



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Reciclagem química do PET: avaliação das principais rotas de reciclagem

Autor: Barbara Martinbianco

Orientador: Prof^a. Dr^a. Débora Jung Luvizetto Faccin

Coorientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, julho de 2022

Autor: Barbara Martinbianco

Reciclagem química do PET: avaliação das principais rotas de reciclagem

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Prof^a. Dr^a. Débora Jung Luvizetto Faccin
Coorientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a., Jordana Corralo Spada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a., Isabel Cristina Tessaro, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Agostinho e Marlisa, pelo incansável apoio ao longo de toda minha jornada acadêmica. Reconheço todo o esforço e o empenho que vocês dedicaram à minha formação pessoal, acadêmica e profissional para que eu tivesse as melhores condições de ir em busca dos meus sonhos e objetivos. Obrigada pelo apoio nos momentos mais difíceis e no consolo quando a saudade de casa apertava. Vou ser eternamente grata por vocês acreditarem em mim. Essa conquista é nossa!

Aos meus irmãos, Leonardo e Breno, por todo o incentivo e apoio a mim dedicados. Agradeço aos conselhos, ao companheirismo e por me aturarem ao longo de tantos anos. Minha vida é mais fácil e mais feliz ao lado de vocês.

Agradeço também a todos os excelentes professores que tive o imenso privilégio de poder assistir às aulas e trocar conhecimentos em todos esses anos. Vocês tornaram o meu aprendizado muito mais simples. Em especial, agradeço aos meus queridos orientadores, Débora e Nilo, pelos ótimos conselhos, ensinamentos e sugestões nessa última etapa do curso.

À UFRGS e especialmente ao Departamento de Engenharia Química pelo ensino público de qualidade e pelo constante compromisso com a excelência na formação de seus alunos.

RESUMO

O grande volume de plástico produzido e seu descarte inapropriado têm gerado crescente preocupação em relação aos impactos negativos causados no meio ambiente. Diante dessa preocupação, a reciclagem sistemática tem sido uma das melhores alternativas para contornar esse problema. O PET é um dos plásticos mais consumidos e mais reciclado atualmente. Sendo um poliéster, o PET pode ser reciclado quimicamente em seus monômeros/oligômeros constituintes. Este estudo tem como objetivo avaliar os principais métodos de despolimerização do PET e suas particularidades: glicólise, hidrólise, metanólise, aminólise e amonólise a partir de estudos encontrados na literatura. No processo via glicólise, é discutida a influência da cinética da reação nas taxas de despolimerização, além de avaliar como a escolha do catalisador e da razão PET/solvente pode afetar os rendimentos da reação. Já para a hidrólise é discutido como o meio reacional (neutro, ácido ou alcalino) afeta o grau de pureza do TPA. Em relação à metanólise, é abordado como o estado físico do metanol (líquido, vapor ou supercrítico) afeta os deslocamentos de equilíbrio da reação. Para a aminólise e a amonólise é analisada a obtenção de produtos alternativos para a indústria química. Também são discutidos os principais parâmetros que afetam as taxas de despolimerização e os rendimentos de cada processo: qualidade da matéria-prima, reagentes, razão PET/solvente, catalisadores, condições operacionais (temperatura, pressão e tempo). Além disso, este estudo avalia a aplicação dos produtos obtidos em cada de via despolimerização, a complexidade e o custo envolvido com a purificação dos produtos, dificuldades de separação dos produtos/catalisadores do meio reacional, vantagens e desvantagens de cada método.

Palavras-chave: *PET, poli(tereftalato de etileno), despolimerização, reciclagem química*

ABSTRACT

The large volume of plastic produced and their inappropriate usage and disposal generate several environmental concerns indicating that the current use of plastics is not sustainable. The systematic recycling of plastics has been one of the best alternatives for reducing environmental impacts. PET polymer is one of the most consumed plastics and also one of the most recycled today. PET is a condensation polyester that can be chemically recycled into its constituent monomers/oligomers. This paper aims to evaluate the main methods of depolymerization of PET and their properties: glycolysis, hydrolysis, methanolysis, aminolysis and ammonolysis. The glycolytic depolymerization of PET strongly depends on the kinetic's parameters, especially the use of catalyst and the ratio PET/solvent. Regarding hydrolytic depolymerization, it is discussed how the reaction medium (neutral, acid or alkaline) affects the degree of purity of the TPA monomer. In respect to the methanolysis method, it is demonstrated how the physical state of methanol (liquid, vapor or supercritical) affects the equilibrium of the reaction. For aminolysis and ammonolysis are evaluated alternative products obtained for use in other sectors of the chemical industry. Besides that, this paper also evaluates the principal parameters that determine the rate of PET depolymerization and the yields of each process: quality of feedstocks, reagents, catalysts, PET/solvent ratio and reaction conditions (temperature, pressure and time). Furthermore, this paper addresses the criteria for commercial success in implementing each of the methods described above. The choice of technology relies on cost, the desired products and their achieved purities, the quality and the quantity of the feedstocks.

Keywords: *PET, plastics, chemical recycling, depolymerization*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Reações de síntese do PET por (a) esterificação direta ou (b) transesterificação....12
Figura 2 – Reação de despolimerização do PET por glicólise com formação de BHET e EG.....15

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – parâmetros de reação e rendimentos dos principais métodos de despolimerização do PET.....	24
Tabela 2 – comparação entre os métodos de despolimerização.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIP - *Aluminium triisopropoxide* (tri-isopropóxido de alumínio)

BHET - Bis(2-hidroxietileno)

BHETA - bis (2-hidroxi etileno) tereftalamida

[bmim]Br - Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

C - Carbono

CBA - 4-carboxibenzaldeído

CO₂ - Dióxido de carbono

DEG - Dietilenoglicol

DMT - Tereftalato de dimetileno

EA - Etanolamina

EG - Etilenoglicol

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

KOH - Hidróxido de potássio

LI - Líquido iônico

M - Molar

ME - 2-metóxi-etanol

Mpa - Megapascal

NaAc - Acetato de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

Na₂-TPA - Tereftalato dissódico

Pa - Pascal

Pd - Paládio

PET - Poli (tereftalato de etileno)

PPM - Partes por milhão

SSP - *Solid State Polymerization* (Polimerização no estado sólido)

T_g - *Glass Temperature* (*Temperatura de transição vítrea*)

T_m - *Melt Temperature* (Temperatura de fusão)

TPA - *Terephthalic acid* (Ácido tereftálico)

ZnAc - Acetato de zinco

η - Viscosidade intrínseca

γ-Fe₂O₃ – Óxido de ferro superparamagnético

SUMÁRIO

Introdução	1
Síntese do poli (tereftalato de etileno) (PET)	2
Transesterificação	2
Polimerização em etapas	4
Polimerização no estado sólido	4
Reciclagem do PET	5
Principais métodos de despolimerização do PET	6
Despolimerização via glicólise	6
Despolimerização via hidrólise	8
Despolimerização via aminólise	10
Despolimerização via amonólise	10
Despolimerização via metanólise	11
Metodologia	12
Avaliação dos diferentes métodos de despolimerização	13
Considerações finais	21
REFERÊNCIAS	22

1 Introdução

Existe uma ampla gama de polímeros com diferentes propriedades e com excelente relação custo-benefício, que possuem diversas aplicações na nossa vida cotidiana. Estes materiais são utilizados nas indústrias de embalagem, têxtil, automotiva e eletrônica, construção, esporte, lazer, entre outras aplicações. Essa alta versatilidade fez com que a produção global de fibras e resinas aumentasse de 2 toneladas métricas em 1950 para 380 toneladas métricas em 2015 (GEYER et al., 2017). Esse aumento significativo gerado de plásticos, somado ao seu descarte incorreto, tem ocasionado sérios danos ao meio ambiente.

Para reduzir os impactos negativos do descarte de grandes volumes de plásticos, existem quatro abordagens possíveis. A primeira delas é a reciclagem mecânica. O material descartado pode ser reaproveitado para produzir o mesmo item ou novos bens de consumo. Porém, o reaproveitamento não é uma forma de destinação final, apenas um prolongamento da vida útil do polímero. Além disso, as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas vão diminuindo a cada novo ciclo, até a reutilização tornar-se impraticável. A segunda forma de recuperação é através do aproveitamento do conteúdo energético do plástico por pirólise, por exemplo. No entanto, esse método é altamente dependente de eficazes tecnologias de controle de emissões, uma vez que muitos dos gases provenientes da pirólise de polímeros são tóxicos. O terceiro método é através do descarte em aterros. Contudo, os plásticos (convencionais) podem levar centenas de anos para se decompor. A quarta forma é através da reciclagem química. Esse método permite converter o plástico descartado (ou pós-consumo) em monômeros para a produção de novos plásticos ou produtos de valor agregado para a indústria química. Como supracitado, a reciclagem mecânica apresenta alguns desafios. O polímero recuperado mecanicamente sofre diversas deteriorações, como diminuição da massa molar, aumento da viscosidade, amarelamento, fragilidade, entre outros. Todas essas modificações acarretam em perda do valor agregado do material reciclado. Em contrapartida, a polimerização a partir de monômeros oriundos da reciclagem química possibilita a obtenção de polímeros com iguais propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e reológicas dos polímeros produzidos com monômeros derivados do petróleo.

O PET é um dos polímeros mais consumidos anualmente, principalmente devido ao seu uso na indústria de embalagens e bens descartáveis. Sendo um poliéster sintetizado através de polimerização em etapas, o PET pode ser quimicamente reciclado em seus monômeros constituintes. De fato, os estudos relacionados com a reciclagem química do PET datam da década de 50, quase simultâneos à sua síntese (DE CASTRO et al., 2006).

Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar as principais tecnologias de despolimerização do PET: glicólise (assistida por solvente, assistida por micro-ondas e supercrítica), hidrólise (neutra, ácida e alcalina), metanólise (em fase líquida, em fase vapor e supercrítica), aminólise e amonólise. Além disso, este estudo também se propõe a avaliar os parâmetros que mais afetam as taxas de despolimerização e os rendimentos de cada método de reciclagem química do PET.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Síntese do poli (tereftalato de etileno) (PET)

As reações de polimerização são classificadas basicamente em duas classes: polimerização em cadeia e polimerização por etapas. Na polimerização em cadeia os monômeros são rapidamente adicionados à cadeia polimérica a partir da iniciação da reação. Esse tipo de reação produz polímeros de elevada massa molar. Já a polimerização em etapas envolve a reação entre dois grupos funcionais, geralmente com a eliminação de uma molécula de baixa massa molar, que em muitos casos é a água (por isso, muitas vezes a polimerização em etapas também é chamada de policondensação). O PET é um polímero de policondensação e pertence à família dos poliésteres. Sua síntese é comumente dividida em três etapas essenciais: pré-polimerização, polimerização em etapas e polimerização no estado sólido (SSP).

Na etapa de pré-polimerização é produzido o oligômero bis(2-hidroxi-etileno) (BHET), que pode ser realizada por dois diferentes métodos (DICKNEIDER, 2022): (i) reação direta de um diácido com um diol e (ii) reação de transesterificação, em que um éster é transformado em outro. Na síntese por esterificação, o ácido tereftálico (TPA) reage com etilenoglicol (EG) em uma reação de esterificação de Fischer. Na transesterificação, a reação ocorre entre tereftalato de dimetileno (DMT) e etilenoglicol (DICKNEIDER, 2022).

Na etapa de polimerização em etapas, BHET é mantido sob aquecimento e pressão até a formação de PET com baixa massa molar, enquanto na etapa de polimerização no estado sólido é realizada quando se deseja obter o PET com elevada massa molar (SABAGH et. al., 2016). O detalhamento de cada etapa será abordado a seguir.

2.1.1 Pré-polimerização

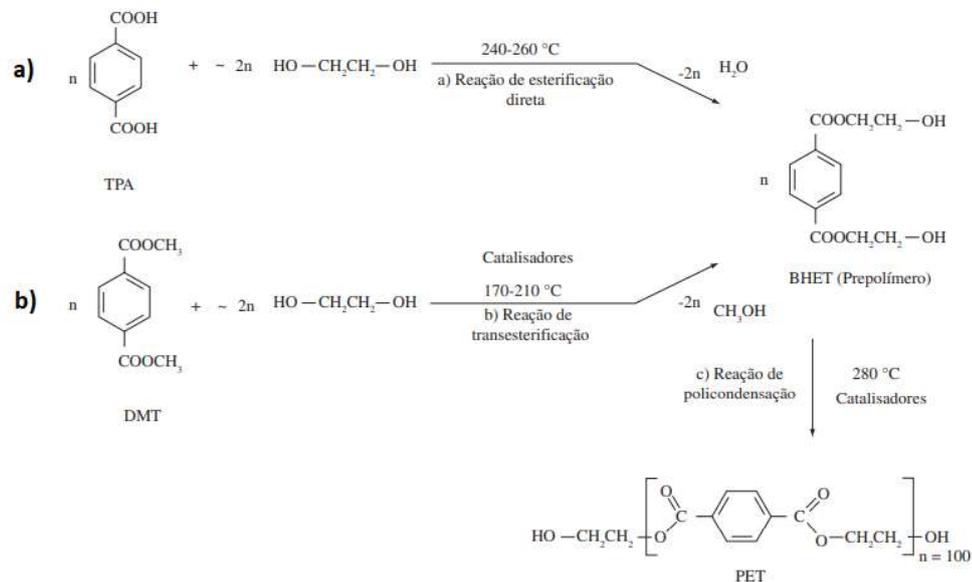
Nesta etapa inicial ocorre a produção do oligômero BHET por esterificação direta ou por transesterificação, conforme representado na Figura 1.

2.1.1.1 Transesterificação

A primeira síntese do PET aconteceu em 1941 pelos pesquisadores Whinfield e Dickson. Eles produziram PET através da transesterificação do DMT com etilenoglicol em uma razão molar de 1:2.4, com a remoção de metanol da mistura reacional à medida que a reação foi progredindo (CHENIER, 1992).

Na reação de transesterificação, ocorre a conversão do DMT em BHET e pequenas quantidades de outros oligômeros. A reação ocorre sob pressão atmosférica, em atmosfera inerte para prevenir que ocorram reações oxidativas e em uma faixa de temperatura entre 170 a 210 °C na presença de catalisadores (Figura 1-a). Durante a reação, metanol é continuamente removido, permitindo estimar a extensão da reação. Quando cessa a produção de metanol, a reação é considerada finalizada e BHET é obtido com um grau de polimerização entre 25 a 30 (ELAMRI et. al., 2017).

Figura 1: Reações de síntese do PET por (a) esterificação direta ou (b) transesterificação.



Fonte: Adaptado de ROMÃO, SPINACÉ & DE PAOLI, 2009.

A transesterificação foi o processo mais utilizado durante muitos anos para a síntese do BHET e, posteriormente do PET, devido à maior facilidade de obtenção do DMT com elevado grau de pureza (ROMÃO, SPINACÉ & PAOLI, 2009).

2.1.1.2 Esterificação direta

A esterificação direta é realizada com os monômeros ácido tereftálico e etilenoglicol. O método é bastante similar à transesterificação. O TPA sofre esterificação na presença de excesso de EG e água é continuamente removida para mover o equilíbrio químico em direção aos produtos. No entanto, ao contrário da transesterificação, o meio reacional é heterogêneo devido à dificuldade de solubilização do TPA em EG. Dessa forma, nessa reação se utiliza uma menor razão molar entre os monômeros e temperaturas mais elevadas em comparação à transesterificação para melhorar a solubilidade do TPA no EG. O uso de catalisadores não é necessário, uma vez que o próprio grupo ácido do TPA catalisa a reação (ELAMRI et. al., 2017). Em suma, a reação é heterogênea e autocatalítica, com razão molar de TPA:EG de 1:1,5-3 e ocorre numa faixa de temperatura entre 240 a 260 °C, conforme Figura 1-b (ROMÃO, SPINACÉ & PAOLI, 2009).

Desde o início da produção industrial de PET, o DMT era predominante escolhido devido à relativa facilidade de purificação em comparação ao TPA. Mas, a partir de 1960 a purificação do TPA se tornou algo viável em consequência do surgimento de novas tecnologias, principalmente o método de purificação do TPA comercializado pela Amoco (ELAMRI et. al., 2017). O TPA é o ácido tereftálico (TA), cuja pureza requerida para a síntese de poliéster é de 99 % ou superior. No processo da Amoco, a produção do TA se inicia com a oxidação do p-xileno em meio homogêneo, sendo utilizado ácido acético como solvente e na presença de catalisadores à base de sais de cobalto, manganês e bromo. O TA obtido nessa etapa contém em torno de 3000 ppm de 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), assim como compostos aromáticos amarelados. Como o 4-CBA é um composto monofuncional, ele atua

como terminador de cadeia durante a polimerização do PET, ocasionando a formação do polímero com menor massa molar. Já os compostos aromáticos conferem ao polímero uma cor amarelada indesejada. Assim, é necessária a posterior purificação do TPA que é realizada através da solubilização do TPA em água e posterior hidrogenação em meio catalítico de Pd/C. Assim, o 4-CBA é convertido em ácido p-toluico que é mais solúvel e permanece em solução após a cristalização. Ao mesmo tempo, os compostos amarelados são hidrogenados a compostos transparentes (PELLEGRINI et. al., 2011).

Em relação ao TPA, uma das vantagens da síntese do PET a partir do DMT é a não utilização de produtos químicos agressivos ao meio ambiente como brometos e ácido acético. Assim, a escolha desse método dispensa também a necessidade de gastos elevados com reatores resistentes à corrosão (ELAMRI et. al., 2017).

2.1.2 Polimerização em etapas

Nesta etapa da síntese, a temperatura do reator é continuamente elevada até 270 a 280 °C e alto vácuo é aplicado (10-50 Pa). BHET e outros oligômeros de baixa massa molar formados durante a pré-polimerização reagem por policondensação entre os grupos terminais hidroxietil e formam PET homopolímero. EG é formado como subproduto e deve ser continuamente eliminado para favorecer o equilíbrio da reação no sentido da formação do PET. Isso ocorre através da evaporação do EG do meio reacional devido ao vácuo aplicado no sistema e a eficiente mistura do meio reacional. O tempo reacional envolvendo as duas etapas reacionais (pré-polimerização e polimerização em etapas) é longo, entre 5 a 10 h, e pode ser reduzido através do uso de catalisadores, sendo o trióxido de antimônio bastante utilizado para esta finalidade. (ELAMRI et. al., 2017).

Ao final da polimerização em etapas, o PET possui um grau de polimerização em torno de 100. Já a massa molar média em número (Mn) máxima obtida nessa etapa fica em torno de 33.000 g/mol. Isso se deve à dificuldade de difusão do EG em um meio muito viscoso, o que ocasiona a diminuição da taxa de conversão da reação. Essa faixa de massa molar unicamente é suficiente para a obtenção das fibras de poliéster, também denominadas popularmente de PET “grau têxtil”. No entanto, para aplicações que requerem propriedades mecânicas, térmicas e reológicas superiores, como na injeção de garrafas, faz-se necessária também a etapa de polimerização no estado sólido (ROMÃO, SPINACÉ & PAOLI, 2009).

2.1.3 Polimerização no estado sólido (SSP)

A polimerização no estado sólido é utilizada quando se deseja obter PET com elevada massa molar, com valores inclusive acima de 100.000 g/mol. O PET possui tanto grupos hidroxilas como grupos carbonilas na terminação da cadeia polimérica, assim como uma quantidade residual de catalisador. Assim, o PET ainda é capaz de reagir e aumentar sua Mn. A SSP é conduzida entre 220 a 230 °C, entre as temperaturas de transição vítrea (Tg) e fusão (Tm) por períodos entre 10 a 30 h em atmosfera inerte ou sob alto vácuo. Ao final dessa etapa é possível obter *grades* de PET com maior grau de cristalinidade e adequados para processos como injeção-sopro (ROMÃO, SPINACÉ & PAOLI, 2009).

2.2 Reciclagem do PET

A reciclagem do PET é considerada um dos casos mais bem sucedidos e amplamente utilizados em relação à reciclagem de polímeros. No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2020, das 884 mil toneladas de resinas pós-consumo recicladas, 41,4 % foram PET, seguida por 19 % de PEAD, 16,7 % de PP e 16,1 % de PEBD/PELBD (ABIPLAST, 2021). Conforme o 11º Censo da Reciclagem do PET no Brasil, realizado pela Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), em 2019 foram recuperadas 311 mil toneladas de PET pós-consumo e as principais aplicações do PET reciclado destinam-se ao setor de pré-formas e garrafas (23 %), indústria têxtil (22 %), laminados e termoformados (17 %), setor químico (15 %), fitas de arquear (10 %) e o restante em outras aplicações (ABIPET, 2019). Embora a reciclagem mecânica seja o método mais utilizado na reciclagem do PET, existem 4 abordagens que podem ser utilizadas: (1) reciclagem primária ou pré-consumo, (2) reciclagem secundária ou mecânica, (3) reciclagem terciária ou química e (4) reciclagem quaternária ou energética.

2.2.1 Reciclagem primária ou pré-consumo

Este tipo de reciclagem acontece dentro da planta industrial, por isso também é denominada de reciclagem pré-consumo. Consiste no reaproveitamento de peças defeituosas, aparas do processo e material não-conforme (KARAYANNIDIS & ACHILIAS, 2007).

2.2.2 Reciclagem secundária ou mecânica

A reciclagem secundária acontece nas peças pós-consumo, ou seja, que já serviram seu propósito e foram descartadas. Esse tipo de reciclagem física geralmente necessita de processos de separação, descontaminação e redução do tamanho em *flakes* para novamente serem utilizados em processos como extrusão, por exemplo. Uma das principais desvantagens desse método é a deterioração das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas a cada novo ciclo em que o material é submetido. No caso do PET, por exemplo, contaminantes como água, PVC, adesivos, além das altas temperaturas de processamento (~280 °C) acarretam na diminuição da massa molar do polímero. Assim, um PET “grau garrafa” pode acabar se tornando um PET “grau fibra” e diminuindo seu valor comercial (KARAYANNIDIS & ACHILIAS, 2007).

2.2.3 Reciclagem terciária ou química

A reciclagem terciária de polímeros, também denominada como reciclagem química, envolve as etapas de despolimerização, purificação e repolimerização. Conceitualmente, através da reciclagem química é possível a obtenção dos monômeros, oligômeros e outras moléculas formadoras do polímero através da cisão das cadeias poliméricas que poderão ser utilizados para produzir material virgem novamente. A reciclagem do PET pode ser realizada por diferentes métodos, como glicólise, hidrólise, metanólise, amonólise, aminólise, entre outros (IKLADIOUS, 2000). Esses métodos têm sido desenvolvidos e aprimorados por diversos pesquisadores com foco principal no aumento da eficiência na obtenção de monômeros e na utilização de condições cada vez mais brandas de reação, visando tornar estes processos viáveis economicamente.

2.2.4 Reciclagem quaternária ou energética

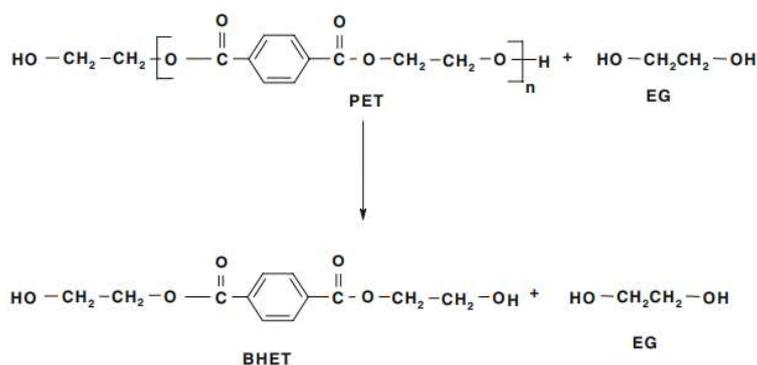
A reciclagem quaternária envolve a incineração de polímeros para redução de volume e aproveitamento de seu conteúdo energético. Porém, a grande liberação de gases, muitas vezes tóxicos e poluentes, torna esse método dependente de processos de separação e purificação de gases extremamente eficientes (KARAYANNIDIS & ACHILIAS, 2007).

2.3 Principais métodos de despolimerização do PET

2.3.1 Despolimerização via glicólise

A despolimerização do PET via glicólise foi desenvolvida por McDowell et al. em 1965 (MCDOWELL et al., 1999) e, desde então, tem sido o processo mais estudado e mais aplicado em escala industrial. A reação de decomposição do polímero PET através da glicólise acontece na presença de excesso de etilenoglicol e de catalisadores de transesterificação. Como pode ser visto na Figura 2, o principal produto dessa reação é o monômero BHET, que é o composto obtido na etapa de pré-polimerização e utilizado na etapa de policondensação para a produção do PET propriamente dito (PARK & KIM, 2014).

Figura 2: Reação de despolimerização do PET por glicólise com formação de BHET e EG.



Fonte: SINHA, PATEL & PATEL, 2010.

A reação de despolimerização via glicólise pode ser feita na presença de etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol e dipropilenoglicol e os produtos obtidos serão função de cada solvente utilizado, principalmente BHET dímero, BHET e outros oligômeros (SHEEL & PANT, 2019). Além disso, outros fatores são controlados, como temperatura (entre 180 a 250 °C), tempo de reação (5 a 8 h), razão PET/solvente e catalisador utilizado. Porém, o componente cinético é o principal fator que irá determinar o rendimento da reação. Conforme observado pelos pesquisadores Sheel & Pant (2019), na ausência de catalisadores a glicólise se torna extremamente lenta, além de não ser possível obter uma despolimerização completa.

Existem 3 métodos distintos para realizar a glicólise do PET: (1) por solvente (solvent-assisted glycolysis), (2) glicólise supercrítica, (3) por micro-ondas (microwave-assisted glycolysis).

2.3.1.1 Glicólise assistida por solvente

Nesta reação, a despolimerização do PET é realizada na presença de EG, porém, se utiliza outro solvente como meio reacional, como o xileno. O propósito de se utilizar outro solvente consiste em possibilitar que, à medida que a reação ocorre, os produtos se transfiram da fase PET/EG para o xileno, deslocando o equilíbrio da reação em direção aos produtos. De fato, em 1998 *Güçlü et al.* realizaram a glicólise catalisada por acetato de zinco na presença de xileno e obtiveram 80 % de conversão, muito superior ao rendimento obtido sem o solvente. No entanto, devido à toxicidade dos solventes orgânicos, pesquisas com outros solventes estão sendo conduzidas. Mais recentemente, Wang et al. (2012) realizaram a glicólise através de solventes eutéticos, com diferentes composições de ureia/sais metálicos. Esses solventes são considerados de baixa toxicidade e baixo custo. Em sua pesquisa, eles obtiveram 100 % de conversão com 83 % de seletividade para o BHET em condições brandas de reação: 170 °C por 38 min à pressão atmosférica.

2.3.1.2 Glicólise supercrítica

Neste método, a glicólise é realizada sob pressão e temperatura acima do ponto supercrítico do EG (446,7 °C e 7,7 MPa). Essa rota apresenta a principal vantagem de não utilizar catalisadores, que muitas vezes são difíceis de separar do meio reacional, além de não utilizar co-solventes. Imran et al. (2010) compararam a glicólise em condições sub e supercríticas. Com apenas 30 min de reação em condição supercrítica (450 °C e 15,3 MPa) eles obtiveram completa despolimerização do PET com rendimento de BHET de 93,5 %. Já em condições abaixo do ponto supercrítico do EG, o tempo reacional foi muito maior para um rendimento semelhante: 94 % de BHET após 75 min a 350 °C e 2,49 MPa e 92 % de BHET após 120 min a 300 °C e 1,1 MPa. As desvantagens apresentadas por essa alternativa são as elevadas pressões e temperaturas requisitadas.

2.3.1.3 Glicólise assistida por micro-ondas

Em 2008, Pingale e Shukla observaram que as radiações de micro-ondas podem ser utilizadas na glicólise como fontes de calor. Mantendo as mesmas condições de reação da glicólise tradicional (excesso de EG na presença de acetato de zinco como catalisador), os pesquisadores demonstraram ser possível reduzir drasticamente o tempo reacional de 8 h para 35 min, representando uma considerável economia de energia. No entanto, o uso das radiações micro-ondas não propiciou um aumento no rendimento do BHET (PINGALE & SHUKLA, 2008). Para isso, é necessário o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes ou através de um processo em duas etapas, como demonstraram Chaudhary et al (2013). Os pesquisadores realizaram a glicólise do PET com dióis de diferentes massas molares na presença de acetato de zinco e radiação de micro-ondas em um tempo reacional de 30 min em um processo de duas etapas. Na primeira etapa, o rendimento foi de 20 % para o BHET em 30 min de reação, com uma razão PET/solvente de 1:2. Aumentando a razão PET/solvente para 1:6 e realizando uma segunda glicólise nos resíduos oligoméricos da primeira etapa em 10 min, a conversão de PET em BHET foi total (100 % de rendimento). Além disso, demonstraram que aumentar o tempo de exposição à radiação de micro-ondas não acarretou em maiores rendimentos de BHET, sendo inclusive prejudicial e ocasionando na policondensação do monômero.

2.3.1.4 Catalisadores usados na glicólise

Como mencionado anteriormente, a glicólise é fortemente dependente de fatores cinéticos, sendo uma reação bastante lenta na ausência de catalisadores (até 9 h para uma completa despolimerização). Dentre os catalisadores mais utilizados estão os sais metálicos e os líquidos iônicos.

Os sais metálicos foram os primeiros catalisadores usados nas reações de glicólise do PET (Wang et al., 2009). Em 1987, Vaidya e Nadkarni realizaram estudos pioneiros com a utilização do acetato de zinco como catalisador para a produção de polióis poliéster. Em seguida, vários outros estudos se seguiram com catalisadores de diversos metais (zinco, manganês, cobalto, chumbo) e variadas condições de reação. No entanto, zinco e chumbo são metais pesados e possuem efeitos nocivos ao meio ambiente. Dessa forma, as pesquisas foram direcionadas para a utilização de catalisadores mais sustentáveis, como carbonato e bicarbonato de sódio, sulfatos de sódio e potássio, ácido acético glacial, hidróxido de lítio, entre outros (SHEEL & PANT, 2019).

Já os líquidos iônicos (LI) foram investigados em 2009 por Wang et al. devido a suas distintas características. Os Lis são sais que se apresentam no estado líquido e têm temperatura de fusão abaixo de 100 °C. Conforme demonstrado, os Lis permitem uma purificação mais simplificada dos produtos da glicólise, além de poderem ser recuperados e reutilizados diversas vezes. No estudo, os pesquisadores prepararam diversos líquidos iônicos e realizaram a glicólise do PET sob pressão atmosférica em diferentes condições de tempo e temperatura reacional. Eles concluíram que o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]Br) foi o melhor catalisador, considerando-se conversão do PET e o custo de produção (WANG et al., 2009).

2.3.2 Despolimerização via hidrólise

A hidrólise consiste na despolimerização de PET pós-consumo em meio aquoso neutro, alcalino ou ácido. Este é o único método no qual se obtém como produto os monômeros EG e TPA que, possivelmente, podem ser usados diretamente para produzir PET novamente, com o benefício de não haver geração de metanol como acontece na síntese do PET. Entretanto, a purificação do TPA é uma etapa bastante custosa, impossibilitando que o polímero seja usado para produzir artefatos de grau alimentício (*food grade*) (SABAGH et al., 2016).

2.3.2.1 Hidrólise neutra

A hidrólise neutra é realizada com o uso de uma corrente de água ou de vapor. Campanelli e colaboradores (1994) demonstraram que a taxa de hidrólise é muito mais alta quando o polímero se encontra no estado fundido do que no estado sólido. Assim, geralmente a hidrólise é conduzida em temperaturas acima de 245 °C. Além disso, os pesquisadores apontaram que houve um aumento de até 20 % na taxa de despolimerização do PET através do uso de catalisadores de acetatos de zinco ou acetato de sódio.

Embora a hidrólise neutra seja interessante pelo fato de não utilizar solventes nocivos ao meio ambiente, esse método não é tão eficiente em eliminar contaminantes presentes no PET reciclado (rPET). O TPA advindo da hidrólise neutra contém muito mais impurezas do que

o TPA obtido por hidrólise alcalina ou ácida (SABAGH et al., 2016). Mancini e Zanin (2004) demonstraram a possibilidade de obtenção de TPA com elevada pureza (99,9 % em comparação a uma amostra comercial) através da hidrólise neutra de *flakes* de PET reciclado. Mas, para isso, a reação ocorreu a 205 °C sob pressão de 13,5 atm durante 6 h, ocasionando elevadas pressões ao processo.

2.3.2.2 Hidrólise alcalina

A hidrólise alcalina geralmente é realizada em uma solução aquosa contendo NaOH ou KOH em concentrações de 4 a 20 % e os produtos obtidos são EG e os sais tereftalato dissódico (Na₂-TPA) ou tereftalato de potássio. As condições de reação variam de 210 a 250 °C de temperatura, pressão de 1,4 a 2 MPa e tempo reacional de 3 a 5 h. A mistura é aquecida a 340 °C para evaporar o EG e o TPA pode ser recuperado através da neutralização do meio com um ácido forte, geralmente ácido sulfúrico (H₂SO₄) (KARAYANNIDIS, CHATZIAVGOSTIS & ACHILIAS, 2002).

Yoshioka e colaboradores (1995) descreveram um método de obtenção de TPA com elevada pureza através de hidrólise alcalina e oxidação. Uma solução de NaOH contendo PET reciclado é aquecida convertendo PET em EG e Na₂-TPA. Em seguida, oxigênio é introduzido na mistura, convertendo EG em ácido oxálico e dióxido de carbono (CO₂). Como o Na₂-TPA não é afetado pela oxidação, TPA é obtido com pureza muito próxima de 100 %. Assim, esse método é capaz de diminuir significativamente as impurezas contidas no PET, bem como remover a cor verde das garrafas PET. Além disso, o ácido oxálico é um produto de maior valor agregado comparativamente ao EG.

Karayannidis, Chatziavgoustis, & Achilias (2002), demonstraram ser possível a obtenção de TPA com 99,6 % de pureza através da reação com NaOH 1,125 M a 200 °C e 1 bar em apenas 1 hora. Os sais de tereftalato dissódico obtidos após a hidrólise em meio alcalino são neutralizados com solução ácida de H₂SO₄ e TPA é obtido com elevada pureza, 98 % de TPA e 2% de ácido isoftálico, IPA (neste caso, IPA não é considerado um comonômero e não uma impureza). Ainda, os pesquisadores avaliaram a possibilidade de utilização do TPA obtido para ser usado diretamente na síntese do PET. Através da esterificação direta do TPA seguido de policondensação com EG, foi possível obter PET branco com viscosidade intrínseca de $[\eta]=0.54$ dl/g.

A hidrólise alcalina também pode ser realizada em meios contendo outros solventes além da água. Collins e Zeronian (1992) observaram que uma solução de metanol e NaOH degrada mais rapidamente o PET em contrapartida à solução aquosa de NaOH. Ademais, Oku e colaboradores (1997) demonstraram que a adição de um éter (como o dioxano, por exemplo) à solução de álcool (etanol ou metanol) é capaz de diminuir o tempo para despolimerizar completamente o PET. Na reação, PET em solução de metanol e NaOH, com dioxano como co-solvente levou 40 min para atingir uma conversão superior a 96 %. A reação sem dioxano levou 7 h para alcançar a mesma conversão.

2.3.2.3 Hidrólise ácida

Neste método, a hidrólise é realizada em meio ácido, geralmente em solução concentrada de ácido sulfúrico. Pusztaszeri (1992) patenteou o processo de hidrólise ácida com elevada concentração de H₂SO₄ (>14,5 M) com o intuito de realizar a reação em

condições brandas de reação (pressão atmosférica e temperaturas entre 25 a 100 °C). No entanto, este método se torna bastante custoso devido à necessidade de tratar grandes volumes de solução concentrada em H₂SO₄, além da purificação do EG. Além disso, o meio reacional é extremamente corrosivo, demandando elevados custos com aquisição e manutenção de equipamentos.

Posteriormente, Yoshioka (2001) propôs um método de hidrólise ácida com uma concentração de H₂SO₄ inferior à proposta por Pusztaszeri (1992), além de propor métodos de recuperação do ácido sulfúrico, como diálise, por exemplo. No entanto, foi observado que a diminuição de concentração de H₂SO₄ está diretamente relacionada com o aumento do tempo reacional. Assim, para despolimerizar completamente o PET em solução de H₂SO₄ 10 M, a reação levou 5 h a 150 °C.

2.3.3 *Despolimerização via aminólise*

A degradação do PET via processo de aminólise ocorre em solução de aminas primárias como metilamina, etanolamina, alilamina e hidrazina, havendo a formação de diamidas de TPA e EG (GUPTA & BANDHARI, 2019). Farrow, Ravens e Ward (1962) investigaram as mudanças na morfologia do PET durante sua degradação e concluíram que as soluções de aminas primárias são capazes de degradar rapidamente as regiões amorfas do polímero, porém com uma degradação muito mais lenta das regiões cristalinas. Dessa forma, a degradação via aminólise encontra utilidade apenas na melhoria de fibras de PET, não sendo verificado seu uso em escala industrial de reciclagem.

Shukla & Harad (2006) propuseram a aminólise do PET utilizando etanolamina (EA) para formação de BHETA, utilizando diferentes catalisadores (acetato de sódio, ácido acético glacial e sulfato de potássio) e diferentes fontes de rPET (PET grau fibra e PET grau garrafa). Utilizando PET grau fibra e acetato de sódio como catalisador, os pesquisadores obtiveram 91 % de rendimento para o BHETA após 8 h.

2.3.4 *Despolimerização via amonólise*

No processo de amonólise, usa-se amônia para degradar PET na presença de EG. De acordo com a patente US n° 4973746A, de Blackmon, Fox e Shafer (1988), a degradação do PET via amônia acontece entre 120 a 180 °C, pressão de 20 bar durante 1 a 7 h. A mistura reacional é submetida à filtração, lavagem e secagem a 80 °C, tendo um rendimento de 90 % e elevada pureza (superior a 99 %) para a tereftalamida. Em seguida, a tereftalamida pode ser convertida a tereftalonitrilo por pirólise em altas temperaturas (340 a 370 °C). Realizando hidrogenação do tereftalonitrilo em solvente e catalisador adequados sob altas pressões (300 a 700 bar), temperatura entre 100 a 200 °C e tempo reacional entre 2 a 8 h é possível a obtenção de diaminas de maior valor agregado, como a 1,4- bis(aminoetil)ciclohexano e o p-xileno diamina.

Assim como no caso da aminólise, a rota de despolimerização do PET via amonólise é muito dispendiosa em termos de consumo de energia, recuperação de solventes e tempo reacional, sendo pouco utilizada comercialmente ((GUPTA & BANDHARI, 2019).

2.3.5 *Despolimerização via metanólise*

Neste método, a degradação do PET ocorre na presença de metanol em altas temperaturas (180 a 280 °C) e pressões (2 a 4 MPa), formando DMT e EG como produtos. O DMT é submetido à purificação através de destilação, removendo todos os contaminantes de forma a se obter um produto de alta qualidade, comparável ao DMT virgem. Além disso, EG e metanol podem ser facilmente recuperados e reutilizados. Uma das desvantagens associadas a este processo são os elevados custos com a separação dos produtos do meio reacional (álcoois, glicóis, derivados de ftalatos). Ainda, a água é um contaminante a ser evitado, uma vez que ataca os catalisadores usados na reação, ocasionando a formação de azeótropos indesejados (ACHILIAS & KARAYANNIDIS, 2004).

Kurokawa e colaboradores (2003) demonstraram a influência da solubilidade do PET na taxa de reação da metanólise. Utilizando como catalisador tri-isopropóxido de alumínio (AIP) e temperatura reacional de 200 °C, o rendimento da metanólise foi de apenas 64 % para DMT e 63 % para EG. Já com o uso de tolueno em concentração de 20 %, o rendimento passou a 88 % para o DMT e 87 % para o EG. Embora o método tenha alcançado um elevado rendimento, o uso de tolueno, um hidrocarboneto aromático, acrescenta elevada toxicidade a esse método.

Yang e pesquisadores (2002) avaliaram a influência da temperatura, pressão, razão metanol/PET e tempo reacional na taxa de despolimerização do PET via metanólise supercrítica e no rendimento em relação ao DMT. Para otimizar os resultados, a razão mínima de metanol/PET não deve ser menor que 6. Além disso, a taxa de despolimerização aumenta com o aumento da temperatura até 40 min de reação. Acima disso, praticamente todo o PET é despolimerizado. Em contrapartida, foi demonstrado que o aumento da pressão em valores acima da pressão crítica do metanol não é capaz de aumentar a taxa de despolimerização e o rendimento. No entanto, a pressão tem uma influência muito grande em torno do ponto crítico, uma vez que nessa condição o metanol tem uma capacidade maior de dissolver o PET.

3 Metodologia

O presente estudo foi elaborado a partir de revisão bibliográfica com segmentação em três temas principais: conceitos fundamentais para o entendimento das etapas envolvidas na síntese do PET, panorama geral dos principais métodos de despolimerização do poliéster e avaliação destes métodos, abordando parâmetros de reação, reagentes utilizados, monômeros obtidos (e sua pureza), rendimentos, uso de catalisadores e aspectos da purificação dos produtos e do tratamento de efluentes gerados.

Para ambos os temas, síntese do PET e principais métodos de despolimerização, os fundamentos teóricos para compreensão dos assuntos, bem como o mapeamento da evolução das tecnologias utilizadas, foram realizados através de buscas por artigos científicos na plataforma Science Direct. A busca foi realizada entre julho e setembro de 2022 utilizando as palavras chaves “*PET synthesis*”, “*chemical recycling*”, “*recycling of PET*” e “*PET depolymerization*”. Após a análise dos resultados desta primeira busca em termos de tecnologias disponíveis na literatura, realizaram-se novas buscas com os termos “*glycolysis*”, “*catalytic glycolysis*”, “*supercritical glycolysis*”, “*solvent-assisted glycolysis*”, “*microwave-assisted glycolysis*”, “*neutral hydrolysis*”, “*acid hydrolysis*”, “*alkaline hydrolysis*”, “*liquid methanolysis*”, “*vapor methanolysis*”, “*supercritical methanolysis*”, “*aminolysis*” e “*ammonolysis*” combinadas com “*PET depolymerization*”.

Já para a avaliação dos diferentes métodos de despolimerização e com base nas informações levantados na revisão bibliográfica acerca desses métodos, foram escolhidas cinco vias de despolimerização para serem discutidas: glicólise, hidrólise, metanólise, amonólise e aminólise. Essas vias foram escolhidas a partir dos seguintes critérios: quantidade de artigos publicados na literatura e utilização industrial. Já para os artigos selecionados para a avaliação foram utilizados dois critérios: rendimentos acima de 90 % e artigos publicados a partir do ano 2000.

Ao final das classificações, foram selecionados 10 artigos com maior relevância abrangendo todos os métodos de despolimerização. Para cada um desses artigos foram extraídos os seguintes dados para análise: monômeros obtidos, rendimento, reagentes, catalisadores, temperatura, pressão e tempo reacional. No entanto, devido aos elevados custos e por não haver nenhuma menção da utilização da aminólise ou da amonólise em escala industrial, esses dois métodos não foram levados em consideração no Seção 4.6 “Comparativo entre os métodos”.

4 Avaliação dos diferentes métodos de despolimerização

A partir da revisão bibliográfica realizada acerca dos métodos de reciclagem química do PET, constatou-se que os principais meios de despolimerização utilizados compreendem a glicólise, metanólise, hidrólise (neutra, ácida e alcalina), a aminólise e a amonólise. Tendo como base a informação obtida na revisão bibliográfica (Capítulo 2), a Tabela 1 traz uma compilação das informações mais relevantes com relação a estes métodos de despolimerização, incluindo abordagem, principais produtos obtidos, rendimento, reagentes utilizados e os parâmetros que mais exercem influência nas taxas de reação: catalisador, temperatura, pressão e tempo reacional.

A análise da Tabela 1 mostra que a escolha do método mais adequado para despolimerização requer avaliação de uma série de fatores em conjunto, incluindo origem da matéria-prima, produtos obtidos, aplicação e vantagens e desvantagens de cada método. Neste contexto, as próximas seções apresentam uma análise crítica das diferentes opções de processo em termos dos referidos fatores, finalizando-se com comparação geral entre elas.

4.1 Glicólise

Como já apontado por diversos pesquisadores, a glicólise tem uma cinética de reação muito lenta, além de não ser possível uma completa despolimerização do PET sem o uso de catalisadores. Além disso, os produtos da glicólise compreendem uma mistura de BHET e outros oligômeros e esforços vêm sendo feitos para aumentar tanto a conversão quanto o rendimento de BHET. Para contornar essas dificuldades geralmente se utilizam as abordagens de glicólise catalítica, supercrítica, assistida por solventes e assistida por micro-ondas. Ademais, como avaliado por Chen (2003), os parâmetros de processo como temperatura, tempo reacional, relação PET/solvente e relação PET/catalisador são primordiais para aumentar a eficiência do método.

Nesse sentido, a glicólise catalítica surgiu para aumentar a taxa de reação e tornar o processo de despolimerização mais rápido. Os primeiros catalisadores utilizados foram a base de acetatos metálicos, porém esses catalisadores apresentavam elevada toxicidade ao meio ambiente. Ainda, esses catalisadores são de difícil separação/recuperação do EG, gerando custo adicional ao processo. Em seguida, surgiram alternativas mais sustentáveis, como catalisadores à base de sulfatos, cloretos metálicos, zeólitas, líquidos iônicos, entre outros. Porém, esses catalisadores não são capazes de fornecer elevadas conversões. Os líquidos iônicos, por exemplo, embora sejam facilmente separados e possam ser reutilizados diversas vezes, fornecem rendimentos inferiores a 80 %. Uma interessante alternativa foi descrita por Bartolome e colaboradores (2014) através do uso de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnético. Esse catalisador não é tóxico ao meio ambiente, pode ser facilmente recuperado e pode ser reutilizado diversas vezes, tornando o processo mais sustentável e menos custoso. Outra alternativa interessante proposta por Wang e colaboradores (2012) é a utilização da uréia como catalisador. A uréia não apresenta toxicidade, é biodegradável, de baixo custo, extensivamente produzida, apresenta alta atividade catalítica para a despolimerização do PET e pode ser reutilizada até 10 vezes. No entanto, o rendimento máximo obtido foi de apenas 73 % para o BHET. Já por meio de glicólise supercrítica é possível atingir um elevado rendimento de BHET (93,5 %) em pouco tempo (apenas 30 min de reação). As principais vantagens desse método incluem: geração negligenciável de subprodutos

(0,69 % e baixíssimas quantidades de TEG, dímero BHET e outros oligômeros), dispensando gastos com separação e purificação de monômeros; não necessita catalisadores, assim evita-se acréscimo de custos e toxicidade ao processo e que ocasiona dificuldade de separação do meio reacional. Porém, a grande desvantagem desse método está nas altas temperaturas e pressões necessárias para manter o EG em seu estado supercrítico (IRAM et., al, 2010).

Como pode ser observado, a partir da glicólise se obtém BHET e uma série de outros oligômeros que são de difícil separação. Ainda, a glicólise não é um meio de despolimerização total. Por se tratar de uma despolimerização parcial, a matéria-prima reciclada deve ser de origem conhecida, com baixo nível de contaminantes, além de não possuir colorantes (já que a glicólise não é capaz de removê-los). Outro fator que gera custo ao processo é a utilização de excesso de solventes. Normalmente, a razão PET/EG é de 1-4:6 e isso acaba gerando grandes volumes de efluentes para serem tratados/recuperados.

Porém, a glicólise é um dos processos mais simples, de menor custo e mais empregados industrialmente. A unidade de despolimerização pode ser instalada diretamente em uma planta de fabricação de PET, tanto via TPA quanto via DMT. Além disso, por possuir uma cinética de reação heterogênea mais rápida que os outros métodos, a glicólise muitas vezes é empregada como um pré-tratamento em processos híbridos para acelerar as taxas de reação. Outra aplicação muito importante da glicólise é a obtenção de glicóis que podem ser utilizados na produção de poliuretanos e de poliésteres insaturados (HAN, 2019).

4.2 Hidrólise

A hidrólise é um método de despolimerização que gera como produto o TPA e o EG, que podem ser diretamente utilizados nas plantas atuais de produção do PET. No entanto, esse método apresenta como principal dificuldade a purificação do TPA que, como citado no Capítulo 2, necessita de uma pureza superior a 99 % para poder ser usado na síntese do PET.

Como já citado, a hidrólise pode ocorrer em meio ácido, neutro ou alcalino. Em meio ácido, a hidrólise apresenta problemas como separação e tratamento de grandes volumes de efluentes contendo ácido sulfúrico, bem como purificação do EG contendo o ácido, além de necessitar de elevado tempo reacional (YOSHIOKA et al., 2011). Em meio neutro, a hidrólise pode acontecer com corrente de vapor d'água ou com água no estado supercrítico. Embora a despolimerização com água em estado supercrítico acontece de forma muito mais rápida, na hidrólise supercrítica as condições severas de temperatura e pressão podem acabar degradando os monômeros. Assim, a hidrólise neutra em condições mais brandas é preferível (NORITAKE, 2008). Por outro lado, a hidrólise alcalina possibilita a obtenção de TPA com elevada pureza em condições mais brandas de processo e menor tempo de reação. Como demonstraram Karayannidis, Chatziavgoustis, & Achilias (2002), os sais de tereftalato dissódico obtidos após a hidrólise em meio alcalino são neutralizados com solução ácida de H₂SO₄ e TPA é obtido com elevada pureza, sendo possível sua utilização direta na síntese por esterificação direta do PET seguida de policondensação.

Tabela 1: parâmetros de reação e rendimentos dos principais métodos de despolimerização do PET.

Método	Abordagem	Produtos	Rendimento [%]	Reagentes	Temperatura reacional [°C]	Pressão reacional [bar]	Tempo reacional [h]	Catalisador	Referência
Glicólise	Micro-ondas	BHET,	100	EG	Não informado	1	0.67	ZnAc	CHAUDHARY et al., 2013.
Glicólise	Catalítica	BHET, oligômeros	90	EG	300	1	0.6-1.3	γ -Fe ₂ O ₃	BARTOLOME et al., 2014.
Glicólise	Supercrítica	Majoritariamente BHET	93.5	EG	450	15	0.3	Nenhum	IMRAN et al., 2010.
Metanólise	Fase vapor	DMT	90	EG/Tolueno	200	Não informado	2	AIP	KUROKAWA et al., 2003.
Metanólise	Supercrítica	DMT, EG,	>98	Metanol	250	11	0.6	Nenhum	YANG et al., 2002.
Hidrólise	Neutra	TPA, EG	96	H ₂ O (vapor)	200	16	0.5-4	Nenhum	NORITAKE et al., 2008
Hidrólise	Alcalina	TPA, EG	98	Água/NaOH	200	1	1	Nenhum	KARAYANNIDIS, CHATZIAVGUSTIS & ACHILIAS, 2002.
Hidrólise	Ácida	TPA, EG	100	Água/H ₂ SO ₄	150	1	1-6	Nenhum	YOSHIOKA, MOTOKI & OKUWAKI, 2011.
Amonólise	-	Tereftalamida	90	NH ₃ /EG	120-180	20	1-7	Nenhum	BLACKMON, FOX & SHAFER, 1988.
Aminólise	Catalítica	BHETA	91	EA	Não informado	Não informado	8	NaAc	SHUKLA & HARAD, 2006.

Fonte: Elaborado pela autora.

Pelos estudos mencionados acima, podem-se citar dois pontos desfavoráveis para a utilização da hidrólise como processo único de despolimerização do PET: exigência de TPA com alto grau de pureza e custo elevado com aquisição e manutenção de equipamentos (reator para altas pressões na hidrólise neutra e equipamentos para lidar com soluções básicas e ácidas no caso da hidrólise ácida/alcalina (SCHEIRS & LONG, 2004). Dessa forma, a hidrólise normalmente é utilizada para a conversão do DMT em TPA em processo híbrido com a metanólise.

4.3 Metanólise

A metanólise geralmente apresenta um custo maior do que a glicólise por demandar alto consumo energético, devido às altas pressões e temperaturas. No entanto, esse método é capaz de lidar com PET reciclado de menor qualidade, removendo de maneira mais eficiente os contaminantes presentes. A metanólise pode ser realizada de três formas: em fase líquida, em fase vapor ou em estado supercrítico.

A metanólise líquida é pouco documentada na literatura, uma vez que necessita de elevadas pressões para manter o metanol no estado líquido, entre 20 a 40 atm. Além disso, em processo contínuo, a introdução de rPET dentro do reator exige uma aparelhagem complexa e segura, já que o meio reacional se encontra em altas pressões (HAN, 2019).

Já a metanólise em fase vapor apresenta uma série de vantagens em relação à metanólise em fase líquida. A remoção do DMT na forma de vapor é mais simples, uma vez que o reator se encontra em pressões mais baixas do que as pressões necessárias para manter o metanol líquido. Ainda, contaminantes como ésteres e álcoois também podem ser removidos pela corrente de vapor, possibilitando a despolimerização de rPET de qualidade inferior. Apesar da taxa de reação ser maior na metanólise líquida, a fase vapor proporciona um maior rendimento, já que o equilíbrio da reação é deslocado em relação aos produtos pela constante remoção de vapor do processo (HAN, 2019).

Ainda, a taxa de reação da metanólise pode acontecer de forma muito mais rápida em seu estado supercrítico. Os fluidos supercríticos são utilizados na despolimerização devido a sua reatividade. Acima de seu ponto crítico, os fluidos têm elevada densidade, semelhante aos líquidos e elevada energia cinética, semelhante aos gases. (GENTA et al., 2005).

Como já citado, a metanólise gera uma mistura reacional extensa composta por glicóis, álcoois e derivados de ftalatos de difícil purificação. Isso torna os custos com purificação superiores ao custo da própria reação de metanólise do PET. Ainda, a reação de despolimerização heterogênea acontece de forma lenta, elevando o tempo reacional e o consumo de energia.

4.4 Aminólise

Aminólise é o processo de despolimerização do PET via solução de aminas primárias. Embora a degradação do PET via bases orgânicas seja mais rápida (na fase amorfa) do que com álcoois (ex. glicólise), esse método não é utilizado em escala industrial devido aos altos

custos associados. Algumas aplicações da aminólise encontradas na literatura envolvem o tratamento de fibras PET, a obtenção de produtos utilizados como agente de cura em resinas epóxi e obtenção de bis (2-hidroxi etileno) tereftalamida (BHETA), utilizado na síntese de poliuretanos (GUPTA & BANDHARI, 2019).

4.5 Amonólise

A amonólise é um método distinto de todos os outros apresentados, uma vez que os produtos obtidos de sua reação não são monômeros/oligômeros (TPA, DMT, BHET) utilizados na síntese do PET. A reação do PET com amônia (NH_3) produz tereftalamida, que pode ser convertida em importantes monômeros utilizados na síntese de poliamidas. Como foi observado na patente US n° 4973746A, de Blackmon, Fox e Shafer (1988), a obtenção de diaminas com um bom valor comercial depende de três etapas, todas elas envolvendo elevadas pressões e tempo reacionais. Em decorrência do elevado custo, esse método é pouquíssimo relatado na literatura e não há registros de sua utilização em escala comercial.

4.6 Comparativo entre os métodos

É importante salientar que todos os métodos de reciclagem química vão gerar resíduos e efluentes, tóxicos ou não, que vão necessitar de um adequado tratamento e manejo. Como o material reciclado contém muitos outros materiais além do PET, como outros polímeros, vidro, metal, papel, entre outros é interessante que, antes de realizar as reações de despolimerização, este material seja separado apropriadamente. Ademais, a escolha de cada método vai depender do produto de interesse e sua aplicação, dos custos operacionais e da qualidade da matéria-prima. Ainda, como relatado anteriormente, os métodos de despolimerização amonólise e aminólise não geram monômeros utilizados na síntese do PET, além de serem métodos extremamente custosos e não utilizados em escala industrial. Dessa forma, a seguir serão discutidos comparativamente apenas os métodos de glicólise, hidrólise e metanólise.

Como já apontado, a glicólise é capaz de fornecer altas taxas de despolimerização e rendimento do BHET a um custo não tão excessivo como a metanólise e a hidrólise, por exemplo. No entanto, a glicólise é uma via de despolimerização parcial, uma vez que gera como produto o BHET, intermediário na reação de síntese do PET. Mesmo que o BHET obtido possa ser misturado com BHET virgem e utilizado em ambos os processos (via TPA ou via DMT), essa metodologia tem algumas restrições. Além do BHET, a glicólise gera uma quantidade significativa de outros oligômeros. Somado a isso, por se tratar de uma despolimerização parcial, a glicólise é incapaz de remover substancialmente os contaminantes presentes no PET reciclado, além de não ser capaz de remover colorantes (PARK & KIM, 2014).

Por outro lado, a metanólise é um dos métodos mais eficientes para remover contaminantes e colorantes do rPET, sendo capaz de despolimerizar PET reciclado de baixa qualidade. No entanto, é um dos métodos mais custosos, sobretudo no que envolve a purificação dos produtos, DMT e EG. A reação gera uma mistura de glicóis, álcoois e derivados de ftalatos que precisam passar por rigorosas etapas de separação. Além disso, a separação do EG do DMT geralmente é realizada por destilação e a purificação do DMT é feita através de cristalização e/ou destilação (HAN, 2019). Deve ainda levar em conta que atualmente a

maioria das plantas de produção de PET utilizam o processo de esterificação direta com TPA e não de transesterificação via DMT. Assim, torna-se preferível realizar a hidrólise do DMT para obtenção do TPA. A reação ocorre acima da temperatura de fusão do DMT (150 °C) e abaixo de 380 °C, temperatura na qual o DMT passa a se decompor. A pressão varia entre 17-100 bar para manter o fundo do reator em fase líquida e em seguida é realizada a cristalização do TPA em estágio simples ou multiestágios. Dessa forma, essa etapa adicional de hidrólise é responsável por encarecer mais ainda o método (SIM & HAN, 2006).

Como supracitado, uma alternativa para a utilização da metanólise em processos a base de TPA é realizar a hidrólise do DMT. A hidrólise, tendo TPA e EG como produtos, necessita de intensa purificação do TPA para este ser utilizado na produção do PET. A hidrólise neutra não produz efluentes contendo sais inorgânicos nem lida com soluções corrosivas. No entanto, a maioria das impurezas contidas no rPET não são facilmente separadas do TPA, necessitando de métodos de purificação muito mais intensos do que a hidrólise ácida ou alcalina, além de necessitar de elevadas pressões e temperaturas por longos períodos de tempo (PASZUN & SPYCHAJ, 1997). Já a hidrólise em meio ácido, normalmente ácido sulfúrico, apresenta a dificuldade de lidar com o meio reacional extremamente corrosivo, além dos custos com separação e tratamento das soluções com ácido sulfúrico. Por outro lado, em meio alcalino, geralmente NaOH, a hidrólise gera sais de tereftalato que são neutralizados e convertidos no ácido tereftálico que pode ser introduzido diretamente no processo produtivo do PET (SCHEIRS & LONG, 2004). Dessa forma, uma alternativa interessante é a utilização de um processo híbrido metanólise/hidrólise. A metanólise fica responsável pela eliminação de boa parte dos contaminantes contidos no PET, enquanto que a hidrólise converte o DMT em TPA de elevada pureza, sem, contudo, necessitar de elevados gastos com purificação como seria no caso da hidrólise realizada diretamente na alimentação de rPET.

Do ponto de vista da cinética da reação, a despolimerização do PET passa por etapas que vão da cisão da cadeia poliéster em oligômeros sólidos, de oligômeros sólidos a oligômeros líquidos e de oligômeros líquidos a monômeros líquidos. Durante a glicólise, se parte de uma reação heterogênea sólido-líquida para uma reação homogênea líquido-líquida. Já na metanólise supercrítica, o modelo cinético proposto por Genta e colaboradores (2005) sugere que a cisão das cadeias ocorre principalmente na fase heterogênea da reação. Assim, a parte inicial da despolimerização via metanólise é a etapa mais lenta e deve ser minimizada para aumentar a eficiência do método. No entanto, a glicólise e a metanólise apresentam comportamentos antagônicos: o BHET obtido pela glicólise é de difícil purificação sendo seu uso mais apropriado para rPET de boa qualidade, já a metanólise é eficiente em despolimerizar rPET de qualidade inferior, porém tem um estágio inicial lento e custoso. Diante disso, uma alternativa seria um processo híbrido de glicólise/metanólise, utilizando glicólise parcial como um pré-tratamento para obtenção do BHET. Assim, a metanólise parte do BHET obtido na glicólise e não diretamente do PET, reduzindo o tempo gasto com o estágio inicial.

A Tabela 2 traz uma análise comparativa entre os principais métodos de despolimerização (glicólise, hidrólise e metanólise), além de dois processos híbridos: metanólise seguida de hidrólise e glicólise seguida de metanólise e hidrólise. Para essa comparação, são avaliados os produtos obtidos, a qualidade da matéria-prima e as vantagens e desvantagens de cada opção. A glicólise é o método que apresenta melhor custo-benefício.

Muitas vezes é utilizada em processos híbridos como um pré-tratamento, uma vez que apresenta cinética de reação heterogênea mais rápida que os outros métodos. Além disso, a unidade glicolítica também pode ser instalada junto a uma planta de polimerização de PET, tanto via TPA como via DMT, fornecendo BHET. Ainda, o BHET pode ser policondensado à PET de forma relativamente simples, através de extrusão. No entanto, a glicólise é dependente de uma matéria-prima de elevada qualidade, já que é um método de despolimerização parcial e, dessa forma, não é capaz de eliminar boa parte dos contaminantes provenientes do material pós-consumo. A metanólise é mais indicada para despolimerizar PET pós consumo de baixa qualidade, pois é o método que elimina contaminantes de forma mais eficiente. Porém, tem uma cinética de reação heterogênea lenta, aumentando os custos com energia. Outra dificuldade da metanólise é que este método fornece o monômero DMT, que não é mais utilizado nos processos de síntese de PET. Por outro lado, a hidrólise é capaz de fornecer o monômero TPA, mas os custos com purificação acabam tornando o processo muito custoso. Já os métodos híbridos são capazes de reunir as melhores propriedades de cada processo e utilizá-los em conjunto.

Tabela 2: comparação entre os métodos de despolimerização.

Método	Produtos	Qualidade da matéria-prima	Vantagens	Desvantagens
Glicólise	BHET, EG	Elevada: reciclado de origem conhecida, limpo, sem contaminantes e sem colorantes	É o método mais simples e com custos moderados. Utilizada como pré-tratamento em processos híbridos com metanólise ou hidrólise. Pode ser usado na síntese do PET via TPA ou DMT. Produz polióis que podem ser utilizados na fabricação de PUs ou de poliésteres insaturados. A unidade pode ser instalada nas plantas de PET e o BHET obtido pode ser diretamente utilizado. Reação heterogênea com altas taxas de reação.	É uma despolimerização parcial, logo não é capaz de eliminar contaminantes e colorantes presentes no rPET. Produtos da reação são uma mistura de BHET e vários outros oligômeros de difícil separação. Utiliza excesso de solvente (razão PET/EG de 1:4-6).
Metanólise	DMT, EG	Baixa: mais tolerante à contaminação, diminuindo o custo da matéria-prima.	Método mais eficiente na remoção de contaminantes.	DMT deve ser convertido em TPA, pois plantas atuais já não usam transesterificação a síntese de PET, Mistura reacional contém glicóis, álcoois e derivados de ftalatos, com alto custo de purificação. Cinética: reação heterogênea é fator limitante, tornando a reação mais lenta.
Hidrólise	TPA, EG	Baixa	Os produtos da hidrólise, TPA e EG, são os monômeros utilizados nas atuais plantas de produção de PET.	TPA deve ser de elevada pureza (>99 %), demandando alta tecnologia em purificação. Equipamentos de elevado custo
Híbrido: Metanólise/Hidrólise	TPA, EG	Baixa	Conversão do DMT em TPA que pode ser utilizado diretamente nas plantas atuais de PET.	A adição da hidrólise gera custos adicionais.
Híbrido: Glicólise/Metanólise/Hidrólise	TPA, EG	Baixa	Glicólise atua como um pré-tratamento, já que possui cinética de reação heterogênea mais rápida que a metanólise. Finalização do via metanólise, que possui cinética de reação homogênea mais rápida. Purificação do TPA obtido a partir do DMT não é tão intensa, uma vez que o DMT já foi descontaminado.	Embora esse método híbrido explore a melhor característica de cada método, possui várias etapas e equipamentos adicionais.

Fonte: Elaborado pela autora.

5 Considerações finais

O grande volume de plástico gerado nas últimas décadas tem sido alvo de preocupações ambientais em relação ao seu correto descarte. Nesse sentido, a reciclagem é uma das ações mais importantes para reduzir o impacto causado pelo acúmulo de resíduos gerados ao longo dos anos. Dependendo do nível de contaminação, a reciclagem mecânica não pode ser aplicada adequadamente, além de ocasionar perdas de propriedades mecânicas do material reciclado a cada novo ciclo. Sendo o PET um dos polímeros mais utilizados atualmente (setor têxtil e de embalagens) e passível de despolimerização, este estudo buscou analisar os principais métodos disponíveis para realizar sua reciclagem química.

A partir dos estudos encontrados na literatura, foi possível avaliar as principais e mais utilizadas vias de despolimerização do PET: glicólise, hidrólise, metanólise, aminólise e amonólise. Pela análise dos artigos, constatou-se que os parâmetros que mais afetam as taxas de despolimerização e os rendimentos dos métodos são: a origem da matéria-prima reciclada (presença de contaminantes e colorantes), os reagentes, a razão PET/solvente, catalisadores, condições operacionais (temperatura, pressão e tempo reacional). Já os parâmetros que vão indicar qual método é mais adequado são: novamente a origem e o volume da matéria-prima (rPET de qualidade inferior só poderá ser reciclado por métodos tolerantes à contaminação), produto de interesse (BHET, TPA, DMT, EG, glicóis, diaminas) e pureza do produto de interesse.

Ademais, no presente estudo também foram identificados de forma mais qualitativa as vantagens e desvantagens de cada tecnologia de despolimerização do PET. Como foi observado, a glicólise é o método com melhor relação custo-benefício e de simples implantação. É uma boa alternativa para ser utilizado como um método de pré-tratamento em processos híbridos para aumentar a taxa de reação heterogênea. A metanólise é a melhor alternativa quando a qualidade do PET pós-consumo é baixa, pois é a tecnologia mais eficiente em eliminar corantes e contaminantes. Já a melhor utilização da hidrólise é para conversão do DMT em TPA, uma vez que a obtenção de TPA de elevada pureza a partir de PET pós-consumo é um processo de separação/purificação que demanda alta tecnologia e recursos financeiros. Ainda, os métodos híbridos são interessantes por agruparem as melhores características de cada método, sendo bastante explorados industrialmente.

Contudo, para identificar qual o processo mais viável economicamente é necessário uma análise com dados quantitativos. Para essa avaliação é necessária a aquisição das seguintes informações: tipo de rPET a ser utilizado (baixa ou alta qualidade) e preço médio de mercado, produtos de interesse, pureza do produto exigida, tecnologia de despolimerização (hidrólise alcalina, metanólise em fase vapor, etc.), capacidade produtiva da unidade em t/ano, custo de aquisição e manutenção de equipamentos (reatores, colunas de destilação, bombas, tanques, etc.), preço dos reagentes (solventes, catalisadores) e preço de venda do produto comercializado.

6 REFERÊNCIAS

- ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. Disponível em: https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/02/ABIPET_Infografico_Censo-2019.pdf. Acesso em: out. 2022.
- ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development. **Water, Air, & Soil Pollution: Focus**, v.4, p. 385–396, 2004.
- AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F.Z.; ESHAQ, G.H.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A.E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 53-64, 2016.
- BARTOLOME, L.; IMRAN, M.; LEE, K. G.; SANGALANG, A.; AHN, J. K.; KIM, D. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET. **Green Chemistry**, v.16, n.1, p. 279–286, 2014.
- BLACKMON, K. P.; FOX, D. W.; SHAFER, S. J. **Process for converting pet scrap to diamine monomers**. Depositante: SABIC Global Technologies BV. US n° 4,973,746. Depósito: 24 de outubro de 1988. Concessão: 27 de novembro de 1990.
- CAMPANELLI, J. R.; COOPER, D. G.; KAMAL, M. R. Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, n. 8, p. 985-991, 1994.
- CHAUDHARY, S.; SUREKHA, P.; KUMAR, D.; RAJAGOPAL, C.; ROY, P. K. Microwave assisted glycolysis of poly (ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p.2779–2788, 2013.
- CHEN, C.H. Study of glycolysis of poly (ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation. **Applied Polymer**, v. 87, n. 12, p. 2004-2010, 2003.
- CHENIER, Philip J. Survey of Industrial Chemistry. **Advanced Materials**, v. 2, n. 5, p. 400-400, 1992.
- DE CASTRO, R. E. N.; VIDOTTI, G. J.; RUBIRA A. F.; MUNIZ, E. C. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 3, p. 2099-2016, 2006.
- DICKNEIDER, T. A. **Dupont's Technology For Polyester Regeneration**. Disponível em: <https://www.scranton.edu/faculty/cannm/greenchemistry/english/industrialchemistrymodule.shtml>. Acesso em: jul. 2022.
- ELAMRI, A.; ZDIRI, K.; HARZALLAH, O.; LALLAM, A. Progress in polyethylene terephthalate recycling. Polyethylene terephthalate uses, properties and degradation. **Nova Publisher**, v. 1, n.3, p. 33, 2017.
- FARROW, C.; RAVENS, D. A. S.; WARD, I. M. The degradation of polyethylene terephthalate by methylamine—study by infra-red and X-ray methods. **Polymer**, v. 3, p. 17-25, 1962.

GENTA, M.; IWAYA, T.; SASAKI, M.; GOTO, M.; & HIROSE, T. (2005). Depolymerization Mechanism of Poly (ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 11, p. 3894–3900, 2005.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

GÜÇLÜ, G.; KAS, GÖZ, A.; ÖZBUDAK, S.; ÖZGÜMÜS, S.; ORBAY M. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes in xylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 12, p. 2311-2319, 1998.

GUPTA, P.; BHANDARI, S. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis. **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**, v.1, 109–134, 2019.

HAN, M. Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. **Plastics Design Library**, p. 85-108, 2019.

IKLADIOUS, N. E. Recycling of poly (ethylene terephthalate): identification of glycolysis products. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 32, n. 2, p. 140-151, 2000.

IMRAN, M.; KIM, B-K.; HAN, M.; CHO, B. G.; KIM, D. H. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1686-1693, 2010.

KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGOUSTIS, A. P.; ACHILIAS, D. S. Poly (ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 250–259, 2002.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S. Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 2, p. 128–146, 2007.

KUROKAWA, H.; OHSHIMA, M.; SUGIYAMA, K.; & MIURA, H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium isopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n.3, p. 529–533, 2003.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Optimization of Neutral Hydrolysis Reaction of Post-consumer PET for Chemical Recycling. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 20, n. 2, p. 117-132, 2004.

MCDOWELL C. C.; PARTIN, J.M.; FREEMAN, B. D.; MCNEELY, G. W. Acetone solubility and diffusivity in poly (ethylene terephthalate) modified with low levels of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, isophthalic acid, and 2,5-bis-(4-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. **Journal of Membrane Science**, v. 163, n. 1, p. 39–49, 1999.

NORITAKE, A.; HORI, M.; SHIGEMATSU, M.; & TANAHASHI, M. Recycling of Polyethylene Terephthalate Using High-pressure Steam Treatment. **Polymer Journal**, v. 40, n.6, p. 498–502, 2008.

OKU, A.; HU, L. C.; YAMADA, E. Alkali decomposition of poly (ethylene terephthalate) with sodium hydroxide in nonaqueous ethylene glycol: A study on recycling of terephthalic acid and ethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 5, p. 595–601, 1997.

PARK, S.H.; KIM, S.H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value-added textiles. **Fashion and Textiles**, v.1, p. 1-17, 2014.

PASZUN, D.; Szychaj, T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1373-1383, 1997.

PINGALE, N. D.; SHUKLA, S. R. Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 12, p. 4151-4156, 2008.

PUSZTASZERI, S. F. **Method for Recovery of Terephthalic Acid from Polyester Scrap**. Depositante: Stephen F. Pusztaszeri. US nº 4,355,175. Depósito: 6 de abril de 1981. Concessão: 19 de outubro de 1982.

PELLEGRINI, R.; AGOSTINI, G.; GROppo, E.; PIOVANO, A.; LEOFANTI, G.; LAMBERTI, C. 0.5 wt. % Pd/C catalyst for purification of terephthalic acid: Irreversible deactivation in industrial plants. **Journal of Catalysis**, v. 280, n. 2, p. 150-160, 2011.

ROMÃO, W. SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli (tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SCHEIRS, J., & LONG, T. E. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. **Wiley Series in Polymer Science**, p. 565-587, 2004.

SIM, M.; HAN, M. Hydrolysis of Dimethyl Terephthalate for the Production of Terephthalic Acid. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 39, n. 3, p. 27–333, 2006.

SINHA, v.; PATEL, M.; PATEL, J. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 8-25, 2010.

SHEEL, A.; PANT, D. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**, v.1, n.4, p. 61–84, 2019.

SHUKLA, S. R.; & HARAD, A. M. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 8, p. 1850–1854, 2006.

WANG, Q.; YAO, X.; TANG, S.; LU, X.; ZHANG, X. P.; ZHANG, S. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2559-2566, 2012.

WANG, H.; LI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Degradation of poly (ethylene terephthalate) using ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1568-1575, 2009.

YOSHIOKA, T. **The Development of Recycling Process of Waste PET to TPA and Oxalic Acid by Alkaline Hydrolysis-oxidation**. Depositante: Tohoku University. JP n° 07558082. Depósito: 1995. Concessão: 1996.

YOSHIOKA, T.; MOTOKI, T.; OKUWAKI, A. Kinetics of hydrolysis of PET powder in sulfuric acid by a modified shrinking core model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 75–79, 2011.