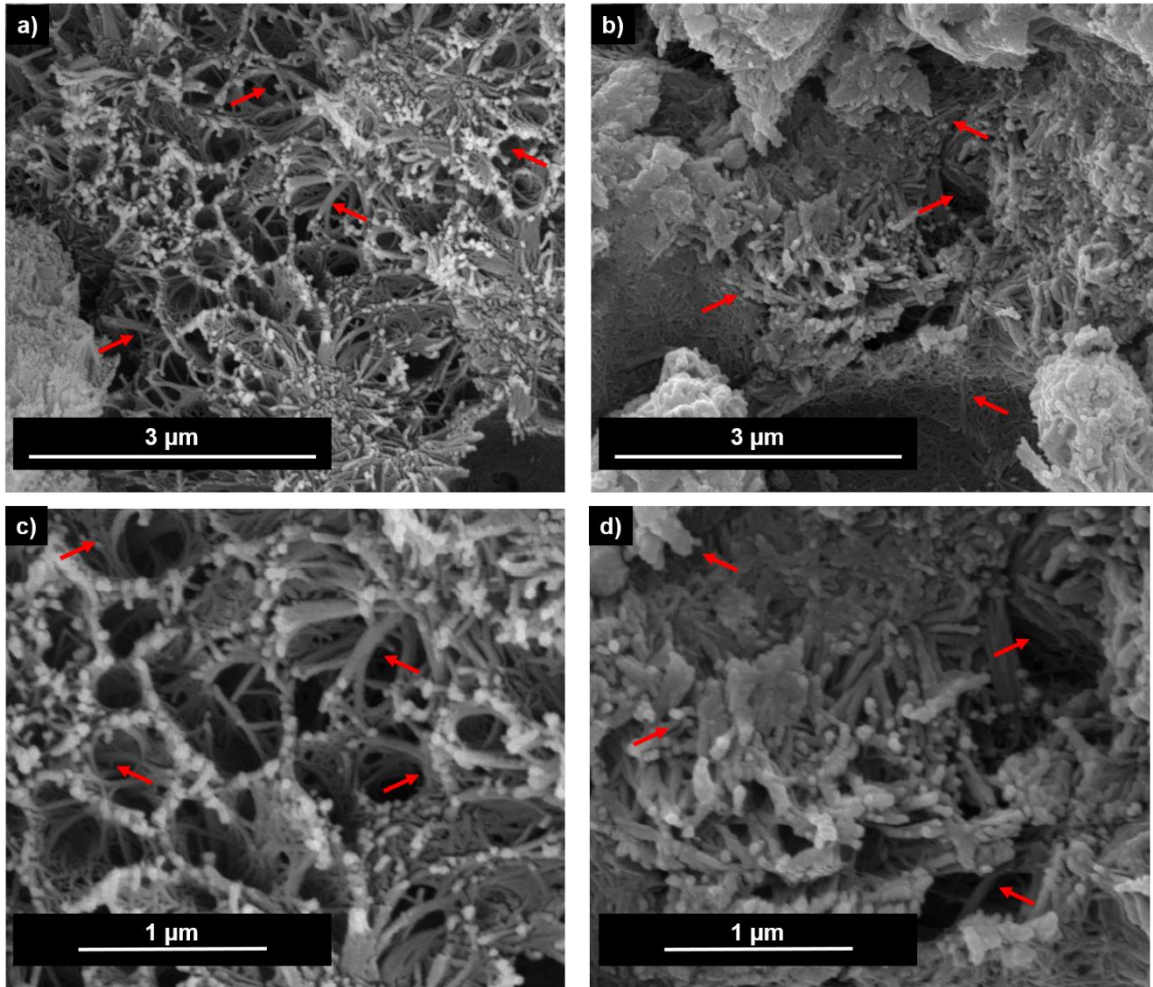


Figura 5.1. Imagem de MEV dos nanotubos: (a) TNT obtidos pelo método hidrotérmico para uma magnificação de 50k; (b) TNT modificados com zinco (ZnTNT) para uma magnificação de 50k; (c) TNT para uma magnificação de 100k e (d) ZnTNT para uma magnificação de 100k.

Os TNT (Figura 5.1a), estão aglomerados, característica similar ao encontrado na literatura [88,89]. Após a modificação dos TNT com $ZnCl_2$ (Figura 5.1b), o material obtido (ZnTNT) manteve a estrutura tubular.

Foram realizadas análises de EDS para confirmar a substituição do metal Na por Zn (Figura 5.2a e 5.2b). A nanoestrutura TNT apresenta os sinais correspondentes à sódio (Na), titânio (Ti) e oxigênio (O), além do sinal do elemento ouro (Au), utilizado para a metalização das amostras. Como esperado, a nanoestrutura ZnTNT não apresenta o sinal referente ao elemento sódio, possuindo três sinais referentes ao zinco, comprovando a modificação da nanoestrutura.

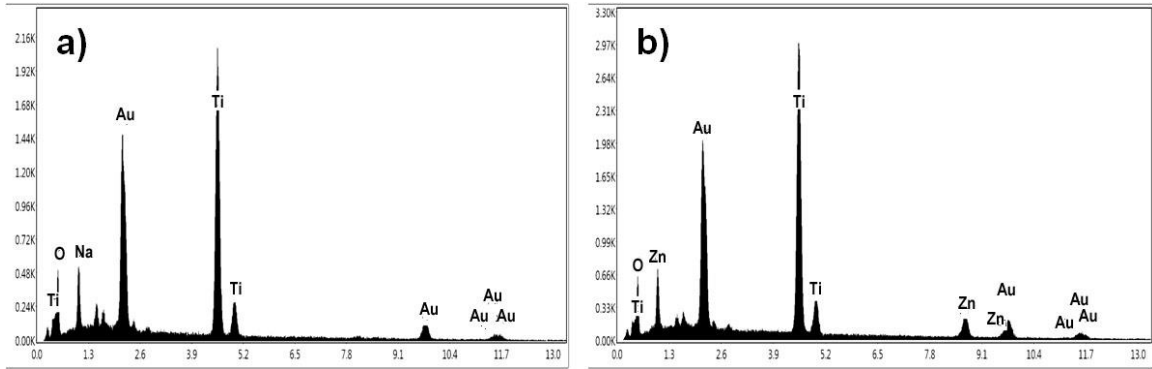


Figura 5.2. Espectros de EDS para os nanotubos: a) TNT e b) ZnTNT.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi inicialmente utilizada para a verificação da formação de nanotubos com múltiplas camadas e após, a influência da presença de Zn. A Figura 5.3 apresenta as micrografias obtidas para os TNT sintetizados e também para os TNT modificados com zinco (ZnTNT).

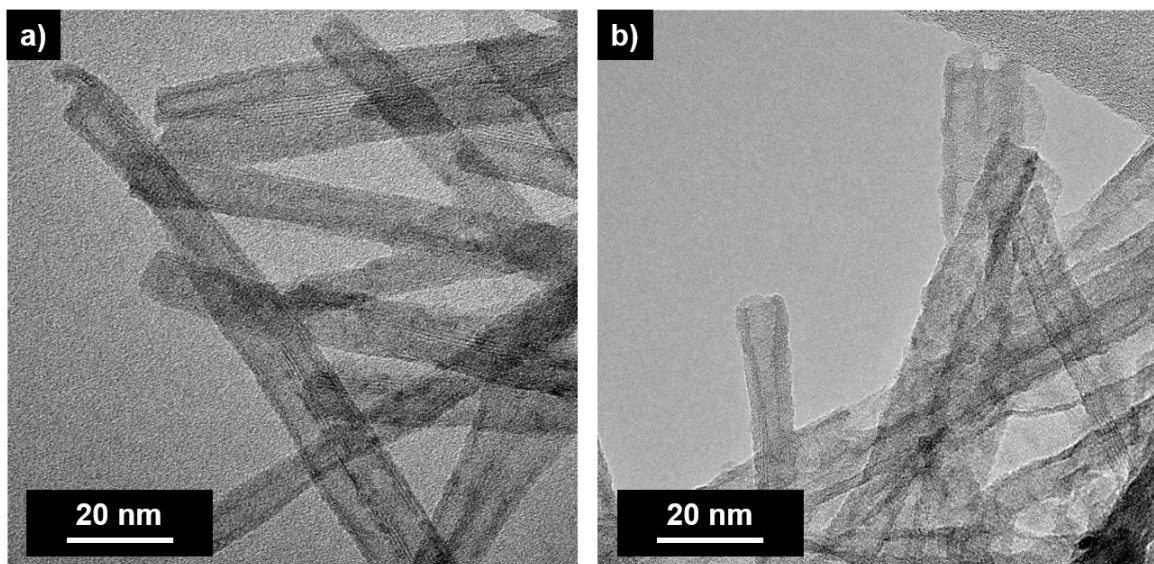


Figura 5.3. Imagem de TEM dos nanotubos: (a) TNT obtidos pelo método hidrotérmico e (b) ZnTNT, para uma magnificação de 410k.

Os TNT (Figura 5.3a) sintetizados apresentam uma estrutura de paredes múltiplas com diâmetro externo de $8,3 \pm 0,9$ nm. Estes resultados estão em acordo aos descritos em literatura [86,90].

As nanoestruturas modificadas (Figura 5.3b) mantiveram a morfologia tubular de paredes múltiplas, como esperado, demonstrando que o processo de modificação por mistura física não altera a morfologia dos TNT, corroborando com os resultados de MEV (Figura 5.1). Os valores de diâmetro externo para os ZnTNT foram similares aos encontrados para os TNT puros, sendo $8,7 \pm 0,6$ nm. Além disso, observa-se uma superfície externa dos ZnTNT mais irregular do que a existente nos TNT, o que

demonstra uma leve distorção das lamelas de titanatos, possivelmente devido à introdução de Zn entre as lamelas e ao seu maior tamanho se comparado ao Na.

5.1.2. Caracterização Estrutural dos Catalisadores

A técnica de DRX foi utilizada a fim de se determinar a estrutura cristalina dos nanotubos de titanatos bem como avaliar o efeito da modificação na estrutura dos nanotubos. Os difratogramas obtidos para TNT e ZnTNT são mostrados na figura 5.4.

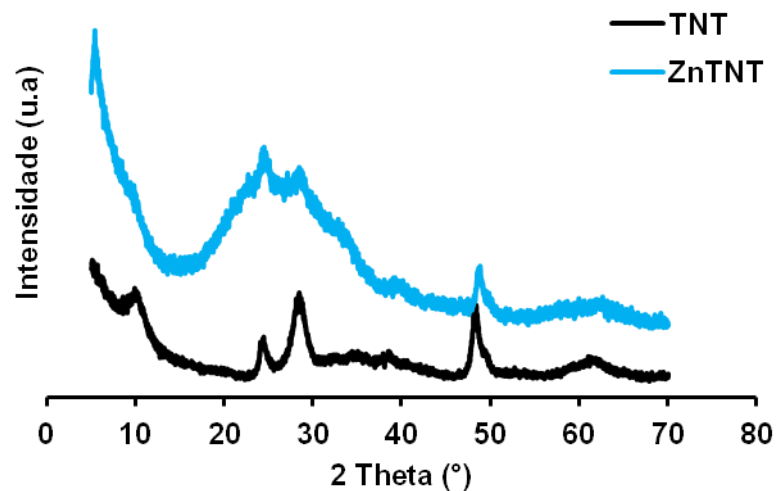


Figura 5.4. Difratogramas obtidos para os nanotubos TNT e ZnTNT.

A nanoestrutura TNT apresenta os picos de difração localizados em $2\theta = 10^\circ$, 24° , 28° , 48° e 61° característicos para a estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Além destes, são observados picos de baixa intensidade entre 30° e 61° , referentes à intercalação dos íons Na^+ entre as lamelas. O pico localizado em 10° é referente à distância interlamelar da estrutura [91,92], utilizando-se a Equação de Bragg, foi encontrado o valor de 0,87 nm.

A troca de Na por Zn acarretou em uma nanoestrutura de menor cristalinidade, devido ao alargamento do pico localizado entre 17° - 35° , característico de região amorfa e diminuição dos sinais localizados em $2\theta = 10^\circ$, 24° , 28° , 48° e 61° , essa modificação pode estar relacionada ao observado anteriormente, que a introdução de Zn entre as lamelas de titanatos causa a distorção destas. O valor da distância interlamelar para os ZnTNT foi igual a 0,88 nm, não sendo uma diferença significativa comparando com o TNT.

Os resultados de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e diâmetro de poro das nanoestruturas estão apresentados na Figura 5.5.

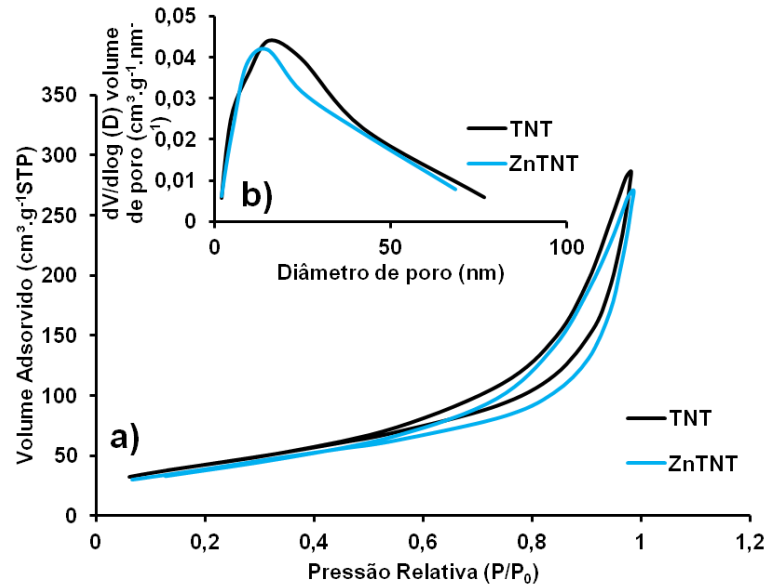


Figura 5.5. Resultados dos nanotubos TNT e ZnTNT obtidos por a) Isoterma de Adsorção de N_2 e b) diâmetro de poro.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 5.5a) mostram que as duas nanoestruturas apresentam um comportamento de isoterma do tipo IV com uma histerese no intervalo $P/P_0 = 0,5-1,0$. Isso indica tanto a presença de mesoporos (2-50 nm) como também de macroporos (>50 nm) [10,93]. As áreas específicas para as nanoestruturas foram $155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (TNT) e $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (ZnTNT). Como observado na Figura 5.5b, as duas nanoestruturas apresentam distribuição do diâmetro de poro, referente aos aglomerados de nanotubos [82], com máximos em 17 nm (TNT) e 15 nm (ZnTNT).

A Figura 5.6 apresenta os espectros de infravermelho para os TNT e ZnTNT. Os TNT possuem três bandas características: a primeira, localizada entre $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$, é atribuída a vibração dos grupos hidroxila superficiais provenientes da ligação Ti-OH; a segunda banda, localizada entre $1640-1630 \text{ cm}^{-1}$, é referente à vibração de água molecular [94,95]; a terceira banda, localizada entre $930-920 \text{ cm}^{-1}$, é referente a vibração da ligação Ti-O envolvendo átomos de oxigênio coordenados com os íons Na^+ [96]. A banda referente a vibração da ligação Ti-O com átomos de oxigênio coordenados a íons Zn^{2+} não foi observada nesta análise.

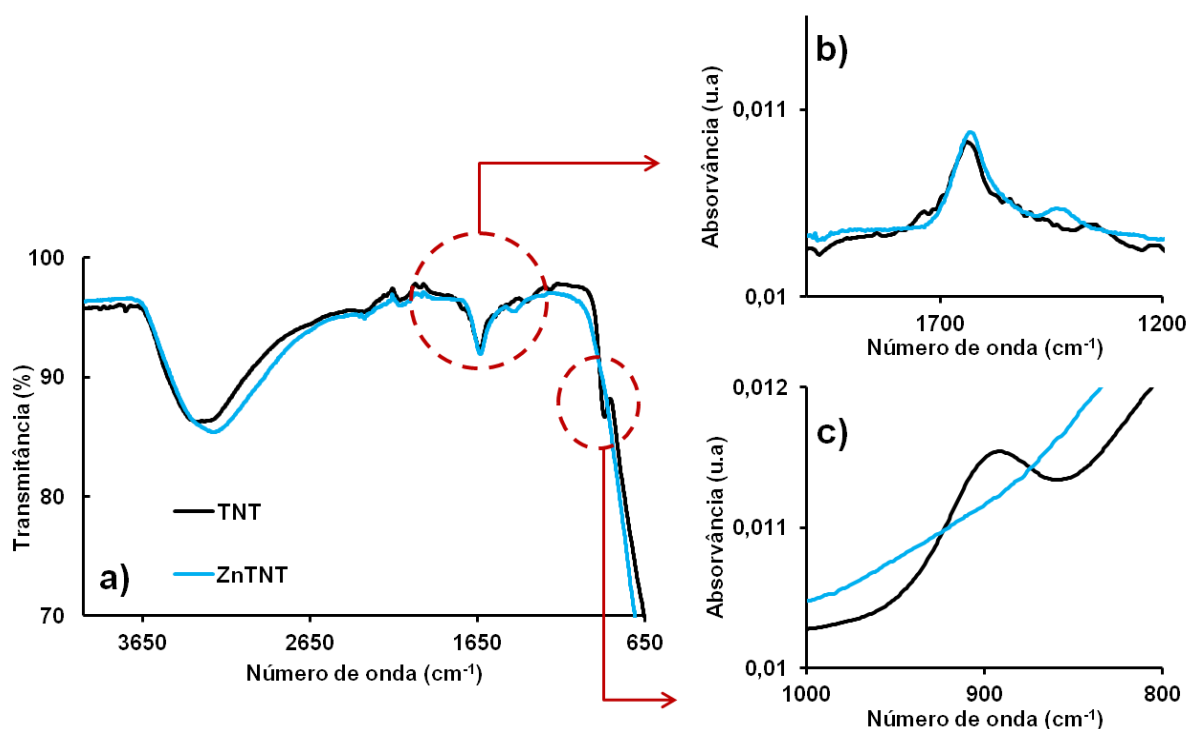


Figura 5.6. Espectros de infravermelho obtidos para os TNT e ZnTNT na faixa de (a) 4000-650 cm⁻¹ (modo transmitância), (b) 2000-1200 cm⁻¹ (modo absorvância) e (c) 1000-800 cm⁻¹ (modo absorvância).

Em destaque na Figura 5.6b tem-se a região entre 2000-1200 cm⁻¹. Nesta região, como mencionado anteriormente, têm-se a banda localizada em 1640-1630 cm⁻¹ correspondente a água molecular da estrutura. A banda próxima a 900 cm⁻¹ (Figura 5.6c) que aparece no espectro do nanotubo TNT e corresponde à vibração da ligação Ti-O envolvendo átomos de oxigênio coordenados com os íons Na⁺, não está presente nos espectros dos TNT modificados com zinco, corroborando com os resultados apresentados por EDS (Figura 5.2) onde têm-se a presença troca de sódio por zinco.

5.2. Reações de Despolimerização de PET por Glicólise

Os resultados obtidos nas próximas etapas do trabalho foram divididos de modo que a discussão se desse de maneira mais fluida. Assim sendo, serão apresentados e discutidos primeiramente os resultados de rendimento, TON e TOF para todas as reações realizadas, subdivididas em: uso de TNT comparado ao Zn(OAc)₂, otimização dos parâmetros reacionais (granulometria, razão EG:PET,

porcentagem molar de TNT) e funcionalização dos TNT com zinco. A discussão dos resultados adquiridos para os produtos das reações será apresentada no item 5.2.4.

5.2.1. Influência do tipo de catalisador e do tempo reacional

Em um primeiro momento do presente estudo, avaliou-se a possibilidade de utilização dos nanotubos de titanatos como catalisadores em reações de despolimerização de PET por glicólise comparando-o ao catalisador mais utilizado em literatura, o acetato de zinco. Para tanto, foram realizadas reações de modo a se comparar os valores de rendimento obtidos quando utilizados os dois diferentes catalisadores em reações de glicólise tanto para PET virgem quanto para PET pós-consumo em tempos de 2, 3 e 4 h de reação como mostrado na Tabela 4.1.

Os valores de conversão de PET para todas as reações realizadas nesta etapa foram superiores a 99%. Na Tabela 5.1 estão relacionados os resultados de rendimento em BHET (%), *turnover number* (TON) e *turnover frequency* (TOF) nos diferentes tempos reacionais. TON e TOF são parâmetros que indicam a eficiência do catalisador em converter reagentes a produtos em unidades molares antes de se tornar inativo, e o número de ciclos que este catalisador é capaz de realizar por unidade de tempo, respectivamente [97].

Tabela 5.1. Valores de rendimento, TON e TOF para BHET obtidos em diferentes tempos para PET virgem e pós-consumo com Zn(OAc)₂ e TNT como catalisadores.

Tipo de PET	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento em BHET (%)	TON ^a	TOF (h ⁻¹) ^b
Virgem	Zn(OAc) ₂	2	78,5	80	40
		3	79,4	81	27
		4	74,7	76	19
	TNT	2	81,3	383	191
		3	83,9	395	132
		4	80,2	377	94
Pós-consumo	Zn(OAc) ₂	2	82,6	85	42
		3	80,8	82	27
		4	81,8	82	20
	TNT	2	73,2	345	172
		3	76,7	361	120
		4	59,0	268	67

Os valores de rendimento em BHET para a despolimerização de PET virgem e pós-consumo catalisadas por $Zn(OAc)_2$ e TNT foram similares. Para PET virgem, resultados foram entre 75-80% (para $Zn(OAc)_2$) e acima de 80% (para TNT). Por outro lado, os resultados alcançados para PET pós-consumo foram inversos aos com PET virgem: acima de 80% para $Zn(OAc)_2$ e entre 59-77% para TNT. Esses resultados de rendimento menores para PET pós-consumo, em que foi utilizado TNT como catalisador de glicólise, podem estar associados à degradação ocasionada pela exposição do PET durante sua vida de prateleira à temperatura, umidade, luz UV e visível, entre outras condições [27,98]. Essa degradação poderia resultar em moléculas menores de PET que, com a maior área superficial dos TNT, favoreceria a repolimerização, diminuindo assim o rendimento de BHET. Valores menores para as reações de 4 h podem estar relacionados à reversibilidade da reação de despolimerização de PET por glicólise [99], indicando que o equilíbrio é alcançado em aproximadamente 3 h. Embora os valores de rendimento tenham se mostrados similares, o comportamento dos catalisadores durante o mecanismo de despolimerização leva a diferenças relacionadas aos valores de TON e TOF, sendo estes, muito superiores quando utilizados TNT.

Estes resultados são fortes indicativos de que os TNT são catalisadores promissores, sendo uma interessante alternativa ao catalisador comercial e que o tempo reacional ótimo com máximo rendimento, valores altos de TON e TOF e ainda baixo gasto energético, seria 3 h.

5.2.2. Otimização dos Parâmetros Reacionais

Após a avaliação da eficiência catalítica dos TNT na despolimerização de PET, foram estudados alguns parâmetros reacionais, tais como granulometria de PET pós-consumo, razão EG:PET e porcentagem molar de TNT.

Para a avaliação da influência da granulometria na produção de BHET, o PET pós-consumo foi moído como descrito no item 4.2.3 e nas condições demonstradas na Tabela 4.2.

Os valores de rendimento de BHET (%), TON e TOF, para as diferentes granulometrias das amostras de PET pós-consumo estudadas estão relacionadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados de rendimento (%), TON e TOF obtidos para BHET nas diferentes granulometrias de PET pós-consumo e tempos reacionais com TNT como catalisador.

Granulometria do PET (mm)	Tempo (h)	Rendimento em BHET (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1 (1,00 - 2,36)	2	67,3	319	160
	3	80,2	378	126
	4	77,2	364	91
2 (2,36 - 4,75)	2	56,8	268	134
	3	76,0	358	119
	4	60,3	284	71
3 (> 4,75)	2	77,9	368	184
	3	71,3	336	112
	4	76,9	363	91

Os maiores rendimentos de BHET foram obtidos com a menor granulometria de PET (1,00 - 2,36 mm) (Tabela 5.2), por conta do aumento na área de superfície disponível para a ocorrência da reação [4,100]. Os valores máximos de rendimento para granulometrias 1 e 2 foram obtidos com 3 horas de reação (80,2 e 76,0%, respectivamente). A diminuição do valor de rendimento durante o tempo de reação de 4 h, como abordado anteriormente, pode ser indicativo de que a glicólise atingiu o equilíbrio da reação no tempo de 3 h, e apresenta o início da repolimerização, uma vez que esta é considerada uma reação reversível [4]. Para tamanhos de grão maiores que 4,75 mm, o tempo de reação não apresentou grandes diferenças de rendimento.

A granulometria 1 foi destacada como a melhor granulometria, mesmo que as reações de 3 h com a granulometria 1 e de 2 h com a granulometria 3 apresentem valores próximos de rendimentos, devido a limitações referentes ao processo de moagem.

Os valores de TON para todas as reações permaneceram proporcionais aos resultados de rendimento, como esperado. Esse mesmo comportamento é observado nos valores de TOF, uma vez que este é dependente dos resultados de TON e do tempo de reação.

Para o estudo da razão EG:PET e da porcentagem molar de TNT foi utilizado PET pós-consumo de granulometria 1 e adotado como padrão o tempo reacional de 4 horas, tempo máximo utilizado no estudo.

A Figura 5.7 mostra a influência da variação da razão mássica de EG:PET e porcentagem molar de TNT em mol%, para PET virgem e pós-consumo. Como

observado na Figura 5.7a, com um aumento da razão EG:PET há, também, um aumento no rendimento de BHET, tanto para PET virgem quanto pós-consumo. Acima de uma razão de 4:1 de EG:PET não há uma diferença significativa nos valores de rendimento de BHET, com valores próximos a 80% e variação de aproximadamente 5%, similar ao encontrado por López-Fonseca *et al.* [33].

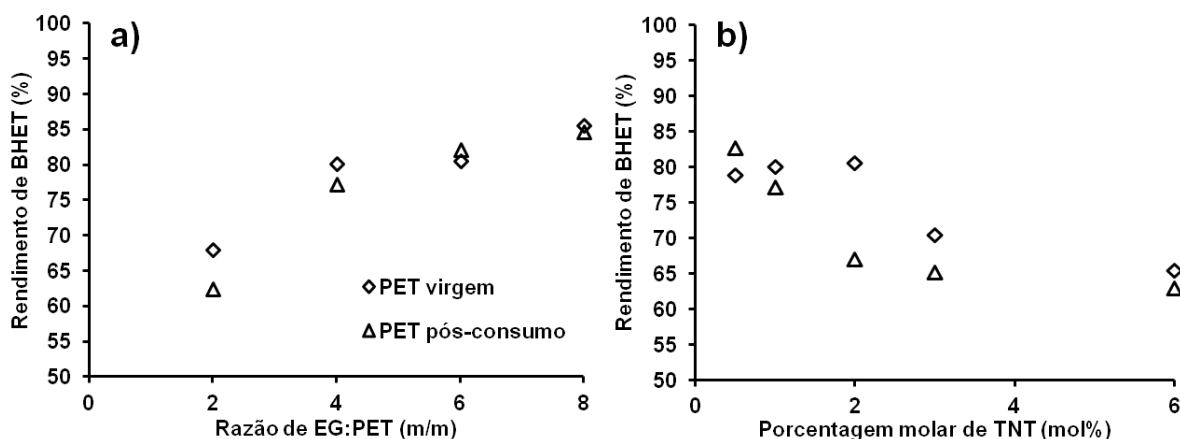


Figura 5.7: Efeito da razão mássica de (a) EG:PET (para porcentagem molar de TNT 1 mol%, 4h) e razão em mol% de (b) porcentagem molar de TNT (para EG:PET 4:1; 4h) em rendimento de BHET para PET virgem e pós-consumo.

Quando avaliada a variação na porcentagem molar de TNT em mol% (Figura 5.7b), existe uma diferença mais significativa quanto maior a porcentagem de catalisador utilizada. Para PET virgem, o rendimento de BHET permanece constante até 2 mol% de catalisador. Com a utilização de porcentagens maiores, ocorre uma diminuição de até 20%. Entretanto, para PET pós-consumo, 0,5 mol% de catalisador apresenta o valor de rendimento de BHET mais alto, com queda de 5% para 1 mol% de catalisador e em torno de 20 % para 2, 3 e 6 mol%. Essa diminuição do rendimento com maiores quantidades de catalisador pode estar associada com a aglomeração das nanoestruturas, que é aumentada com altas concentrações de catalisador, diminuindo a acessibilidade dos sítios ativos [101], ou ainda à reversibilidade da reação [46,99]. As maiores quantidades de catalisador poderiam estar diminuindo o tempo necessário para que a reação atinja o seu equilíbrio, observado como sendo em torno de 3 h pelos experimentos anteriores (Item 5.2.1) com a utilização de 1 mol% de TNT. Sendo assim, o que foi observado para 2, 3 e 6 mol% é que a reação alcançou o equilíbrio em um tempo inferior a 4 h do experimento e o produto formado, BHET, podendo estar sendo repolimerizado à dímeros, oligômeros ou PET mais

rapidamente, uma vez que o mecanismo de ação dos catalisadores utilizados para glicólise de PET podem ser utilizados em reações de policondensação de PET [63].

A Tabela 5.3 apresenta os valores de rendimento de BHET, TON e TOF para as diferentes razões de EG:PET e porcentagens molares de TNT estudadas.

Tabela 5.3. Valores de rendimento, TON e TOF de BHET obtidos em para as diferentes razões de EG:PET e porcentagens molares de TNT para PET virgem e pós-consumo.

Razão		Tipo de PET	Rendimento em BHET (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
EG:PET (m/m)	2	Virgem	68,0	321	80
	4		80,2	378	94
	6		80,6	380	95
	8		85,7	404	101
	2	Pós-consumo	62,5	295	74
	4		77,2	364	91
	6		82,2	388	97
	8		84,7	399	100
Porcentagem molar de TNT (mol%)	0,5	Virgem	78,9	372	93
	1		80,2	378	94
	2		80,6	380	95
	3		70,6	333	83
	6		65,5	309	77
	0,5	Pós-consumo	82,9	391	98
	1		77,3	364	91
	2		67,2	317	79
	3		65,3	308	77
	6		63,0	297	74

Valores de TON para todas as reações permaneceram proporcionais aos resultados de rendimento, como esperado, se mantendo, em geral, mais elevados quando utilizado PET virgem nos estudos de razão EG:PET e porcentagem molar de TNT. Comportamento equivalente foi observado nos valores de TOF.

5.2.3. Nanotubos de Titanatos com Zinco

A fim de se avaliar se o ZnTNT é eficiente na glicólise de PET pós-consumo, foi realizado o procedimento descrito no item 4.2.2. Os resultados de rendimento em

BHET (%) para as reações com PET pós-consumo catalisadas por TNT e ZnTNT estão relacionados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores de rendimento e eficiência catalítica BHET obtidos em diferentes tempos para PET pós-consumo com TNT e ZnTNT como catalisador.

Tipo de PET	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento em BHET (%)
Pós-consumo	TNT	2	67,3
		3	80,2
		4	77,2
	ZnTNT	2	82,3
		3	87,1
		4	84,5

Os resultados demonstram que a modificação dos TNT para ZnTNT os torna tão ou mais eficientes do que os TNT, apresentando valores de rendimento próximos aos obtidos com os nanotubos de titanatos.

A reação de glicólise de PET pode ocorrer por meio do mecanismo do tipo acila ($A_{AC}2$) de acordo com a literatura [63]. Quando o catalisador é o $Zn(OAc)_2$, o átomo de zinco atua como ácido de Lewis, interagindo com o oxigênio do grupo carbonila da cadeia de PET, facilitando o ataque nucleofílico de EG devido à maior eletrofilicidade da carbonila na interação com o zinco [102]. No caso do TNT como catalisador, estão disponíveis sítios de ácido de Lewis (íons Na). Os íons de sódio formarão um complexo doador-aceitador de elétrons com o oxigênio carbonílico da cadeia de PET, que age como base de Lewis no complexo formado [11]. Sugere-se ainda, que a espécie que seria formada ($(Ti_3O_7)^{2-}$), uma base de Brønsted, desprotonaria o etilenoglicol, tornando-o um melhor nucleófilo. Com isso, o oxigênio da hidroxila de EG teria uma maior nucleofilicidade para atacar o carbono carbonílico da cadeia de PET. Esse comportamento pode ser uma das justificativas para a maior atividade catalítica de TNT quando comparado com $Zn(OAc)_2$ (valores de TON e TOF), tornando-o um catalisador tão eficiente quanto, em termos de rendimento, para a despolimerização de PET por glicólise.

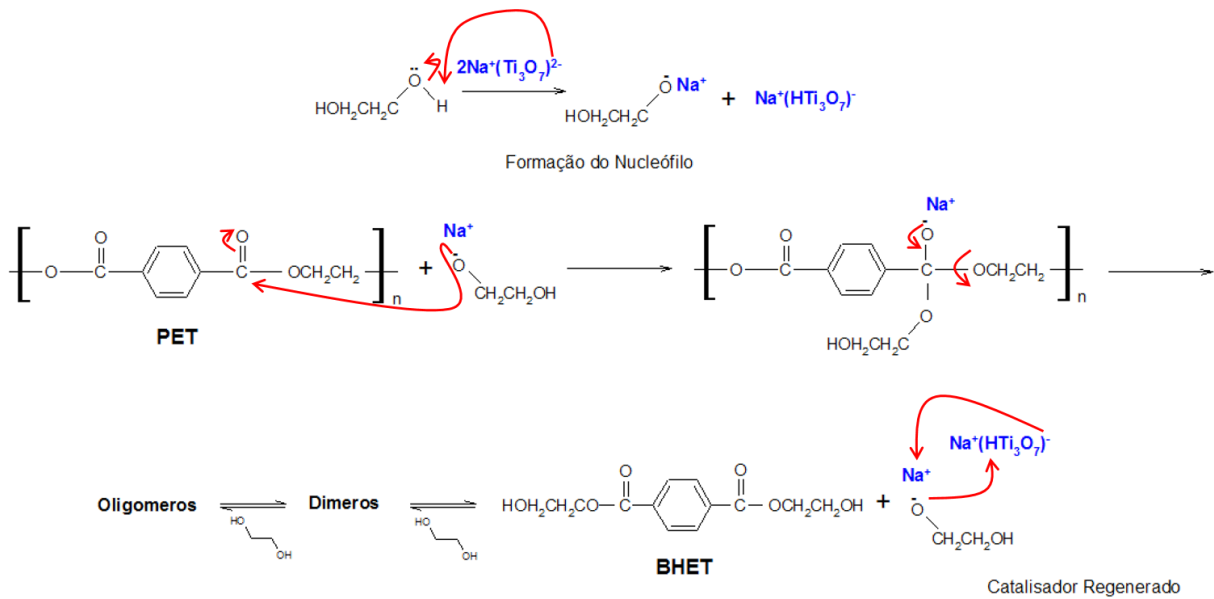


Figura 5.8: Mecanismo proposto de despolimerização de PET por glicólise catalisada por TNT.

Em relação ao ZnTNT, os resultados de rendimento com valores mais altos em comparação ao TNT podem ser justificados devido à interação dos orbitais *d* do zinco com a carbonila. Com isso, a carbonila ficaria mais eletrofílica, interagindo com zinco (ZnTNT) do que com sódio (TNT), explicando a diferença de atividade catalítica entre ZnTNT e TNT [11,103,104].

5.2.4. Caracterização do Produto das Reações de Glicólise de PET

As caracterizações realizadas para os produtos obtidos nas reações de despolimerização de PET serão apresentadas a seguir. De modo a se confirmar a produção de BHET pela glicólise de PET foram realizadas análises de DSC, TGA, ¹H-RMN e ¹³C-RMN.

A Figura 5.9 mostra as curvas de DSC de BHET obtidas na segunda etapa do estudo: reações em que foram utilizados TNT e Zn(OAc)₂ como catalisador, para PET virgem e pós-consumo em 4 h de reação. As curvas apresentam um pico endotérmico localizado em aproximadamente 110°C, que corresponde ao ponto de fusão do BHET [105].

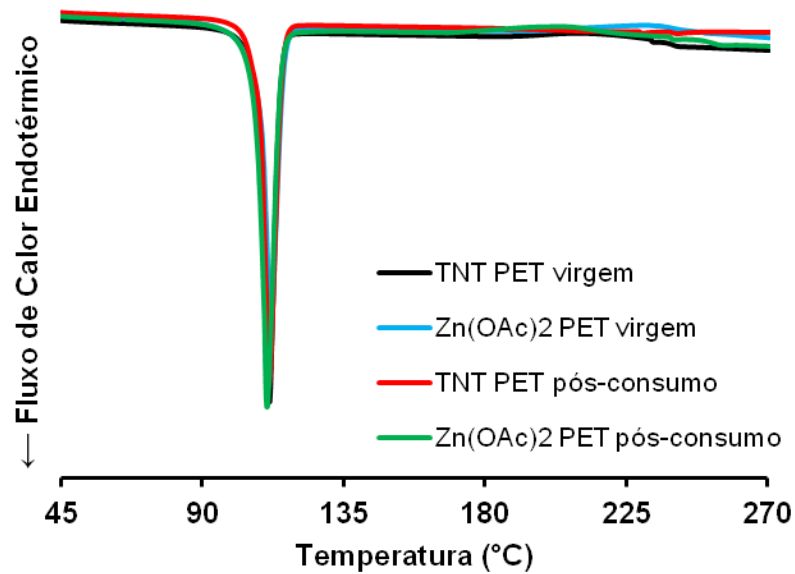


Figura 5.9: Curvas de DSC para o BHET obtido a partir de PET virgem e pós-consumo com a utilização de TNT e $Zn(OAc)_2$ em 4 h de reação.

Além disso, não se observam picos correspondentes à dímeros ou oligômeros ($\sim 170^\circ\text{C}$) [71] e nem à PET residual ($255 - 265^\circ\text{C}$) [19]. O mesmo comportamento é observado para as demais amostras de BHET obtidas com a utilização de PET virgem e pós-consumo com TNT e $Zn(OAc)_2$ como catalisador para os tempos de 2 e 3 h de reação (Anexo A).

As análises termogravimétricas dos BHETs obtidos na primeira etapa do estudo em 4 h de reação são mostradas na Figura 5.10. As curvas apresentam duas etapas de perdas de massa diferentes, a primeira, entre 25 - 30% de perda de massa, com início entre $185 - 210^\circ\text{C}$ se refere à degradação térmica do BHET [70].

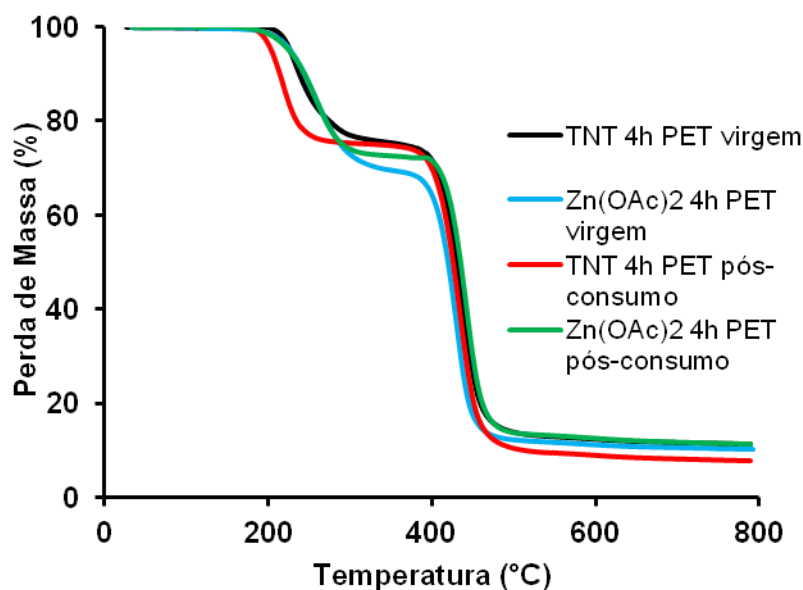


Figura 5.10: Curvas de TGA para o BHET obtido a partir de PET virgem e pós-consumo com a utilização de TNT e $Zn(OAc)_2$ em 4 h de reação.

A segunda perda de massa, entre 65 - 70%, com início entre 385 e 400°C é atribuída à degradação de PET produzido pelo processo de polimerização térmica de BHET durante a análise de TGA [106]. Observou-se o mesmo perfil para as demais amostras de BHET obtidas com a utilização de PET virgem e pós-consumo com TNT e $Zn(OAc)_2$ como catalisadores para os tempos de 2 e 3 h de reação (Anexo B). As amostras de BHET que foram produzidas a partir de PET virgem mostraram porcentagem de resíduo menor (entre 10 - 12%) do que as produzidas por PET pós-consumo (em torno de 6 - 13%), isso pode ser associado à presença de impurezas, como aditivos utilizados no processo de fabricação de PET [28,30] discutidos no item 3.1.4.

As amostras também foram analisadas por 1H -RMN e ^{13}C -RMN para comprovação de sua estrutura química. Os espectros de 1H -RMN e ^{13}C -RMN são mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente, com uma ilustração da estrutura química do composto.

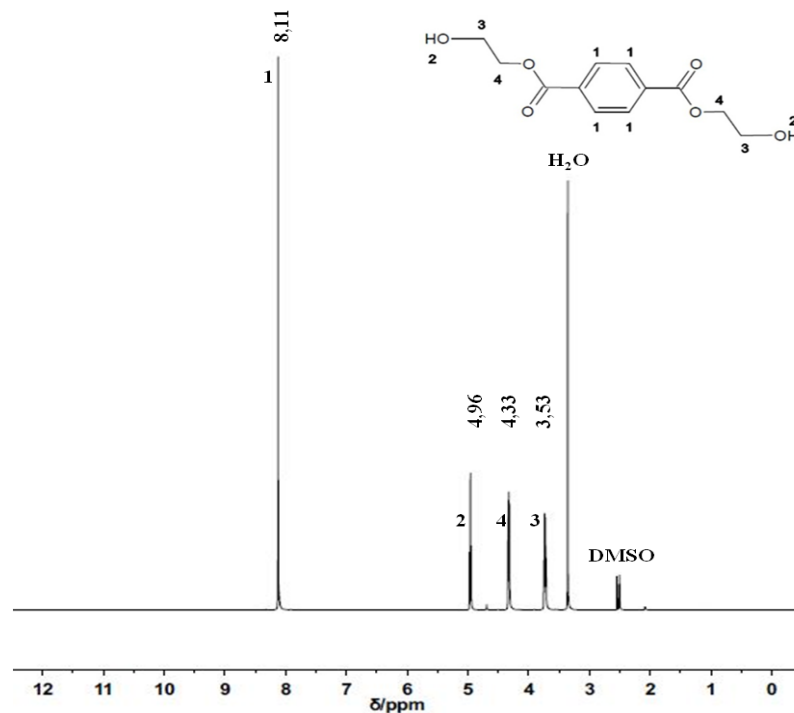


Figura 5.11: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de BHET obtido a partir de PET pós-consumo com a utilização de TNT em 4 h de reação.

Os sinais indicados como 1, 2, 3 e 4 (Figura 5.11) são atribuídos aos prótons do anel aromático ($\delta_{\text{H}} = 8,11$ ppm, s, 4H), grupos hidroxila ($\delta_{\text{H}} = 4,96$ ppm, t, 2H), metilenos ($-\text{CH}_2-$) adjacentes aos grupos $-\text{OH}$ ($\delta_{\text{H}} = 3,53$ ppm, m, 4H), metilenos ($-\text{CH}_2-$) adjacentes aos grupos $-\text{COO}$ ($\delta_{\text{H}} = 4,33$ ppm, t, 4H), respectivamente. O sinal em 2,5 ppm é DMSO e em 3,3 pode ser atribuído à H_2O residual [63,71].

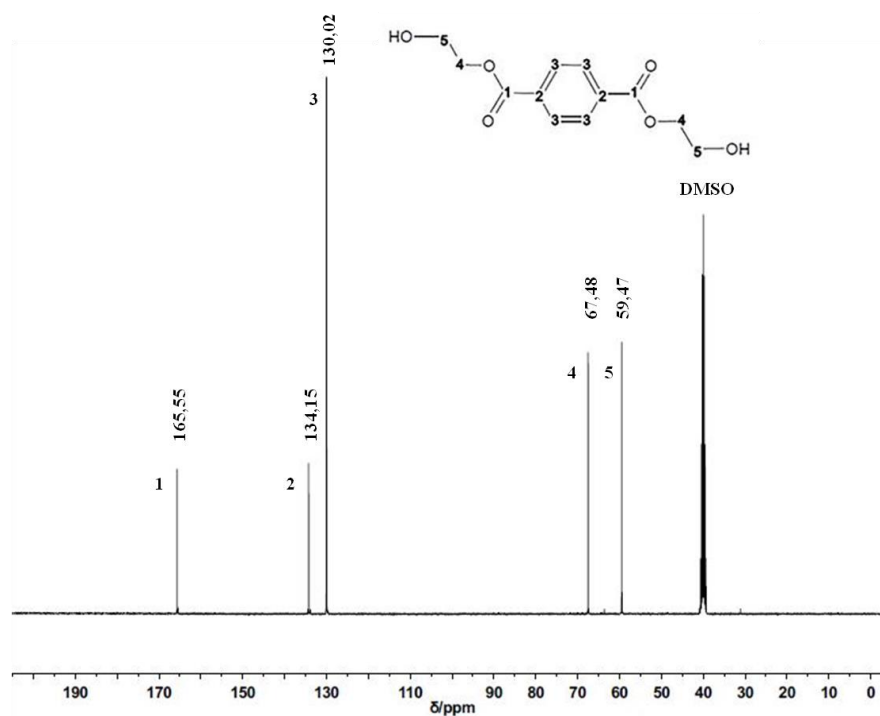


Figura 5.12: Espectro de ^{13}C -RMN de BHET obtido a partir de PET pós-consumo com a utilização de TNT em 4 h de reação.

O sinais 1 ($\delta_c = 165,55$ ppm), 2 ($\delta_c = 134,15$ ppm), 3 ($\delta_c = 130,02$ ppm), 4 ($\delta_c = 67,48$ ppm) e 5 ($\delta_c = 59,47$ ppm) são atribuídos aos carbonos da estrutura química do BHET, como mostrado na Figura 5.11. O sinal de DMSO aparece em 40 ppm.

A partir desses resultados, observa-se que tanto com a utilização de TNT como acetato de zinco produz-se BHET em 2, 3 ou 4 h de reação de glicólise. O tempo de reação influencia nos valores de rendimento uma vez que a reação é reversível.

Os resultados das caracterizações de BHET produzidos na terceira etapa do estudo (otimização dos parâmetros reacionais) serão apresentados a seguir. A Figura 5.13 têm-se as curvas de DSC obtidas para as diferentes granulometrias avaliadas em 4 h de reação. As curvas apresentam o mesmo perfil discutido anteriormente, com um pico endotérmico localizado em aproximadamente 110°C sem a presença de dímeros, oligômeros ou PET residual.

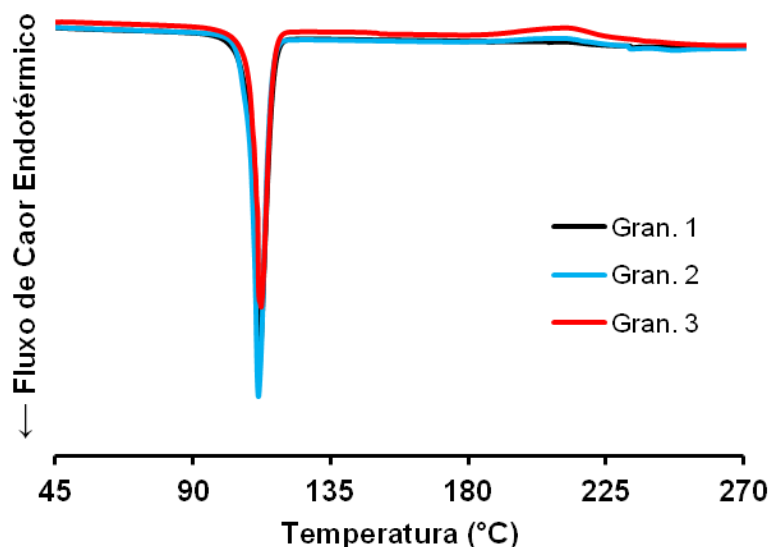


Figura 5.13: Curvas de DSC para o BHET obtido a partir de PET pós-consumo com granulometrias de (Gran. 1) 1,00 - 2,36 mm, (Gran. 2) 2,36 - 4,75 mm e (Gran. 3) > 4,75 mm para 4 h de reação de glicólise.

Os perfis das curvas para os demais tempos estudados não apresentam variação e constam em Anexo A.

Abaixo são apresentadas as curvas de DSC (Figura 5.14a) e TGA (Figura 5.14b) obtidas para amostras de BHET para a razão EG:PET 4:1 e porcentagem molar de TNT de 1 mol% para PET virgem e PET pós-consumo. As curvas de DSC

apresentam o mesmo perfil discutido anteriormente, com um pico endotérmico localizado em aproximadamente 110°C sem a presença de dímeros, oligômeros ou PET residual.

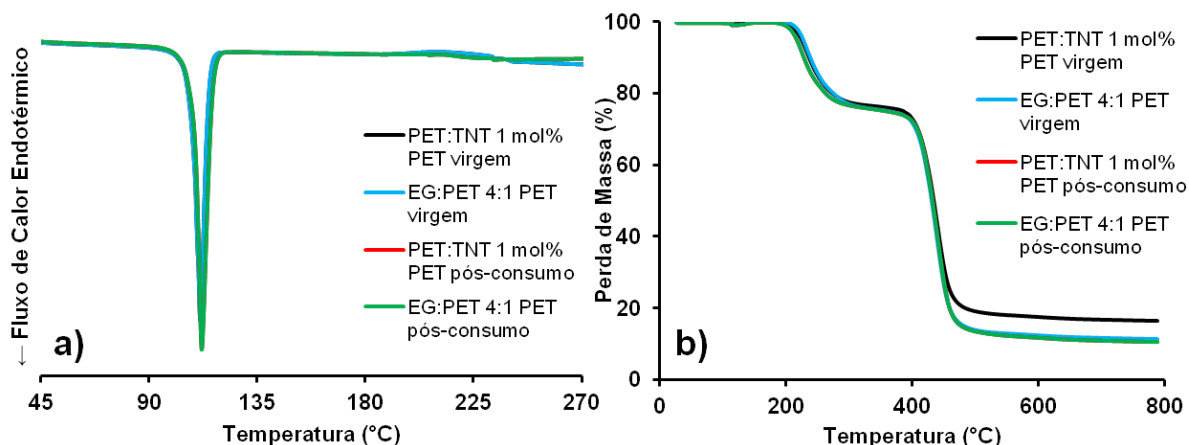


Figura 5.14: Curvas de (a) DSC e (b) TGA para o BHET obtido a partir de PET virgem e PET pós-consumo com uma razão de EG:PET de 4:1 e porcentagem molar de TNT 1 mol% para 4 h de reação de glicólise.

As curvas de TGA mostram o mesmo comportamento discutido anteriormente, com duas perdas de massa diferentes, em que a primeira se refere à degradação térmica do BHET e a segunda é atribuída à degradação de PET produzido pelo processo de polimerização térmica de BHET durante a análise. As demais curvas de DSC para e TGA constam nos Anexos A e B, respectivamente. Estes resultados mostram que as diferentes porcentagens molares de TNT e razões EG:PET tem influência somente nos resultados de rendimento, sem afetar a pureza do produto obtido.

A quarta e última etapa do estudo consistiu na utilização dos nanotubos modificados, ZnTNT como catalisador. As caracterizações do BHET obtidos são apresentados na Figura 5.14, que mostra as curvas de DSC (Figura 5.15a) e TGA (5.15b). As curvas de DSC apresentam o mesmo perfil discutido nas etapas anteriores, com um pico endotérmico localizado em aproximadamente 110°C sem a presença de dímeros, oligômeros ou PET residual.

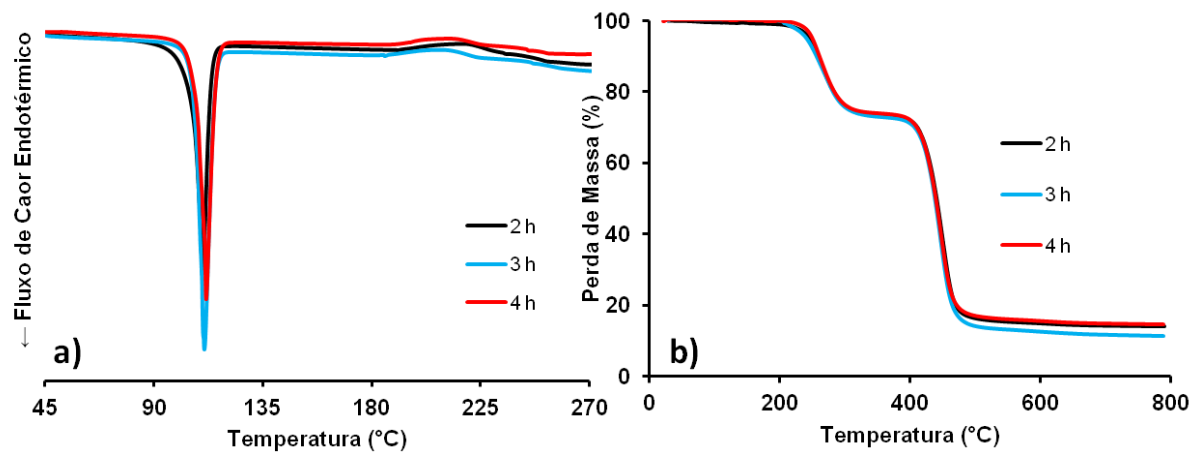


Figura 5.15: Curvas de (a) DSC e (b) TGA para o BHET obtido a partir de PET pós-consumo com ZnTNT como catalisador.

O mesmo pode ser dito para as curvas de TGA. Duas perdas de massa diferentes, sendo a primeira referente à degradação térmica do BHET e a segunda à degradação de PET produzido pelo processo de polimerização térmica de BHET durante a análise.

As amostras de BHET produzidas com ZnTNT como catalisador também foram analisadas por $^1\text{H-RMN}$ para comprovação de sua estrutura química, apresentando o mesmo espectro (Anexo C) obtido para TNT, comprovam o ZnTNT como um catalisador eficiente para a produção de BHET.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, reações de despolimerização de PET virgem e pós-consumo por glicólise foram realizadas com o uso de nanotubos de titanatos (TNT) como catalisador e comparado ao catalisador convencional, $Zn(OAc)_2$. Estudou-se a influência do tempo reacional, da natureza do PET utilizado, de parâmetros reacionais, como granulometria, razão EG:PET (m/m) e porcentagem molar de catalisador (mol%), e ainda a troca de íons no catalisador por zinco. As principais conclusões estão a seguir apresentadas.

1. Nanotubos de titanatos foram sintetizados com sucesso pelo método hidrotérmico, apresentando uma estrutura com área superficial específica de $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro externo de $8,3 \pm 0,9 \text{ nm}$.

2. A modificação dos TNT com zinco foi bem-sucedida, confirmada por análise de EDS e FTIR, não apresentando diferença significativa na morfologia tubular bem como na área superficial específica.

3. A utilização dos TNT como catalisador em reações de despolimerização de PET por glicólise foi realizada com êxito, alcançando rendimento máximo de 83,9% com PET virgem e 76,7% com PET pós-consumo em 3 horas de reação, se equiparando os resultados obtidos para $Zn(OAc)_2$ (79,4 e 80,8% para PET virgem e PET pós-consumo, respectivamente, para 3 horas de reação). A partir desse tempo foi observada a reversibilidade da mesma, resultando em queda de rendimento. Resultados de TON e TOF foram aproximadamente 5 vezes maiores em comparação com acetato de zinco.

4. Os parâmetros reacionais avaliados, como granulometria de PET pós-consumo, razão EG:PET (m/m) e porcentagem molar de TNT (mol%) não apresentaram influência sobre a pureza do produto BHET, interferindo apenas nos valores de rendimento. A melhor granulometria, entre as estudadas, é entre 1,00 - 2,36 mm, apresentando rendimentos superiores em relação às demais em 3 h de reação. Para as razões EG:PET, a melhor relação rendimento e quantidade de etilenoglicol utilizado foi obtido em 4:1, pois as razões de 6:1 e 8:1, utilizam uma quantidade muito elevada de solvente para um aumento máximo de apenas ~7% no

rendimento. A porcentagem de TNT mais eficiente foi 0,5 mol%, apresentando rendimento de aproximadamente 80%.

5. O ZnTNT se apresentou como catalisador mais promissor que o TNT para a glicólise de PET, com rendimento máximo de 87,1% em comparação aos 80,2% quando utilizado TNT. A utilização dos ZnTNT manteve a pureza do produto obtido, confirmada por análises de DSC, TGA e RMN.

Dessa forma, este estudo mostra que os TNT e os ZnTNT são eficientes catalisadores para a despolimerização de PET por glicólise, apresentando resultados de rendimento, TON e TOF superiores aos obtidos com acetato de zinco. Além disso, a menor granulometria e menor porcentagem de TNT estudadas se mostraram mais eficientes para as reações, e a razão ideal de EG:PET sendo 4:1.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo desenvolvido neste trabalho, alguns pontos podem ser abordados:

- Avaliação da eficiência catalítica dos nanotubos de titanatos em PET de diferentes grades.
- Estudo da cinética de despolimerização de PET por glicólise catalisada por nanotubos de titanatos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, and M. S. I. Makki, "Chemical transformation of pet waste through glycolysis," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 8, pp. 3267–3271, 2011.
- [2] Z. Leng, R. K. Padhan, and A. Sreeram, "Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt," *J. Clean. Prod.*, vol. 180, pp. 682–688, 2018.
- [3] V. Jamdar, M. Kathalewar, K. A. Dubey, and A. Sabnis, "Recycling of PET wastes using Electron beam radiations and preparation of polyurethane coatings using recycled material," *Prog. Org. Coatings*, vol. 107, pp. 54–63, 2017.
- [4] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 312–320, 2011.
- [5] M. Ghaemy and K. Mossaddegh, "Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 570–576, 2005.
- [6] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W. a. Al-Masry, and D. H. Kim, "Recent Developments in the Chemical Recycling of PET," *Mater. Recycl. - Trends Perspect.*, pp. 65–84, 2012.
- [7] M. Imran *et al.*, "Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 1, pp. 824–828, 2011.
- [8] Q. F. Yue, C. X. Wang, L. N. Zhang, Y. Ni, and Y. X. Jin, "Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 399–403, 2011.
- [9] K. Chrissafis and D. Bikiaris, "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers," *Thermochim. Acta*, vol. 523, no. 1–2, pp. 1–24, 2011.
- [10] R. Camposeco, S. Castillo, I. Mejia-Centeno, J. Navarrete, and V. Rodriguez-Gonzalez, "Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 236, pp. 235–243, 2016.
- [11] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A : Structure and Mechanisms*, 5th ed. Springer Science+Business Media, 2007.
- [12] F. Welle, "Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 865–875, 2011.

- [13] G. Vanini, E. V. R. De Castro, E. Alves, and W. Romão, “Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB),” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 23, no. 3, pp. 425–431, 2013.
- [14] W. Romão, M. a. S. Spinacé, and M.-A. De Paoli, “Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem,” *Polímeros*, vol. 19, no. 2, pp. 121–132, 2009.
- [15] J. Chen and L. Chen, “The Glycolysis of Poly (ethylene terephthalate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 73, no. June 1998, pp. 35–40, 1999.
- [16] M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki, and M. Goto, “Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator,” *Waste Manag.*, vol. 27, no. 9, pp. 1167–1177, 2007.
- [17] F. Pardal and G. Tersac, “Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 11, pp. 2567–2578, 2006.
- [18] A. Formigoni and I. P. D. A. Campos, “Reciclagem de PET no Brasil,” 1999.
- [19] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [20] Raul Ramesh Dhavalikar, “Reactive Melt Modification of Polyethylene Terephthalate,” 2003.
- [21] D. Schwantes, “Reciclagem Química de PET proveniente de filtros industriais pós-consumo,” Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [22] O. Olabisi, *Handbook of thermoplastics*. Marcel Dekker, 1997.
- [23] K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, “Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 2197–2214, 1986.
- [24] K. Pang, R. Kotek, and A. Tonelli, “Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2006.
- [25] N. Pernicone, M. Cerboni, G. Prelazzi, F. Pinna, and G. Fagherazzi, “An investigation on Pd/C industrial catalysts for the purification of terephthalic acid.”
- [26] M. G. Rosmaninho, “Transformando Dejetos de PET em Materiais de Importância Tecnológica,” 2005.
- [27] M.-A. De Paoli, “Degradação e Estabilização de Polímeros,” 2008.
- [28] H. Kim, S. G. Gilbert, and J. B. Johnson, “Determination of Potential Migrants from Commercial Amber Polyethylene Terephthalate Bottle Wall,” *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 176–179, 1990.
- [29] M. Monteiro, C. Nerín, and F. G. Reyes, “Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography.,” *Food Addit. Contam.*, vol. 13, no. 5, pp. 575–86, 1996.
- [30] L. Coltro and A. E. P. Buratin, “Garrafas de PET para óleo comestível: avaliação da barreira à luz,” *Polímeros Cienc. e Tecnol.*, vol. 14, no. 3, pp. 206–211, 2004.
- [31] ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria, “Perfil 2015 da Indústria

- Brasileira de Transformação de Material Plástico,” 2015.
- [32] H. Wang, R. Yan, Z. Li, X. Zhang, and S. Zhang, “Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate),” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 8, pp. 763–767, 2010.
- [33] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, and J. I. Gutiérrez-Ortiz, “Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 6, pp. 1022–1028, 2010.
- [34] V. L. I. Bentes, “Hidrólise Básica De Resíduos Poliméricos De Pet Pós-Consumo E Degradação Catalítica Dos Monômeros De Partida Pós-Consumo E Degradação Catalítica Dos,” Universidade Federal do Amazonas, 2008.
- [35] ABIPET, “Indústria do PET no Brasil: Mercados, perspectivas e reciclagem (Panorama 2013),” 2013.
- [36] A. B. de E. de E. – ABEOC, “Rio 2016 atrai 541 mil turistas estrangeiros,” 2016. [Online]. Available: <http://www.abeoc.org.br/2016/08/rio-2016-atrai-541-mil-turistas-estrangeiros/>. [Accessed: 31-Jul-2017].
- [37] ABRELPE, “Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015,” 2016.
- [38] ABRELPE, “Panorama dos Resíduos Sólidos No Brasil,” 2014.
- [39] ABIPET, “Censo da Reciclagem de PET no Brasil - 10ª Edição,” 2016.
- [40] CEMPRE, “Ciclossoft - 2016,” 2016. [Online]. Available: <http://cempre.org.br/ciclossoft/id/8>. [Accessed: 02-Aug-2017].
- [41] Agência Nacional de Vigilância Sanitária, *Resolução Nº 105, de 19 de maio de 1999*. 1999.
- [42] Agência Nacional de Vigilância Sanitária, *Portaria nº 987, de dezembro de 1998*. 1998.
- [43] ANVISA, *RDC Nº 20, DE 26 DE MARÇO DE 2008*, vol. 2008. 2008.
- [44] C. Lorenzetti, P. Manaresi, C. Berti, and G. Barbiroli, “Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art,” *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 1, pp. 89–101, 2006.
- [45] J. Harris, T. Wise, K. Gallagher, and N. R. Goodwin, “A Survey of Sustainable Development: Social and Economic Dimensions,” no. January 2001, p. 448, 2001.
- [46] J. D. Patterson, “Continuous Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) via Reactive Extrusion,” vol. 13, 2007.
- [47] S. R. Shukla and A. M. Harad, “Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers,” no. October, p. 5, 2004.
- [48] D. Paszun and T. Szychaj, “Chemical Recycling of Poly Ethylene Terephthalate Wastes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1373–1382, 1997.
- [49] M. Khoonkari, A. H. Haghighi, Y. Sefidbakht, K. Shekoohi, and A. Ghaderian, “Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts,” *International Journal of Polymer Science*. 2015.
- [50] S. D. Mancini and M. Zanin, “Post Consumer Pet Depolymerization by Acid

- Hydrolysis," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 46, no. 2, pp. 135–144, 2007.
- [51] M. G. Rosmaninho *et al.*, "Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbents for cationic contaminants," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006.
- [52] B. K. Kim, G. C. Hwang, S. Y. Bae, S. C. Yi, and H. Kumazawa, "Depolymerization of polyethyleneterephthalate in supercritical methanol," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 9, pp. 2102–2108, 2001.
- [53] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, and Y. Li, "Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 185–191, 2002.
- [54] C. N. Hoang and Y. H. Dang, "Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of a,u-diamine products," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 3, pp. 697–708, 2013.
- [55] S. R. Shukla and A. M. Harad, "Aminolysis of polyethylene terephthalate waste," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 8, pp. 1850–1854, 2006.
- [56] S. M. Cakić *et al.*, "Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 1, pp. 115–124, 2012.
- [57] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, and I. Gitsov, "A novel catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 8, pp. 2301–2301, 2003.
- [58] U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, "Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 775–785, 1988.
- [59] G. Xi, M. Lu, and C. Sun, "Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 117–120, Jan. 2005.
- [60] S. Baliga and W. T. Wong, "Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 27, no. 6, pp. 2071–2082, 1989.
- [61] S. R. Shukla and K. S. Kulkarni, "Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, no. 8, pp. 1765–1770, 2002.
- [62] G. Eshaq and A. E. Elmetwally, "(Mg-Zn)-Al layered double hydroxide as a regenerable catalyst for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate," *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 1–6, 2016.
- [63] S. Wang, C. Wang, H. Wang, X. Chen, and S. Wang, "Sodium titanium tris(glycolate) as a catalyst for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis and repolycondensation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, pp. 105–114, 2015.
- [64] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [65] H. S. Ferreira and M. do C. Rangel, "Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise," *Quim. Nova*, vol. 32, no. 7, pp. 1860–1870, 2009.

- [66] Q. Ai, D. Yang, Y. Li, J. Shi, X. Wang, and Z. Jiang, "Highly efficient covalent immobilization of catalase on titanate nanotubes," *Biochem. Eng. J.*, vol. 83, pp. 8–15, 2014.
- [67] A. El Ruby Mohamed and S. Rohani, "Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1065, 2011.
- [68] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, "A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.
- [69] G. Xi, M. Lu, and C. Sun, "Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 117–120, 2005.
- [70] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, and Y. Zhang, "Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 5, pp. 1535–1544, 2009.
- [71] M. Imran *et al.*, "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, pp. 904–915, 2013.
- [72] Y. Geng, T. Dong, P. Fang, Q. Zhou, X. Lu, and S. Zhang, "Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 117, pp. 30–36, 2015.
- [73] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, 1998.
- [74] S. Zhang, Q. Chen, and L. M. Peng, "Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 1, pp. 1–11, 2005.
- [75] I. A. Santos-López, B. E. Handy, and R. Garcia-De-León, "Titanate nanotubes as support of solid base catalyst," *Thermochim. Acta*, vol. 567, pp. 85–92, 2013.
- [76] Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya, and I. Kiricsi, "Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes," *J. Phys. Chem. B Lett.*, vol. 109, pp. 17781–17783, 2005.
- [77] R. Ma, Y. Bando, and T. Sasaki, "Directly rolling nanosheets into nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 2115–2119, 2004.
- [78] J. Yang *et al.*, "Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂," *Dalt. Trans.*, vol. 4, no. 20, p. 3898, 2003.
- [79] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 22, p. 3370, 2004.
- [80] F. Yuan *et al.*, *Synthesis of phytic acid-decorated titanate nanotubes for high efficient and high selective removal of U(VI)*, vol. 322, no. Vi. 2017.
- [81] R. an Doong and C. Y. Liao, "Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu, N-codoped titanate nanotubes prepared by microwave-assisted hydrothermal method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 322, pp.

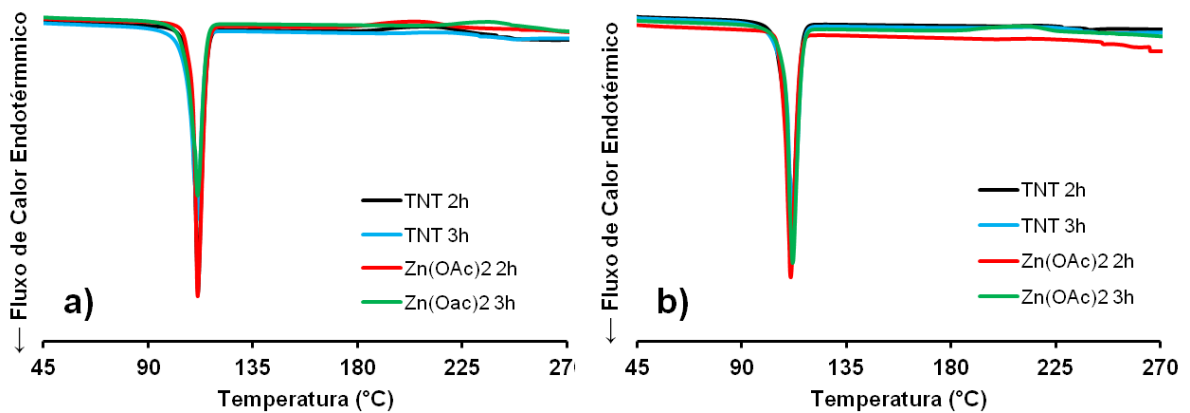
254–262, 2017.

- [82] W. F. Monteiro *et al.*, “CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 544, pp. 46–54, 2017.
- [83] P. Hernández-Hipólito *et al.*, “Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium,” *Catal. Today*, vol. 250, pp. 187–196, 2015.
- [84] P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, and T. E. Klimova, “Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst,” *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 4–11, 2014.
- [85] W. Linghu *et al.*, “Macroscopic and spectroscopic exploration on the removal performance of titanate nanotubes towards Zn(II),” *J. Mol. Liq.*, vol. 244, pp. 146–153, 2017.
- [86] W. F. Monteiro, C. A. B. dos Santos, S. Einloft, M. Oberson, C. L. P. Carone, and R. A. Ligabue, “Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites,” *Macromol. Symp.*, vol. 368, no. 1, pp. 93–97, 2016.
- [87] M. E. Viana, A. Riul, G. M. Carvalho, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, “Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction,” *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 1, pp. 210–219, 2011.
- [88] J. Huang, Y. Cao, Z. Deng, and H. Tong, “Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 3, pp. 712–719, 2011.
- [89] M. Yarali, E. Biçer, S. A. Gürsel, and A. Yürüm, “Expansion of titanate nanotubes by the use of a surfactant and its improved performance as an anode in Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 220, pp. 453–464, 2016.
- [90] E. M. Júnior, “Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino,” 2007.
- [91] W. Liu, W. Sun, A. G. L. Borthwick, and J. Ni, “Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 434, pp. 319–328, 2013.
- [92] E. Morgado, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, M. A. S. de Abreu, and F. C. Rizzo, “Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 1, pp. 172–181, 2009.
- [93] B. Erjavec, R. Kaplan, and A. Pintar, “Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes,” *Catal. Today*, vol. 241, no. PA, pp. 15–24, 2015.
- [94] S. Mozia *et al.*, “Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 3, pp. 263–272, 2010.
- [95] M. E. Martínez-Klimov, P. Hernandez-Hipólito, T. E. Klimova, D. A. Solís-Casados, and M. Martínez-García, “Development of reusable palladium

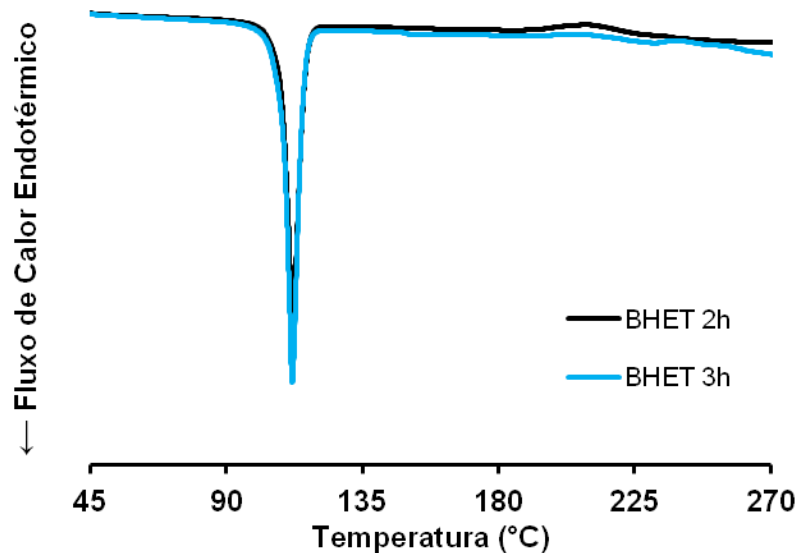
- catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for the Heck reaction,” *J. Catal.*, vol. 342, pp. 138–150, 2016.
- [96] T. Wang, W. Liu, N. Xu, and J. Ni, “Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 379–386, 2013.
- [97] A. P. Umpierre, E. De Jesús, and J. Dupont, “Turnover numbers and soluble metal nanoparticles,” *ChemCatChem*, vol. 3, no. 9, pp. 1413–1418, 2011.
- [98] S. Venkatachalam, S. G. Nayak, J. V. Labde, P. R. Gharal, K. Rao, and A. K. Kelkar, “Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate),” *Polyester*, 2012.
- [99] A. S. Goje and S. Mishra, “Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 288, no. 4, pp. 326–336, 2003.
- [100] A. A. Syariffuddeen, A. Norhafizah, and A. A. Salmiaton, “Glycolysis Of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste Under Conventional Convection-Conductive Glycolysis,” *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 1, no. 10, pp. 1–8, 2012.
- [101] M. Rostamizadeh, A. Jafarizad, and S. Gharibian, “Separation and Purification Technology High efficient decolorization of Reactive Red 120 azo dye over reusable Fe-ZSM-5 nanocatalyst in electro-Fenton reaction,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 192, pp. 340–347, 2018.
- [102] B. Apicella, “Kinetic and Catalytic Aspects of the Formation of,” no. 1, pp. 2423–2433, 1998.
- [103] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, vol. 18, no. 8. 2005.
- [104] R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, Nov. 1963.
- [105] A. M. Al-Sabagh *et al.*, “Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 110, pp. 364–377, 2014.
- [106] C. H. Chen, “Study of glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. III. Further Investigation,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 12, pp. 2004–2010, 2003.

ANEXOS

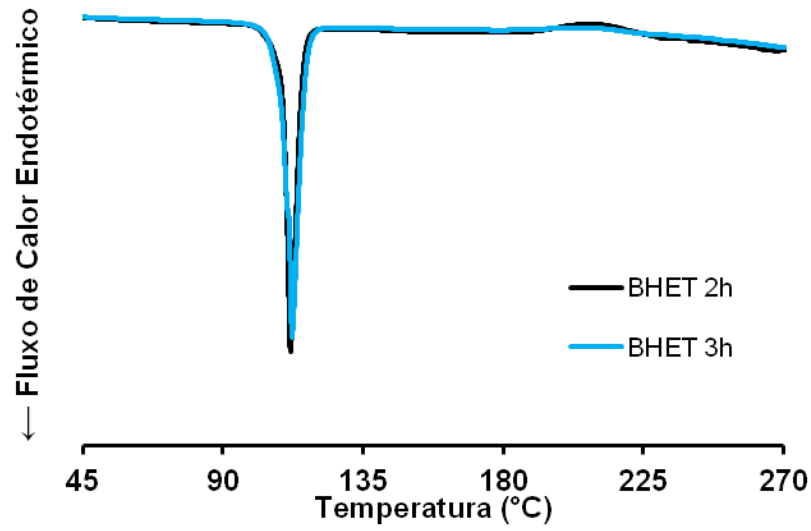
Anexo A: Curvas de DSC para BHET.



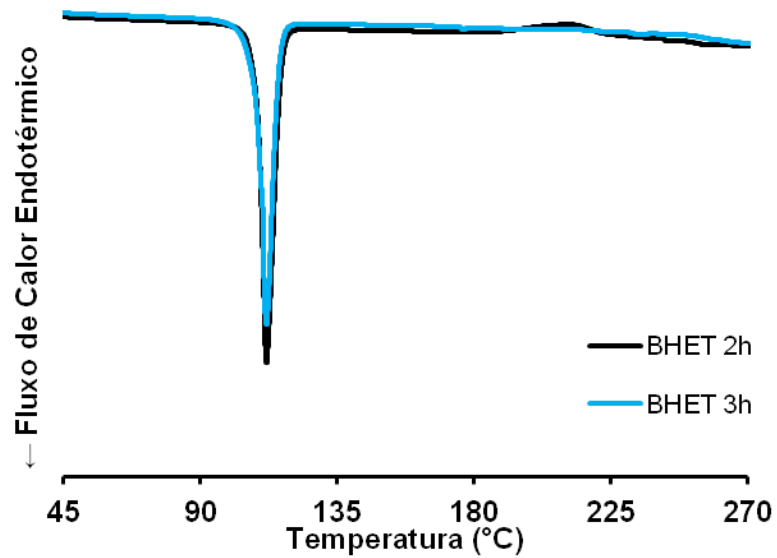
Anexo A1: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de (a) PET virgem (b) PET pós-consumo com a utilização de TNT e Zn(OAc)₂ como catalisador para 2 e 3 h de reação.



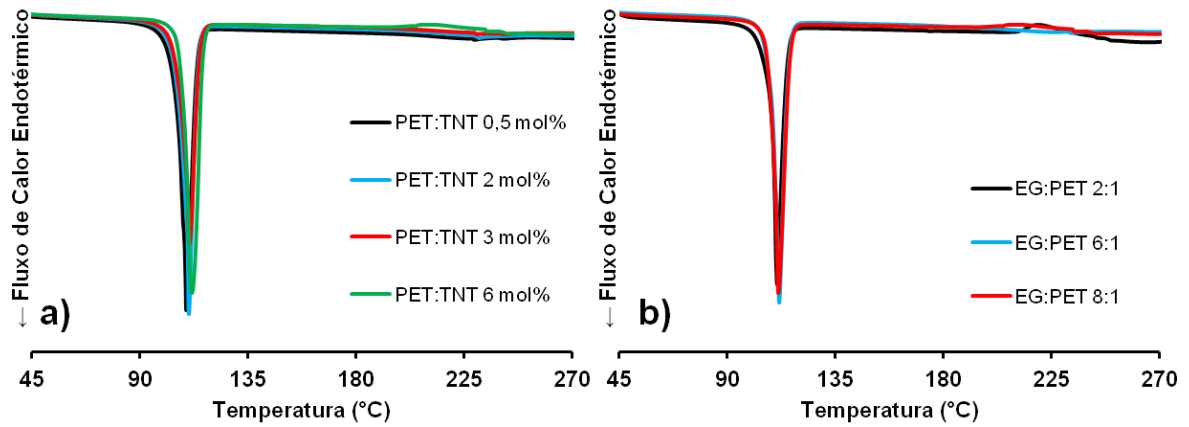
Anexo A2: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de PET pós-consumo para granulometria 1 (1,00 - 2,36 mm).



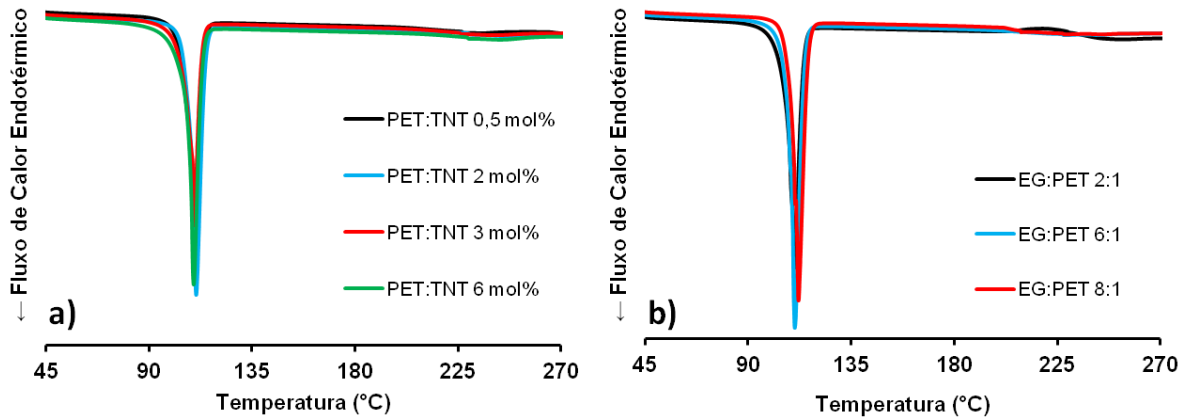
Anexo A3: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de PET pós-consumo para granulometria 2 (2,36 - 4,75 mm).



Anexo A4: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de PET pós-consumo para granulometria 3 (> 4,75 mm).

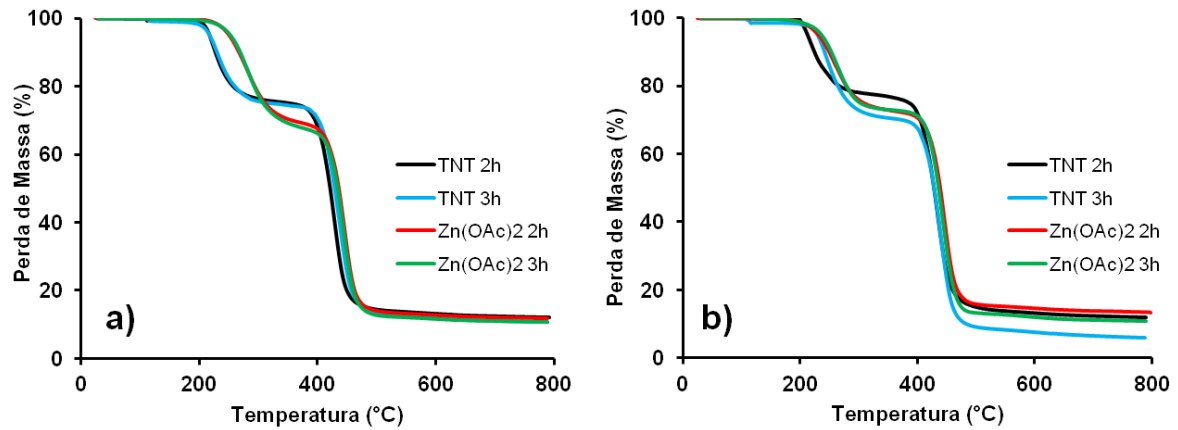


Anexo A5: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de PET virgem para o estudo das (a) porcentagens de TNT (mol%) e (b) razões EG:PET (m/m) para 4 h de reação.

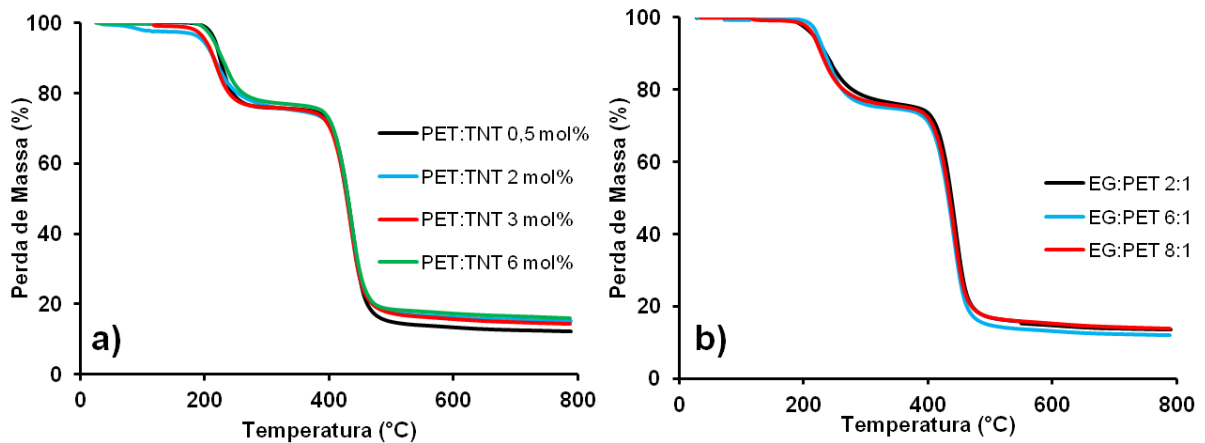


Anexo A6: Sobreposição das curvas de DSC para BHET obtidos a partir de PET pós-consumo para o estudo das (a) porcentagens de TNT (mol%) e (b) razões EG:PET (m/m) para 4 h de reação.

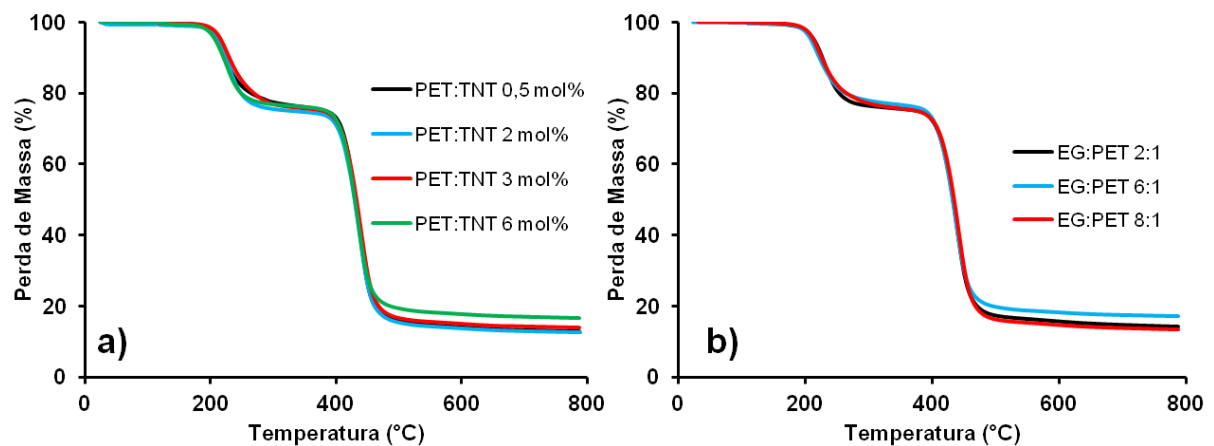
Anexo B: Curvas de TGA para BHET.



Anexo B1: Sobreposição das curvas de TGA para BHET obtidos a partir de (a) PET virgem (b) PET pós-consumo com a utilização de TNT e $Zn(OAc)_2$ como catalisador para 2 e 3 h de reação.

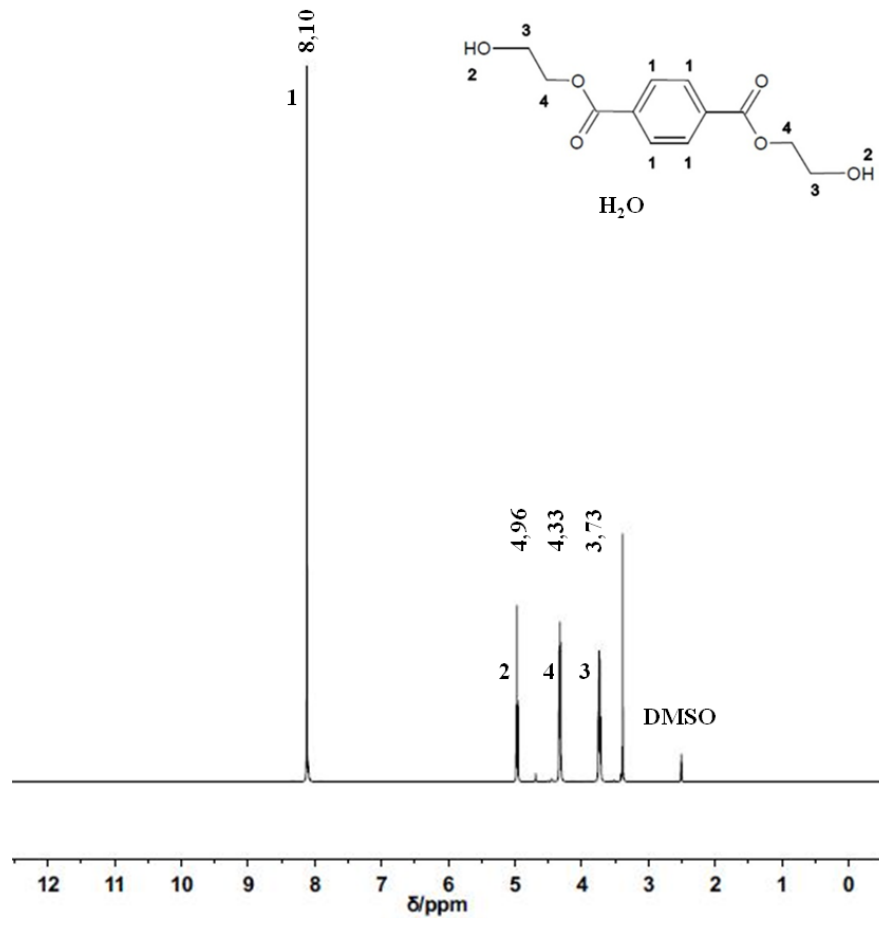


Anexo B2: Sobreposição das curvas de TGA para BHET obtidos a partir de PET virgem no estudo das (a) porcentagens de TNT (mol%) e (b) razões EG:PET (m/m) para 4 h de reação.



Anexo B3: Sobreposição das curvas de TGA para BHET obtidos a partir de PET pós-consumo no estudo das (a) porcentagens de TNT (mol%) e (b) razões EG:PET (m/m) para 4 h de reação.

Anexo C: Espectro de 1H -RMN para BHET com ZnTNT como catalisador.

Anexo C1: Espectro de 1H -RMN de BHET.