

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Glicólise de PET Pós-Consumo Catalisada por Líquidos
Iônicos**

Glycolysis of Post-Consumer PET Catalyzed by Ionic Liquids

Carlos Vinícius Guimarães Silva

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Carlos Vinícius Guimarães Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

**VITÓRIA
2018**

Glicólise de PET Pós-Consumo Catalisada por Líquidos Iônicos

Carlos Vinícius Guimarães Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 20/03/2018 por:

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dra. Rosangela Cristina Barthus
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dra. Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Março de 2018

Dedico este trabalho à minha avó, Maria de Lourdes, *in memoriam*, à minha esposa
Hosianna Ximenes e aos meus amigos queridos por me apoiarem até minha
chegada a este momento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, à minha esposa Hosianna, ao meu sogro Luzienio, Lourdes Maria e toda família que me acolheu apoiando nessa oportunidade.

Agradeço ao Professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, pela oportunidade fornecida para me orientar.

Aos amigos que convivi no grupo de pesquisa do Laboratório de Físico-Química, Prof. Carlos Vital, Fabrício Uliana, Cristiano, Amanda, Juliana, Ayslana, Fabrícia, Paulo, Jonacir, Carol, Amanda, Cleverton e Stener.

Aos amigos que me seguiram desde a graduação ao mestrado Dedel, Ramon, Fernando, Bárbara, Natã, Fernanda e Dandara.

Aos meus amigos Fabrício Souza, Diego, Alex, Ivan, Rafael, Kamila, Vinícius Duques, João Flávio, Francisco, John, Luciana, Ingrid, Johnatan e Sullivan.

Agradeço ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP - UFES) e ao Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA/LADETEC - UFRJ) pelas análises fornecidas para caracterização dos compostos sintetizados neste trabalho.

Agradeço aos amigos Profa. Rosangela, Luciana de Jesus e José Guilherme (Zeca) pelo auxílio com interpretações estatísticas alcançadas no trabalho.

Agradeço, por fim, à CAPES pela bolsa concedida.

“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim.”

Fernando Sabino.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Reação de glicólise do PET pós-consumo	22
FIGURA 2. Principais cátions e ânions em líquidos iônicos	24
FIGURA 3. Troca de ânions em líquidos iônicos dialquil-imidazólicos	25
FIGURA 4. Síntese de líquidos iônicos metal-dialquilimidazólicos	26
FIGURA 5. Efeito de diversos tipos de catalisadores na glicólise do PET	27
FIGURA 6. Mecanismo catalítico para glicólise de PET em presença de líquidos iônicos combinados com metais	27
FIGURA 7. Publicações dos últimos 10 anos para a palavra-chave: “polyethylene terephthalate glycolysis”	28
FIGURA 8. Representação gráfica para o modelo de otimização <i>Box-Behnken</i>	31
FIGURA 9. Modelo esquemático do moinho Retsch SM 300 utilizado na trituração do PET	36
FIGURA 10. Preparo dos catalisadores. a) [Bmin]ZnCl ₃ ; b) [Bmin]MnCl ₃	37
FIGURA 11. Kit refluxo utilizado no processo de glicólise do PET	38
FIGURA 12. Catalisadores sintetizados	42
FIGURA 13. Espectro ESI(-)-MS para o catalisador [Bmin]ZnCl ₃	43
FIGURA 14. Espectro ESI(-)-MS para o catalisador [Bmin]MnCl ₃	43
FIGURA 15. Equações de reta para o argumento $\ln(1/(1-x))$ vs Tempo do processo de reacional com [Bmin]ZnCl ₃	46
FIGURA 16. Equações de reta para o argumento $\ln(1/(1-x))$ vs Tempo do processo de reacional com [Bmin]MnCl ₃	47
FIGURA 17. Gráfico de Arrhenius para o processo reacional com [Bmin]ZnCl ₃	48
FIGURA 18. Gráfico de Arrhenius para o processo reacional com [Bmin]MnCl ₃	48
FIGURA 19. Ampliações em MEV para amostras de PET residual com [Bmin]ZnCl ₃ , em temperaturas: a) 160 °C; b) 170 °C; c) 180 °C; d) 190 °C	50
FIGURA 20. Ampliações em MEV para amostras de PET residual com [Bmin]MnCl ₃ , em temperaturas: a) 160 °C; b) 170 °C; c) 180 °C; d) 190 °C	50
FIGURA 21. Cristais de monômeros formados (Fração C): (a) em meio aquoso; (b) pós secagem	51
FIGURA 22. Produtos de glicólise: (a) PET residual (Fração A); (b) oligômeros (Fração B)	51

FIGURA 23. Termogramas de DSC para as frações A, B e C	52
FIGURA 24. Análise termogravimétrica para as frações A, B e C	53
FIGURA 25. Espectroscopia vibracional no infravermelho das amostras de PET, monômeros e oligômeros	54
FIGURA 26. RMN de H^1 da fração C (monômeros)	55
FIGURA 27. RMN de C^{13} da fração C (monômeros)	55
FIGURA 28. Espectro de massas da amostra de monômeros	56
FIGURA 29. Difrátograma amostra de PET inicial	57
FIGURA 30. Difrátograma amostra de monômeros	57
FIGURA 31. Coeficientes e intervalos de confiança para t-student 95%	60
FIGURA 32. a) Rendimento experimental vs Rendimento previsto; b) Resíduos vs Rendimento previsto	60
FIGURA 33. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 2:1	62
FIGURA 34. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 6:1	62
FIGURA 35. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 10:1	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Catalisadores já utilizados em glicólise de PET	23
TABELA 2. Efeito dos catalisadores na glicólise do PET	26
TABELA 3. Condições experimentais para metanólise supercrítica	32
TABELA 4. Variáveis envolvidas e seus níveis	40
TABELA 5. Modelo de otimização Box-Behnken.....	41
TABELA 6. Ensaios realizados com o sal [Bmin]ZnCl ₃	45
TABELA 7. Ensaios realizados com o sal [Bmin]MnCl ₃	46
TABELA 8. Dados da curva de Arrhenius em função de 1/T [Bmin]ZnCl ₃	47
TABELA 9. Dados da curva de Arrhenius em função de 1/T [Bmin]MnCl ₃	47
TABELA 10. Energias de ativação aparente (kJ/mol) em estudos de glicólise de PET	49
TABELA 11. Valores encontrados pelas análises térmicas	53
TABELA 12. Matriz de planejamento Box-Behnken e rendimentos (%) experimentais	58
TABELA 13. Análise de variância para o modelo <i>Box-Behnken</i>	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET – Poli(tereftalato de etileno)

TPA – Ácido Tereftálico

BHET – Bis-2(hidróxietil) tereftalato

BHETA – Bis-2(hidróxietil) tereftalamida

DMT – Dimetil tereftalato

EG – Etilenoglicol

PG – Propilenoglicol

DEG – Dietilenoglicol

TEG – Trietilenoglicol

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

^1H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

^{13}C RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

FTIR – Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

DRX – Difração de Raios-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ESI-MS – Espectrometria de Massas por Ionização de Eletrospray

ESI(-)-MS - Espectrometria de Massas por Ionização de Eletrospray em modo negativo

ESI(+)-MS - Espectrometria de Massas por Ionização de Eletrospray em modo positivo

MSR – Metodologia por Superfície de Resposta

[Bmin] – 1-Butil-3-metilimidazol

Eq – Equação

ANOVA – Análise de Variância

R – Regressão

R^2 – Coeficiente de Correlação

R^2_{max} – Máxima variação explicável

r – resíduos

Faj – Falta de Ajuste

EP – Erro Puro

NGL – N° de Graus de Liberdade

SQ – Soma Quadrática

MQ – Média Quadrática

F – Distribuição de Fisher

t – Teste “t” de Student

NCQP – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

LAGOA - Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental

LADETEC - Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico

LISTA DE SÍMBOLOS

cm^{-1} – Unidade de número de onda

$^{\circ}\text{C}$ – Graus centígrados

Pa – Pascal

g – Massa em Grama

J/g – Capacidade calorífica

kJ/mol – Energia em quilojoule por mol

m/m – Razão massa por massa

min – Tempo em minuto

h – Tempo em hora

g.mol^{-1} – Massa molar

ppm – Partes por Milhão

m/z – Razão massa/carga nuclear

RESUMO

No presente trabalho foi realizado o processo de despolimerização de polietileno tereftalato (PET) pós-consumo, através do método de glicólise com etileno glicol catalisado por líquidos iônicos dialquil-imidazólicos, sintetizados a partir do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([Bmin]Cl) em reação com cloretos de Zn^{2+} e Mn^{2+} . Para cada sal estudado, confirmou-se a estrutura por espectrometria de massas por ionização de eletrospray em modo negativo (ESI(-)-MS); demonstrou-se o efeito catalítico do processo através do cálculo de energias de ativação aparentes (E_a) determinadas por curvas de Arrhenius alcançando os valores 36,49 kJ/mol e 58,09 kJ/mol respectivamente; avaliou-se o comportamento do PET residual por microscopia eletrônica (MEV) e foi observado maior degradação em presença de [Bmin] ZnCl_3 , justificando a maior eficiência catalítica no processo também em comparação às literaturas; por fim, aplicou-se o modelo de otimização *Box-Behnken*, através da metodologia de superfície de resposta (RSM), no qual foram estudados três fatores (tempo, temperatura e proporção em massa de etilenoglicol) em três níveis de variação (-1, 0, +1) com duas réplicas do ponto central, totalizando 15 experimentos em que estimaram-se rendimentos, em monômeros bis(2-hidróxietil) tereftalato (BHET), superiores a 50% nas condições fixas estabelecidas com o aumento das 3 variáveis em conjunto. Os produtos de glicólise foram caracterizados por espectrometria de massas (ESI-MS), técnicas espectroscópicas (FTIR) e (^1H e ^{13}C RMN), difração de raios-X (DRX) e análise térmica (TGA) e (DSC).

Palavras-chave: PET, glicólise, líquido iônico, energia de ativação, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

In the present work, the post-consumption polyethylene terephthalate (PET) depolymerization process was carried out using the glycolysis method with ethylene glycol catalyzed by dialkylimidazole ionic liquids synthesized from 1-butyl-3-methylimidazole chloride ([Bmin]Cl) in reaction with Zn^{2+} and Mn^{2+} chlorides. For each salt studied, the structure was confirmed by mass spectrometry by electrospray ionization in negative mode (ESI(-)-MS); the catalytic effect of the process was calculated by calculating apparent activation energies (E_a) determined by Arrhenius curves reaching 36.49 kJ/mol and 58.09 kJ/mol respectively; the behavior of the residual PET by electron microscopy (SEM) was evaluated and greater degradation was observed in the presence of [Bmin] ZnCl_3 , justifying the higher catalytic efficiency in the process also in comparison to the literature; Finally, the Box-Behnken optimization model was applied through the response surface methodology (RSM), in which three factors (time, temperature and mass ratio of ethylene glycol) were studied in three levels of variation (-1, 0, +1) with two replicates of the central point, totaling 15 experiments in which yields were estimated in bis(2-hydroxyethyl) terephthalate monomers (BHET), greater than 50% under the conditions established with the increase of the 3 variables together. The glycolysis products were characterized by mass spectrometry (ESI-MS), spectroscopic techniques (FTIR) and (^1H and ^{13}C NMR), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TGA) and (DSC).

Keywords: PET, glycolysis, ionic liquid, activation energy, design of experiments.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. O PET	17
1.2. Reciclagem Química do PET	18
1.2.1. Processos de Termólise	18
1.2.2. Processos de Solvólise	19
1.3. Glicólise catalítica do PET	22
1.3.1. Aplicação de Líquidos Iônico Sácidos de Lewis em Glicólise de PET	24
1.3.2. Planejamento Fatorial	29
1.3.2.1. Principais aplicações do planejamento de experimentos	29
1.3.2.2. Metodologia de superfície de resposta	30
1.3.2.3. Planejamento Box-Behnken	31
2. OBJETIVOS	34
2.1. Objetivo geral	34
2.2. Objetivos específicos	34
3. METODOLOGIA	34
3.1. Materiais e reagentes	34
3.2. Instrumentos de caracterizações	35
3.3. Pré-tratamento da amostra	36
3.4. Preparo do catalisador	36
3.5. Glicólise do PET	37
3.5.1. Energia de ativação aparente	39
3.5.2. Planejamento Experimental	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Síntese e caracterização dos catalisadores	42
4.2. Determinação da energia de ativação aparente	43
4.3. Produtos de Glicólise	51
4.4. Otimização em MSR com matriz Box-Behnken	58
5. CONCLUSÕES	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
7. ANEXO	72
Script para a etapa de otimização em Ambiente MATLAB®	72

1. INTRODUÇÃO

1.1. O PET

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) foi desenvolvido e reconhecido na Inglaterra pelos cientistas Whinfield e Dickson ^[1], através da reação de policondensação do ácido tereftálico com etileno glicol, em 1941. Apesar das excelentes propriedades deste polímero para a produção de fibras, não foi possível a sua comercialização durante a Segunda Grande Guerra Mundial. No entanto no início da década de 1950 as empresas ICI, Ltd. (UK) e E. I. duPont de Nemours & Co. Inc. (USA) iniciaram a sua fabricação. Em sequência houve a produção de fibras de poliéster em muitos outros países, particularmente após o vencimento das patentes originais. As primeiras resinas PET de engenharia comercial para moldagem por injeção foram introduzidas pelas empresas Akzo Chemie na Europa e Teijin no Japão, promovidos pela duPont Company ^[2].

Popularmente conhecido como poliéster em indústrias têxteis, o PET é um polímero termoplástico semicristalino, amplamente utilizado em aplicações diversas desde fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção de sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso desse material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção ^[3,4]. No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). O segmento do mercado nacional da indústria alimentícia e de embalagens corresponde a 32% do mercado brasileiro de polímeros envolvendo diretamente o uso do PET para embalagens de bebidas carbonatadas ^[4,5]. Essa é a explicação sobre a diferença observada entre o cenário mundial e o nacional em relação a produção e reciclagem de PET.

O consumo global de PET ultrapassou nos últimos anos 54 milhões de toneladas em 2010, e ainda teve um aumento acentuado de cerca de 4,5% por ano entre 2010 e 2015 ^[6]. Diante desta grande taxa de consumo, a reciclagem de resíduos de PET tornou-se um grande desafio para a preservação dos recursos e a proteção do meio ambiente ^[7]. No entanto, o PET é também um dos maiores componentes responsáveis pelos resíduos plásticos pós-consumo em aterros. Visto que as garrafas

PET não se decompõem na natureza facilmente, à disposição de uma grande quantidade de garrafas PET tem causado sérios problemas ambientais. O PET é responsável por 8% em massa e 12% em volume dos resíduos sólidos do mundo. É visto nessa área, grande potencial no desenvolvimento de diferentes métodos e tecnologias para reciclar com sucesso resíduos do PET de volta à sua forma original ou para gerar produtos diversificados. A reciclagem de PET não só serve como uma solução parcial para o problema de resíduos sólidos, mas também como uma fonte de matéria-prima para algumas indústrias e contribuir para a conservação de produtos petroquímicos de alto custo através do uso de resinas tereftálicas e poliuretanas como revestimentos e entre outras aplicações, que são de grande importância [8]. Observa-se que nos últimos anos, o interesse na reciclagem do PET foi crescendo continuamente por causa de considerações ecológicas e econômicas.

1.2. Reciclagem Química do PET

A reciclagem química envolve a despolimerização controlada do plástico, visando a obtenção de produtos de maior valor agregado [9,10,11,12]. Os processos de reciclagem química aplicados na maioria dos polímeros termoplásticos são divididos em termólise e solvólise. Na termólise (reciclagem termoquímica), a estrutura química do plástico é destruída basicamente por meio do calor. Reagentes, geralmente oxigênio e hidrogênio, eventualmente são adicionados em quantidades relativamente pequenas [12,13]. Este processo de inviável aplicação ao PET devido ao alto custo envolvido na queima em altas temperaturas e possíveis danos mecânicos recorrentes, nos equipamentos.

1.2.1. Processos de Termólise

- Pirólise: ocorre em forno a vácuo ou atmosfera inerte em temperaturas entre 400 °C e 800 °C. O calor degrada o plástico transformando-o em um produto líquido rico em hidrocarbonetos alifáticos como etileno, propileno e butileno. O processo se aplica em grande maioria dos materiais termoplásticos, porém como mencionado anteriormente, o PET costuma ser rejeitado nesse tipo de processo, pois sua hidrólise em altas temperaturas gera o ácido tereftálico

(TPA), um resíduo sólido de baixa granulometria que tende a aumentar a quantidade de resíduos sólidos gerados e/ou sublimar, indo junto aos gases aproveitáveis podendo danificar os equipamentos ao solidificar na etapa de resfriamento [12,14].

- Gaseificação: feita normalmente com líquido da pirólise, em temperaturas em ordem de 900° C e com adição controlada de oxigênio. O objetivo é transformar o líquido, composto basicamente de hidrocarbonetos de tamanhos diversos, em um gás sintético à base de monóxido de carbono e hidrogênio, utilizados em processos químicos e com maior valor agregado que os produtos de pirólise [12,13,15].
- Hidrogenação: também utiliza o resíduo plástico liquefeito para realização de um craqueamento com hidrogênio, visando a obtenção de um produto igualmente líquido, tal como a gasolina e o óleo diesel, de valor agregado muito maior dentre todos os produtos possíveis de termólise [12,13].

1.2.2. Processos de Solvólise

Na solvólise a base da despolimerização é a utilização de solventes. O calor é normalmente empregado, porém em níveis no máximo um pouco acima da temperatura de fusão do polímero que se deseja despolimerizar. Ou seja, níveis bem inferiores à termólise. Por essa razão, normalmente os termos reciclagem química e solvólise são empregados como sinônimos.

A solvólise é viável em polímeros advindo da polimerização em etapas ou de condensação, pois estes são sensíveis à clivagem da cadeia principal a partir do uso de solvente adequado. Normalmente, utilizam-se os subprodutos dos processos de polimerização para fazer a reação no sentido inverso tendendo para os monômeros. Os monômeros advindos desse processo podem ser submetidos a purificação e tornarem-se semelhantes aos produzidos pelas petroquímicas. Isto favorece a sua utilização em novos processos de polimerização para a obtenção de polímeros semelhantes aos que seriam obtidos por matéria-prima.

- Hidrólise: é o único método de despolimerização que produz ácido tereftálico (TPA) e etileno glicol (EG), ou seja os próprios monômeros utilizados na produção do PET. O método envolve temperaturas entre 200 ~ 250°C e pressão 1,4 ~ 2 MPa, e o tempo necessário até a completa despolimerização. Comercialmente a hidrólise não é amplamente utilizada para produzir embalagens alimentares a partir de PET reciclado, devido ao custo de purificação do TPA obtido. A hidrólise do PET pode ser realizada como (a) hidrólise alcalina, (b) hidrólise ácida e (c) hidrólise neutra [16,17].

(a) Hidrólise alcalina: geralmente é realizada em presença de solução aquosa de NaOH ou KOH em concentrações entre 4~20% m/m [11,16,17,18]. A reação produz etileno glicol (EG) e sais tereftalato dissódico ou dipotássico. Melhores resultados foram relatados com solução aquosa de hidróxido de amônio a 200°C, obtendo nesse caso o sal tereftalato diamônio, seguido de purificação em solução de ácido sulfúrico, onde o ácido tereftálico (TPA) foi obtido com alta pureza (99% m/m) [16,19]. De forma análoga o mesmo é obtido com as soluções alcalinas de NaOH e KOH.

(b) Hidrólise ácida: é realizada em presença de ácido sulfúrico concentrado ($>14,5 \text{ mol.L}^{-1}$), embora outros ácidos como nítrico e fosfórico também tenham sido utilizados [16,20,21,22]. O processo é de alto custo devido a necessidade de reciclar o ácido sulfúrico concentrado e purificação do etileno glicol dissolvido.

(c) Hidrólise neutra: ocorre com uso de água ou vapor, resultando em uma mistura de ácido tereftálico (TPA) e etileno glicol (EG) com um pH final entre 3,5 e 4,0 [16,23]. O processo geralmente é realizado e pressões entre 1 ~ 4 MPa e temperatura entre 200 ~ 300°C [24,25,26,27], com a razão (% m/m) entre PET e água variando entre 1:2 e 1:12.

- Aminólise: envolve reações com aminas, produzindo monômeros bis-2-hidroxietil tereftalamida (BHETA), sendo metilamina [16,28], etilamina [29,30,31], butilamina [31,32], etanolamina [31] e trietanolamina [33] as aminas mais usadas frequentemente na despolimerização. Este processo não é utilizado comercialmente em reciclagem de PET. No entanto foram encontradas aplicações para a aminólise parcial na melhoria das propriedades da fibra PET industrial, cujo processo foi conduzido em presença de amina primária em uma faixa de temperatura de 20-100 °C [31].
- Amonólise: processo que consiste na degradação do PET com amônia anidra e etileno glicol em altas temperaturas entre 180-280 °C e pressões de 2-4 MPa, praticamente as mesmas condições da metanólise [34,35,36]. É também conhecido um método em baixa pressão, cujo processo é catalizado com zinco 0,05% (m/m), a uma temperatura de 70 °C em proporções de PET:NH₃ de 1:6. A TPA amida foi produzida com um rendimento de cerca de 87% [16].
- Metanólise: Os produtos principais dessa reação de esterificação são dimetil tereftalato (DMT) e etileno glicol (EG) que são a própria matéria prima para produção do PET. O metanol possui uma temperatura de ebulição relativamente baixa, da ordem de 65 °C, ou seja, inferior a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g) em torno de 80 °C. Dessa maneira, as produtividades reacionais altas obtidas com temperaturas superiores somente são conseguidas em sistemas obrigatoriamente pressurizados (de 20 a 40 atm e temperaturas de 180 a 280°C) e com catálise [12].
- Glicólise: a reação de glicólise (figura 1) se descreve como o processo de transesterificação entre o grupo ester do PET e um diol, geralmente etilenoglicol em excesso para obter o monômero bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET).

A glicólise de PET tem atraído muita atenção recentemente, uma vez que os monômeros bis(2-hidróxietil tereftalato) (BHET) podem ser produzidos pela reação do PET com etileno glicol (EG), estes têm sido amplamente utilizado na produção

de poliésteres insaturados, poliuretanos rígidos ou flexíveis, e outros produtos de química fina.

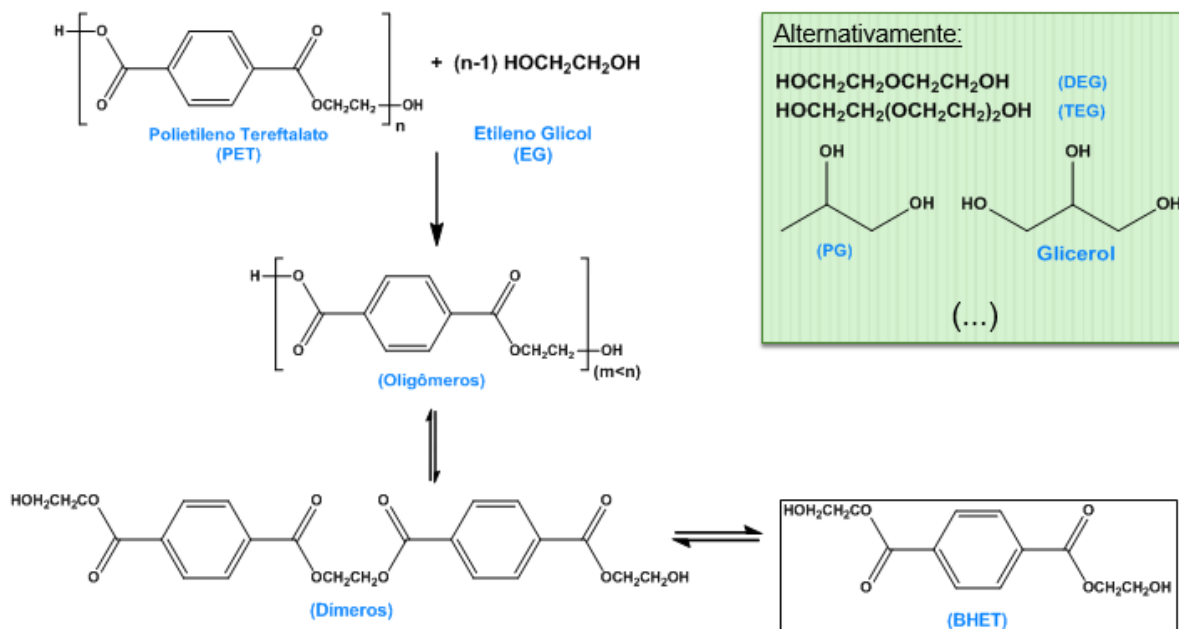


FIGURA 1. Reação de glicólise do PET pós-consumo. (Adaptado de WANG, LIU, et al., 2009) [37].

Em resumo, a despolimerização por solvólise do PET ocorre por três métodos: hidrólise, glicólise e metanólise. Razões históricas e práticas fizeram ainda que se incluíssem ainda outros processos como a amonólise e a aminólise. Mas de todos os processos de reciclagem química desse material, são metanólise e glicólise os mais aplicados em escala comercial [12].

1.3. Glicólise catalítica do PET

A glicólise do PET é muito lenta, na ausência de catalisadores; entretanto vários tipos de catalisadores têm sido explorados para esta reação, tal como acetato de metal, cloreto de metal, óxidos de metal, superácidos sólidos, titânio-fosfatos [38]. Estes catalisadores tradicionais são eficientes, porém alguns são oxidantes, muitos são nocivos ao meio ambiente e difíceis de separar da mistura reacional, fato que poderia influenciar nas propriedades dos produtos [39]. O rendimento de alguns catalisadores já testados podem ser vistos de acordo com a tabela 1.

Entre os primeiros pesquisadores sobre catalisadores em glicólise de resíduos PET estão Baliga e Wong, que observaram em seus trabalhos a reação de despolimerização que ocorreu a 190 °C com excesso de etileno glicol (EG/PET = 1:4) na presença de vários acetatos de metais como catalisadores: zinco, chumbo, manganês e cobalto, como são tipicamente utilizados nas reações de transesterificações. No experimento sem catalisador, uma quantidade considerável de PET pode ser observada após 8 h de reação, mostrando essa importância do catalisador promovendo a despolimerização. Nos experimentos catalisados, os produtos glicolisados que foram formados por uma mistura de BHET e alguns oligômeros e foram analisados por número de hidroxila ^[40], apresentando aumento significativo na taxa inicial de despolimerização influenciado por catalisadores seguindo a ordem a ser observada: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$ ^[41].

TABELA 1. Catalisadores já utilizados em glicólise de PET

Catalisadores	BHET Rend (%)	Temp. (°C)	Tempo (min)	EG:PET (mol)	PET:Cat (mol)	Ref
Cloreto de Lítio	59,46	197	480	10	0,005	(a)
Cloreto de Zinco	73,24					
Cloreto de Didímio	71,01					
Cloreto de Magnésio	55,67					
Cloreto de Ferro (II)	56,28					
Acetato de Zinco	85,6	196	180	5 (m/m)	0.01	(b)
Acetato de Zinco	62,8	200	150	2.77	0.003	(c)
Fosfato de Titânio	97,5					
Acetato de Zinco	62,51	190	480	6	0.005	(d)
Acetato de Chumbo	61,65					
Carbonato de Sódio	61,5					
Bicarbonato de Sódio	61,94					
β-Zeolita	66	196	480	6	0.01	(e)
γ-Zeolita	65					
Óxido de Zinco em Sílica	~85	300	80	11	0.01	(f)
Óxido de Magnésio em Nanopartícula de Sílica	>90					
Líquidos Iônicos	-	190	120	10 (w/w)	0.05	(g)
[Bmin]OH	71	190	120	10	0.05	(h)

(a) (PINGALE, PALEKAR e SHUKLA, 2010) ^[42]; (b) (XI, LU e SUN, 2005) ^[43]; (c) (TROEV, GRANCHAROV, et al., 2003) ^[38]; (d) (SHUKLA e KULKARNI, 2002) ^[44]; (e) (SHUKLA, PALEKAR e PINGALE, 2008) ^[45]; (f) (IMRAN, LEE, et al., 2011) ^[46]; (g) (WANG, LIU, et al., 2009) ^[37]; (h) (YUE, WANG, et al., 2011) ^[47]. (Adaptado de PARK e KIM, 2014) ^[17].

Kao e colaboradores têm investigado a eficiência de acetatos de Na^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} como catalisadores do PET com etileno glicol através do comportamento térmico por calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos produtos resultantes de uma reação realizada em alta temperatura e pressão por 30 minutos, utilizando também medidas de número de hidroxilas, verificando melhores resultados também para cátions Zn^{2+} [48].

1.3.1. Aplicação de Líquidos Iônicos ácidos de Lewis em Glicólise de PET

Os líquidos iônicos (ILs – do inglês “*ionic liquids*”) são sais geralmente líquidos à temperatura ambiente local e devido as suas pressões de vapor desprezíveis, alta estabilidade térmica, ampla janela eletroquímica e solubilidade seletiva, ganharam reconhecimento como catalisadores benéficos ao meio ambiente, e foram reportados em várias aplicações [49,50,51,52]. Líquidos iônicos ácidos de Lewis (LAILs – do inglês “*Lewis Ácid Ionic Liquids*”), são um subconjunto interessante de líquidos iônicos que foram aplicados com sucesso em várias reações orgânicas [53]. Dentre os sais mais utilizados estão os das classes de cátions dialquil-imidazólicos, alquil-piridínicos, tetra-alquilamônicos e tetra-alquil-fosfônicos, podendo serem combinados com os aniões de interesse (figura 2) através de troca iônica [54] como segue a figura 3.

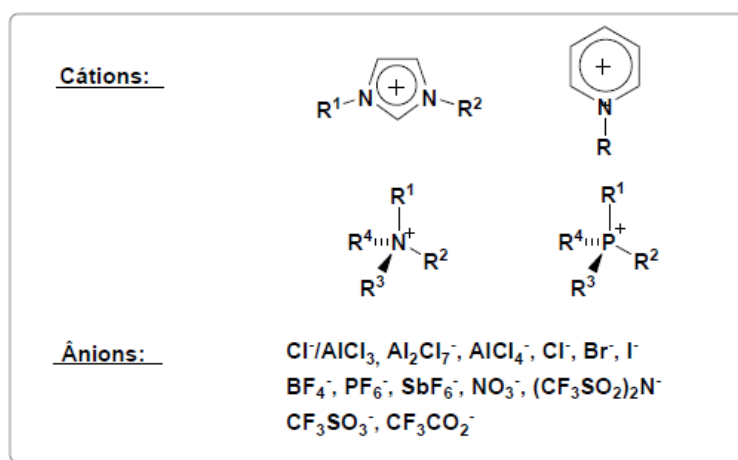


FIGURA 2. Principais cátions e ânions em líquidos iônicos. (Adaptado de ZHAO, WU, et al., 2002) [54].

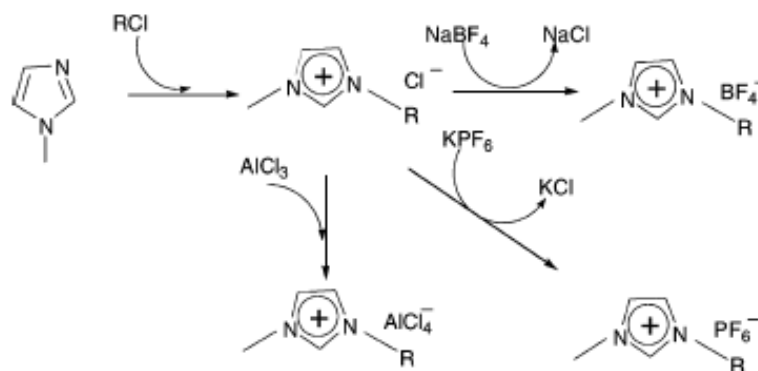


FIGURA 3. Troca de ânions em líquidos iônicos dialquil-imidazólicos ^[54].

Em 2009, visando à substituição da hidrólise alcalina e ácida e do uso de catalisadores inorgânicos, Liu e colaboradores usaram líquidos iônicos como solvente e catalisador na hidrólise do PET pós-consumo. O rendimento na produção do monômero ácido tereftálico (TPA) foi de 88% ^[55]. Entretanto, o tempo e a temperatura reacional continuaram semelhantes aos processos anteriores (4,5 h e 170 °C, respectivamente). De acordo com Wang e colaboradores, foi possível obter resultados satisfatórios com 100% de conversão do PET na despolimerização por glicólise em presença de etileno glicol com 71,2% do monômero bis-2-hidróxi-etil tereftalato (BHET) formado, porém o volume de catalisador consumido era alto (aproximadamente 20% m/m). Fez também comparações de massa molar viscosimétrica média através de medidas de viscosimetria capilar ^[56] para o PET reagido em temperaturas entre 160 e 180 °C ^[37].

Em 2011, Yue e colaboradores acrescentaram aos estudos a investigação de líquidos iônicos de caráter básico tendo ótimos rendimentos com um tempo reacional de 2 horas com um teor de 5% em massa de catalisadores ^[47]. Já em 2013, os membros do mesmo grupo estudaram o efeito líquidos iônicos combinados com cloretos de zinco e manganês como catalisadores. Investigaram a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted em coordenação com piridina por espectroscopia na região do infravermelho ^[57] e assim foram obtidos resultados de 100% de conversão do PET e rendimentos que alcançaram 84,9% na produção do monômero (BHET). Um de seus objetivos era reduzir a quantidade de catalisador consumido e obtiveram com êxito de acordo com a tabela 2, reduzindo essa quantidade para 0,16% m/m ^[58].

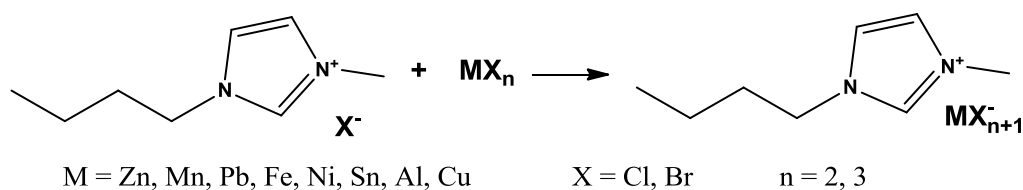
TABELA 2. Efeito dos catalisadores na glicólise do PET^a [58]

Experimento	Catalisador	Dosagem de Catalisador (%)	Tempo (h)	PET Conversão (%)	BHET Rendimento (%)
1	[Bmin]Cl	5.00	2	3.3	-
2	[Bmin]Cl	5.00	4	35.4	8.8
3	[Bmin]Cl	5.00	6	57.2	14.0
4	[Bmin]Cl	5.00	8	100	57.1
5	[Bmin]ZnCl ₃	5.00	2	100	82.6
6	[Bmin]ZnCl ₃	2.50	2	100	83.0
7	[Bmin]ZnCl ₃	1.25	2	100	84.9
8	[Bmin]ZnCl ₃	0.63	2	100	83.4
9	[Bmin]ZnCl ₃	0.31	2	100	79.5
10	[Bmin]ZnCl ₃	0.16	2	52.2	36.0
11	ZnCl ₂	2.18 ^c	2	100	78.6
12	[Bmin]MnCl ₃	5.00	2	100	83.3
13	[Bmin]MnCl ₃	0.31	2	64.5	38.2

Notas: ^a condições reacionais: PET (2,0 g), EG (22,0 g), temperatura 190 °C; ^b rendimento isolado

^c Mesma quantidade utilizada no preparo de [Bmin]ZnCl₃ (Experimento 5)

Seu novo estudo em 2014 [39] teve base em novos compostos de líquidos iônicos de metal-dialquil-imidazólicos (figura 4). Foram testados a atividade reacional com os metais Cu, Al, Sn, Ni, Fe, Pb, Mn e Zn, confirmando a evidencia da eficiência do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol combinado com cloreto de zinco ([Bmim]ZnCl₃) (figura 5) obtendo conversão de 97,9% na conversão do PET e rendimento de 83,3% de BHET produzido. O mecanismo proposto pelo grupo de pesquisadores pode ser representado pelo esquema da figura 6.

**FIGURA 4.** Síntese de líquidos iônicos metal-dialquilimidazólicos [39].

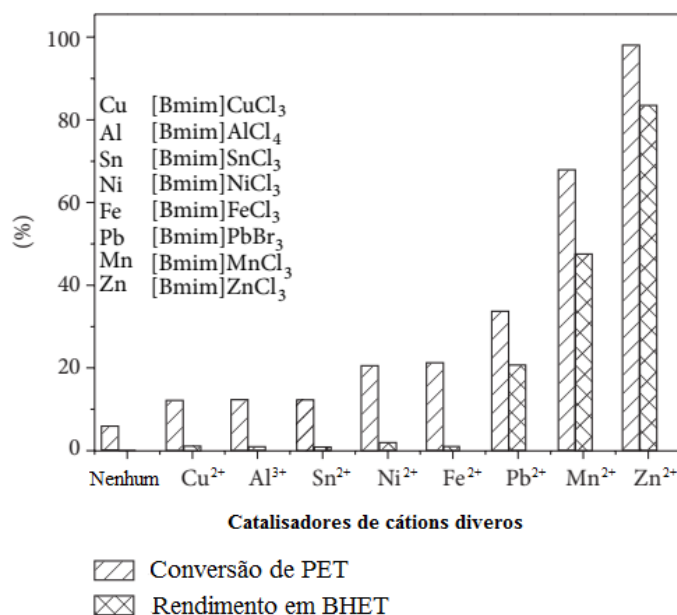


FIGURA 5. Efeito de diversos tipos de catalisadores na glicólise do PET. Condições reacionais: PET 2g, catalisador 1% m/m, em 5h a 180°C [39]

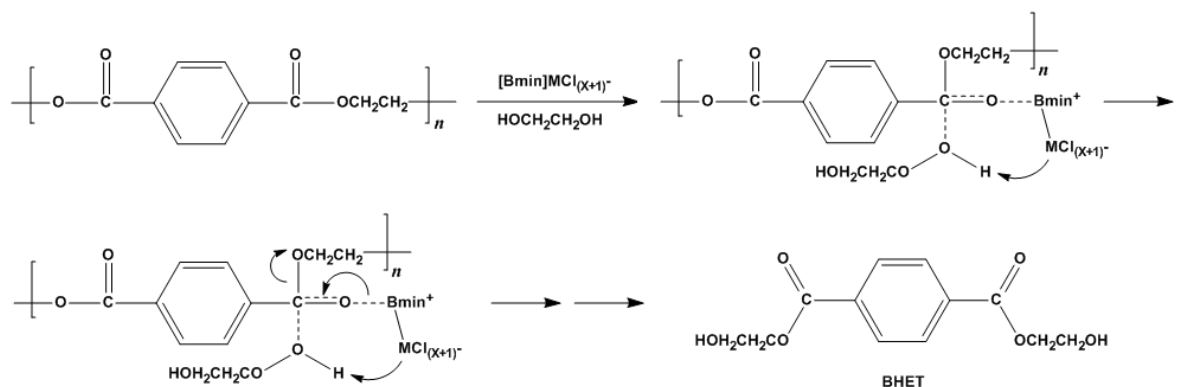


FIGURA 6. Mecanismo catalítico para glicólise de PET em presença de líquidos iônicos combinados com metais [39].

No mesmo ano, Al Sabagh e colaboradores compararam a glicólise sob efeito de líquidos iônicos acetato de 1-butil-3-metilimidazol ($[Bmim]CH_3COO$) combinados com acetatos de cobre e zinco em um percentual relativamente alto (50% m/m), mostrando melhores rendimentos para o cobre em um tempo de 2 horas. Esse resultado foi comparado com um estudo cinético através de um gráfico de Arrhenius, assumindo uma reação de 1ª ordem e assim foram determinadas as constantes

reacionais para várias temperaturas, utilizando-se desse argumento para encontrar a energia de ativação para efeito de comparação. Os valores foram de 56,4 kJ/mol e 53,8 kJ/mol para os sais de cobre (II) e zinco (II) respectivamente, demonstrando melhores resultados para o sal de zinco onde se observou a menor energia de ativação [59].

De acordo com a base de pesquisa Science Direct (Elsevier), percebe-se um aumento significativo principalmente no ano de 2017 nas publicações ao longo dos últimos 10 anos (figura 7). As pesquisas atuais envolvem condições supercríticas e principalmente catalisadores reutilizáveis.

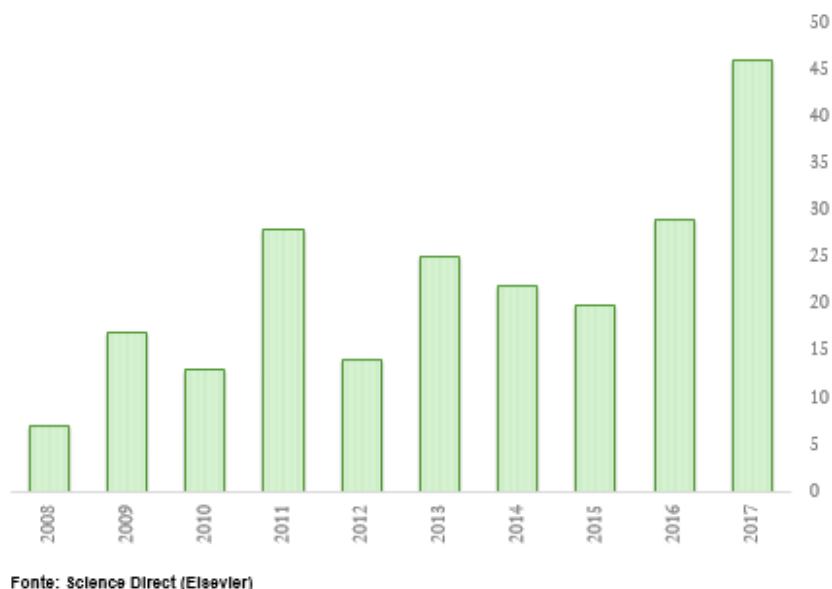


FIGURA 7. Publicações dos últimos 10 anos para a palavra-chave: “polyethylene terephthalate glycolysis”

Na proposta de obter rendimentos significativos para o catalisador utilizado, pode ser aplicado o planejamento experimental, que utiliza de técnicas estatísticas para estimativa de bons resultados em um determinado intervalo para as variáveis estudadas no processo.

1.3.2. Planejamento Fatorial

Tradicionalmente, os processos de otimização são realizados pelo monitoramento de um fator por vez e observação de sua influência sobre uma resposta experimental. Neste tipo de otimização, chamada de otimização univariada, enquanto o nível de um fator é alterado, os níveis dos demais são mantidos em um valor constante. Como consequência, esta técnica não possibilita a avaliação dos efeitos de interação entre as variáveis ^[60,61].

Em anos recentes tem aumentado a utilização de ferramentas quimiométricas multivariadas para a otimização de métodos analíticos, considerando suas vantagens como a redução do número de experimentos, resultando em menor gasto de reagentes e tempo. Estas ferramentas baseiam-se no desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem estabelecer a relevância e a significância estatística dos efeitos dos fatores estudados, bem como avaliar os efeitos de interação entre os mesmos. Havendo efeitos de interação, as condições ótimas estabelecidas pelo método multivariado poderão ser mais confiáveis do que aquelas obtidas utilizando o método univariado ^[62].

O Planejamento de experimentos (em inglês "*Design of Experiments*" - DOE) é uma técnica utilizada para definir quais dados, em que quantidade e em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo. É, portanto, uma técnica de extrema importância para a indústria pois seu emprego permite resultados mais confiáveis economizando dinheiro e tempo, parâmetros fundamentais em tempos de concorrência acirrada. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez ^[63].

1.3.2.1. Principais aplicações do planejamento de experimentos

- Desenvolvimento do processo e solução de problemas, para melhorar o seu desempenho ou obter um processo que seja robusto ou não-sensível a fontes externas de variabilidade;

- Estabelecimento do controle estatístico de um processo, ou seja, podem ser usados para identificar variáveis influentes do processo;
- Melhoramentos de processos de fabricação e aplicação no desenvolvimento de novos processos.

A aplicação dessas técnicas no desenvolvimento do processo pode resultar em:

- Produção melhorada;
- Variabilidade reduzida e conformidade mais próxima da nominal;
- Tempo de desenvolvimento reduzido;
- Custos totais reduzidos.

No planejamento de novos processos os benefícios são:

- Avaliação e comparação de configurações de planejamento básicas;
- Avaliação de materiais alternativos;
- Determinação dos parâmetros-chave do planejamento do produto que têm impacto sobre o desempenho.

1.3.2.2. Metodologia de superfície de resposta

Dentre as diversas técnicas multivariadas de otimização, a metodologia de superfície de resposta (MSR) vem sendo muito aplicada por causa da sua alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados. A MSR pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização e se baseia no ajuste de modelos matemáticos empíricos aos dados experimentais obtidos segundo uma determinada matriz experimental com o objetivo de descrever o comportamento destes dados e fazer previsões estatisticamente válidas ^[64].

1.3.2.3. Planejamento Box-Behnken

Box e Behnken sugeriram como selecionar pontos de um planejamento fatorial de três níveis de forma a permitir uma estimativa eficiente e econômica dos coeficientes de primeira e segunda ordem do modelo matemático ajustado. De forma geral, este planejamento requer poucas combinações de fatores sendo estes estudados sempre em três níveis (-1, 0 e +1) e o número de experimentos (N) necessários para sua execução é dado por $N = k^2 + k + pc$ [62,65], sendo “k”, o número de variáveis e “pc” o número de experimentos nas condições centrais dentro do intervalo delimitado. No entanto é importante notar que, apesar das vantagens citadas, esse planejamento não testa condições experimentais extremas como, por exemplo, no caso de três variáveis, as combinações de níveis representadas por (+1, +1, +1) e (-1, -1, -1). Esses pontos representam vertices de um cubo e foram descartados do planejamento 3^3 original para se obter a matriz experimental Box-Behnken. A representação gráfica para o planejamento usado na otimização de três variáveis é mostrado na figura 8.

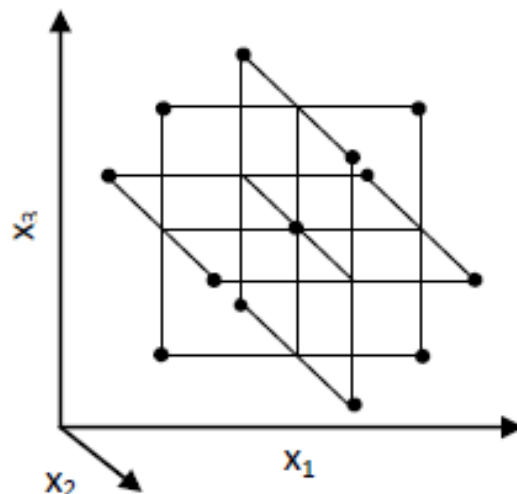


FIGURA 8. Representação gráfica para o modelo de otimização *Box-Behnken* [63]

Como exemplo, demonstra-se essa aplicação no processo de metanólise em condições supercríticas, que foi estudado por Liu e colaboradores, utilizando o modelo de otimização *Box-Behnken* em metodologia de superfície de resposta (MSR).

TABELA 3. Condições experimentais para metanólise supercrítica

Variáveis	Níveis codificados		
	-1	0	1
<i>Temperatura (°C)</i>	240	280	320
<i>Tempo (min)</i>	15	68	120
<i>MeOH:PET (% m/m)</i>	6	8	10

Adaptado de (LIU, CUI, et al., 2009) ^[66].

Foram avaliadas 3 variáveis tempo, temperatura e razão %m/m de Metanol:PET em 3 níveis, como se segue na tabela 3. As superfícies que foram plotadas com auxílio do programa MATLAB, auxiliaram na maximização dos rendimentos. Foram encontradas condições ótimas em temperatura de 298°C, tempo 112 min e razão PET:Metanol de 1:6, atingindo assim um rendimento de 99,79% de rendimento na formação do monômero dimetil tereftalato (DMT) ^[66].

TABELA 4. Condições experimentais para separação PVC/PET por flotação

Variáveis	Níveis codificados		
	-1	0	1
<i>Conc. KMnO₄ (mmol/L)</i>	2	3,5	5
<i>Temperatura (°C)</i>	65	70	75
<i>Tempo (min)</i>	25	30	35

Adaptado de (WANG, WANG, et al., 2016) ^[67].

Em 2016, Wang e colaboradores aplicaram o modelo *Box-Behnken* em 3 variáveis para separação do cloreto de polivinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) por flotação, resultando em um processo simples e prático na separação de plásticos residuais. Sabendo que o pré-tratamento da mistura de plásticos com permanganato de potássio (KMnO₄) diminui seletivamente a taxa de flotação do PVC, promove-se dessa forma a separação. Sendo assim, foram avaliadas as variáveis: Concentração de KMnO₄, tempo de tratamento e temperatura, como mostra a tabela 4, somando um total de 17 experimentos. A separação por flotação de resíduos plásticos foi obtida de forma eficiente atingindo a taxa de flotação mínima de PVC em concentração de

KMnO₄ de 4,60 mmol/L, temperatura de 66,5 °C e tempo de tratamento de 38 min com desejabilidade de 0,996. Experimentos de confirmação foram conduzidos para verificar a validade do modelo, e a taxa de flotação de PVC foi de 0,32% nas condições ótimas. O resultado está em boa concordância com os valores previstos e verifica o modelo obtido ^[67].

TABELA 5. Condições experimentais para área de extração ácidos ftálicos e ftalatos/PET

<i>Variáveis</i>	<u>Níveis codificados</u>		
	-1	0	1
<i>Conc. Acetonitrila (% m/m)</i>	70	85	100
<i>Temperatura (°C)</i>	100	120	140
<i>Tempo (min)</i>	20	25	30

Adaptado de (BELTRÁN, REYES, *et al.*, 2018) ^[68].

Em 2018, Beltrán e colaboradores avaliaram o procedimento de extração assistida por micro-ondas na análise de ácidos ftálicos ou ftalatos em frascos de polietileno tereftalato (PET) através do modelo de planejamento Box-Behnken nas condições descritas pela tabela 5. As condições ótimas encontradas foram alcançadas com uso de concentração de acetonitrila 70%, à temperatura de 140 °C por 30 min, tendo como resposta experimental o aumento da área de extração dos componentes ftálicos, obtendo aumento relativo de 1,92 com erro absoluto de 0,39%, comprovando eficácia da aplicação do modelo ^[68].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudo do processo de despolimerização do PET pós-consumo pelo método de glicólise em presença de catalisadores líquidos iônicos e otimização de condições reacionais favoráveis ao rendimento percentual (em monômeros) em variação dos parâmetros: tempo, temperatura e razão m/m EG:PET.

2.2. Objetivos específicos

- Síntese e caracterização dos catalisadores por ESI(-)-MS;
- Determinação da energia de ativação aparente por curva de Arrhenius;
- Análise morfológica do PET residual em variação de temperatura por MEV;
- Caracterização dos produtos por FTIR, ^1H RMN, ^{13}C RMN, TGA, DSC e ESI-MS.
- Determinar o fator percentual de cristalinidade dos monômeros por difração de raios-x;
- Otimização do processo em metodologia de superfície de resposta (MSR) em presença do catalisador mais eficiente, através do modelo *Box-Behnken*;

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais e reagentes

- Triturado de PET (2 mm);
- Etileno glicol P.A. ACS (Neon);
- Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol 98,0 % HPLC (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de zinco anidro P.A. ACS 97% (Dinâmika);
- Cloreto de manganês II $4\text{H}_2\text{O}$ P.A. ACS 98% (Dinâmika);
- Diclorometano 99,9 % HPLC (Merck).

3.2. Instrumentos de caracterizações

- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho: Spectrum 400 FTMIR/FT-NIR– Perkin Elmer. Análise feita em modo de reflectância total atenuada (ATR), 16 scans. Resolução: 4 cm⁻¹.
- Ressonância Magnética Nuclear (¹H-RMN e ¹³C-RMN): Espectrômetro Varian 400 MHz em 9.4 T, 5 mm BroadBand¹H/X/D NMR probe. Deslocamentos químicos (δ) relatados em ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS). Amostras diluídas em clorofórmio-d (CDCl₃).
- Espectrometria de Massas por ionização de Eletrospray (ESI-MS): Espectrômetro de massas modelo Q-Extractive Plus (ThermoScientific) LC-MS/MS híbrido Quadrupolo-Orbitrap. Amostras dissolvidas em metanol (CH₃OH) sem aditivos, há uma concentração de 0,25 mg/mL. Infusão direta, nos modos positivo e negativo utilizando a fonte de ionização electrospray. Spray voltage: -4 kV, Sheath gas flow: 15, Auxiliary gas flow: 0, Capillary voltage: -70V, Capillary temperature: 300 °C, Tube lens: -120V.
- Calorimetria Diferencial de Varredura: DSC Q200 (TA Instruments) controlado pelo software Universal V4.7. Análises realizadas com aproximadamente 5 mg da amostra a taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 50 mL/min, no intervalo de temperatura de -80 a 600 °C.
- Análise Termogravimétrica: TG SDT Q600 (TA Instruments) controlado pelo software Universal V4.7. Análises realizadas com aproximadamente 5 mg da amostra a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 50 mL/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 600 °C.
- Difração de raios-x (DRX): realizada no equipamento D8 – ADVANCE (BRUKER - axs), utilizando-se radiação Cu-Kα (λ = 1.541Å) monocromatizada por cristal de grafite, configurado com 40 KV e 30 mA em varredura de 4 a 80° (2θ).

- Microscopia eletrônica de Varredura: Após secagem, o material foi metalizado (Desk V, Denton Vacuum) e submetido a visualização em microscópio eletrônico de varredura JEOL®, JSM6610LV (Tóquio, JAPÃO), com uma tensão de aceleração de 20 kV e filamento de tungstênio.

3.3. Pré-tratamento da amostra

O material PET pós-consumo, foi previamente lavado seguido de secagem em estufa a 60 °C, triturado em flocos através de um moinho de facas modelo Retsch SM 300, tendo a granulometria aferida para 2 mm com auxílio de uma peneira granulométrica. O funcionamento do moinho pode ser mostrado na figura 9.



FIGURA 9. Modelo esquemático do moinho Retsch SM 300 utilizado na trituração do PET ^[12].

3.4. Preparo do catalisador

Para a síntese do triclorozincato de 1-butil-3-metilimidazol ($[Bmin]ZnCl_3$) foi preparada uma mistura de quantidades equimolares de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ($[Bmin]Cl$) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) sob agitação constante por 24h em excesso de diclorometano (figura 10. (a)). Em sequência, foi realizada a filtração a

vácuo da mistura, desprezando-se o excesso de cloreto de zinco retido na fase sólida. O filtrado (fase líquida) foi recolhido e separado por rotoevaporação eliminando o excesso de diclorometano. O procedimento para a obtenção do tricloromanganato de 1-butil-3-metilimidazol ([Bmin]MnCl₃) foi realizado de forma análoga como demonstrado pela figura 10. (b) a partir do cloreto de manganês (II) (4H₂O) ^[58].

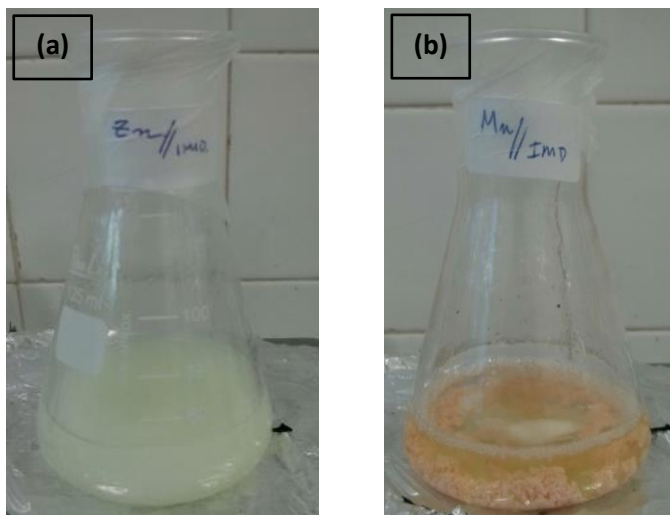


FIGURA 10. Preparo dos catalisadores. a) [Bmin]ZnCl₃; b) [Bmin]MnCl₃

3.5. Glicólise do PET

Os experimentos foram realizados em valores de tempo, temperatura, e razões m/m de EG:PET definidas (ítems 3.5.1 e 3.5.2) fixados a 5% em massa (em relação ao PET) do catalisador a ser avaliado em cada etapa. Para a realização dos experimentos utilizou-se um kit de refluxo com manta aquecedora, um balão de fundo redondo com 2 juntas esmerilhadas 24/40 de 100 mL (Uniglass), condensador, termômetro capilar de mercúrio (Incoterm) e agitação mecânica, como segue a figura 11.

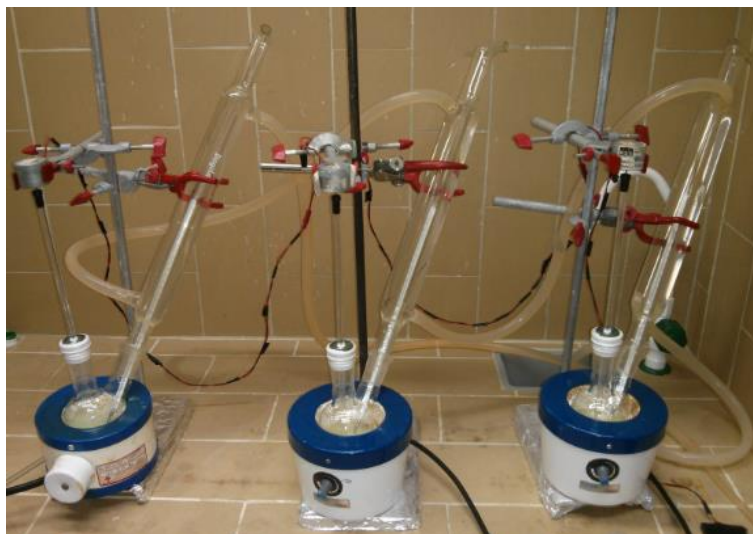


FIGURA 11. Kit refluxo utilizado no processo de glicólise do PET

Ao encerrar cada reação, as misturas reacionais foram rapidamente filtradas com uma peneira de aço para retirada do PET residual. O sólido separado (Fração A), então, foi lavado, seco à 60 °C por 24h, e pesado para o cálculo da taxa de conversão do material em outros subprodutos, a ser definido pela equação 1 [59]:

$$\text{Conversão \% PET} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \% \quad (\text{eq. 1})$$

Onde, m_i representa a massa inicial de PET e m_f representa a massa de PET residual (não despolimerizado).

Para separação dos monômeros, adicionou-se à fase líquida aproximadamente 40 mL de água destilada em um béquer de 250 mL com agitação constante até que o sistema tenha atingido a temperatura ambiente (entre 25 e 30 °C). A mistura foi filtrada a vácuo com filtro de papel ultrafino separando a fase sólida (Fração B) contida de oligômeros e dímeros seguido de secagem em estufa a 50 °C por 6h e a fase líquida composta principalmente de monômeros, excesso de etileno glicol e catalisador. Esta foi cristalizada entre 4 ~ 5 °C por 24h e submetida filtração a vácuo com filtro de papel ultrafino e secagem em estufa a 50 °C (Fração C). Todas as frações foram pesadas em uma balança analítica e registradas.

O rendimento da fração de monômeros, produto principal da reação é definido pela equação 2 [59]:

$$\text{Rendimento \% BHET} = \frac{m_{BHET}/MM_{BHET}}{m_{PETi}/MM_{PET}} \times 100 \% \quad (\text{eq. 2})$$

Onde, m_{BHET} é a massa do monômero obtida na pesagem da “fração C”, m_{PETi} a massa de PET inicial, m_{PETd} a massa de PET convertido (despolimerizado), MM_{BHET} é a massa molar para o monômero BHET no valor de 254 g.mol^{-1} e MM_{PET} para o PET no valor de 192 g.mol^{-1} por unidade de repetição.

3.5.1. Energia de ativação aparente

Visando o estudo catalítico do processo de glicólise do PET, foram totalizados nessa etapa, 36 experimentos em variados intervalos de tempo (descritos item 4.2). Todos os ensaios foram realizados no mesmo sistema em refluxo, com aproximadamente 2g de PET e quantidade de 5% m/m de catalisador e 20 mL de etileno glicol (aproximadamente 10:1 EG/PET) em cada temperatura avaliada.

Com o $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$ seguiram-se 20 experimentos nas temperaturas de 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C e 197°C; e 16 experimentos nas temperaturas 170 °C, 180 °C, 190 °C e 197°C para o $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$, não sendo avaliada a temperatura de 160 °C nesse caso devido à falta de resposta reacional.

Ao fim de cada ensaio, o resíduo de PET foi filtrado com uma peneira de aço, lavado com água destilada, seguido de secagem em estufa a 60 °C. Após 24h o sólido foi pesado para o cálculo da taxa de conversão, que foi necessária na realização dos cálculos das energias de ativação aparentes para cada catalisador envolvido no processo.

3.5.2. Planejamento Experimental

Nessa etapa, foi realizado o estudo de otimização do processo de glicólise em metodologia de superfície de resposta com o modelo quadrático *Box-Behnken* [61,63], visando potencializar a resposta do rendimento (em monômeros). Os experimentos

foram realizados em ordem aleatória, para quantidades fixas de 5 g de PET com adição de 5% (em massa) de catalisador. As 3 variáveis: tempo reacional, temperatura e razão em massa EG/PET, foram combinadas em 3 níveis (-1, 0, +1), possibilitando verificar a interação entre si pelo modelo proposto.

No modelo *Box-Behnken*, o número de experimentos é dado por:

$$N = k^2 + k + pc \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo “k”, o número de variáveis e “pc” é o número de experimentos nas condições do ponto central. Resultando em um total de 15 experimentos em que estão inclusos 2 réplicas do ponto central. Os valores para os níveis de máximos e mínimos foram escolhidos com auxílio de estudos já publicados, visto que já se conhece o sistema a ser trabalhado.

- Temperatura: o nível mínimo (-) escolhido foi 170 °C, visto que o rendimento é extremamente baixo em temperaturas inferiores a esta; e o máximo (+) escolhido foi 190 °C, próximo à temperatura de ebulição do solvente (196 °C).
- Tempo: na literatura o tempo reacional varia entre 1 e 8 horas, porem visando a necessidade economia no processo, o tempo mínimo (-) escolhido foi de 60 minutos e o máximo de 120 minutos (+).
- Dosagem EG:PET: o nível mínimo (-) escolhido foi de razão de 2:1, o suficiente para favorecer a mobilidade e agitação dos flocos no reator, e o máximo (+) de 10:1.

De forma resumida, são organizados os níveis para as variáveis na tabela 6.

TABELA 6. Variáveis envolvidas e seus níveis

Variáveis	Níveis codificados		
	-1	0	1
<i>Tempo (min)</i>	60	90	120
<i>Temperatura (°C)</i>	170	180	190
<i>EG:PET (% m/m)</i>	2	6	10

A matriz de planejamento definida pelo modelo *Box-Behnken* para a realização da sequência de experimentos é dada a seguir pela tabela 7:

TABELA 7. Modelo de otimização Box-Behnken

Experimento	Ordem (Aleatorização)	Matriz de planejamento			Variáveis decodificadas
1	11	-1	-1	0	60min / 170°C / 6:1
2	6	1	-1	0	120min / 170°C / 6:1
3	3	-1	1	0	60min / 190°C / 6:1
4	15	1	1	0	120min / 190°C / 6:1
5	10	-1	0	-1	60min / 180°C / 2:1
6	8	1	0	-1	120min / 180°C / 2:1
7	14	-1	0	1	60min / 180°C / 10:1
8	7	1	0	1	120min / 180°C / 10:1
9	5	0	-1	-1	90min / 170°C / 2:1
10	1	0	1	-1	90min / 190°C / 2:1
11	12	0	-1	1	90min / 170°C / 10:1
12	2	0	1	1	90min / 190°C / 10:1
13	9	0	0	0	90min / 180°C / 6:1
14	4	0	0	0	90min / 180°C / 6:1
15	13	0	0	0	90min / 180°C / 6:1

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

Ao fim da evaporação do solvente residual, observou-se a aparência viscosa e incolor para o $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$, enquanto o $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$ aparenta a mesmo aspecto viscoso porém com coloração amarela translúcida ao fim do procedimento de síntese, como mostra a figura 12.

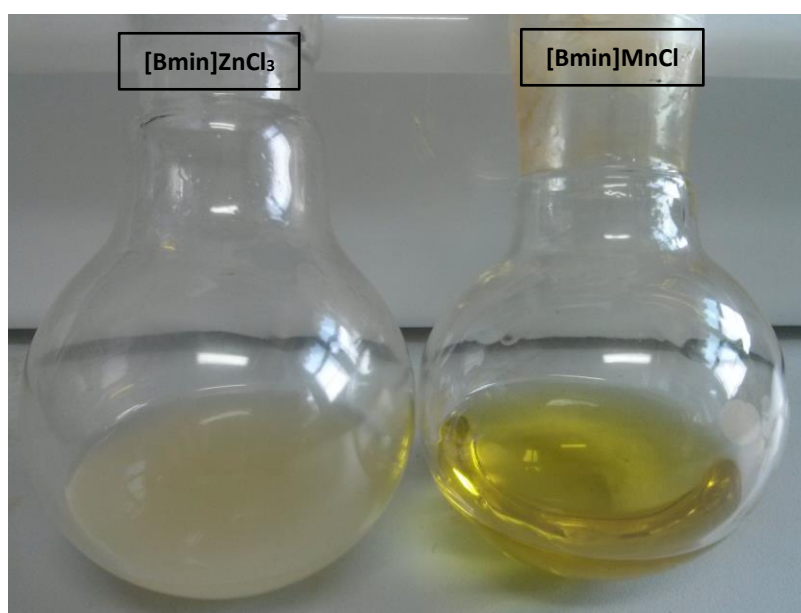


FIGURA 12. Catalisadores sintetizados

Para a confirmação da síntese dos catalisadores, foram realizadas análises com espectrometria de massa por ionização de eletrospray no modo negativo (ESI(-)-MS). A figura 13 mostra a razão m/z de 170,83, identificando a formação do ânion ZnCl_3^- juntamente com a presença isotópica de íons cloreto (picos 168,84 e 172,83). De forma semelhante foi apontada a formação do ânion MnCl_3^- (figura 14), com os picos 159,84 e 161,84 m/z também característicos aos isótopos de cloreto.

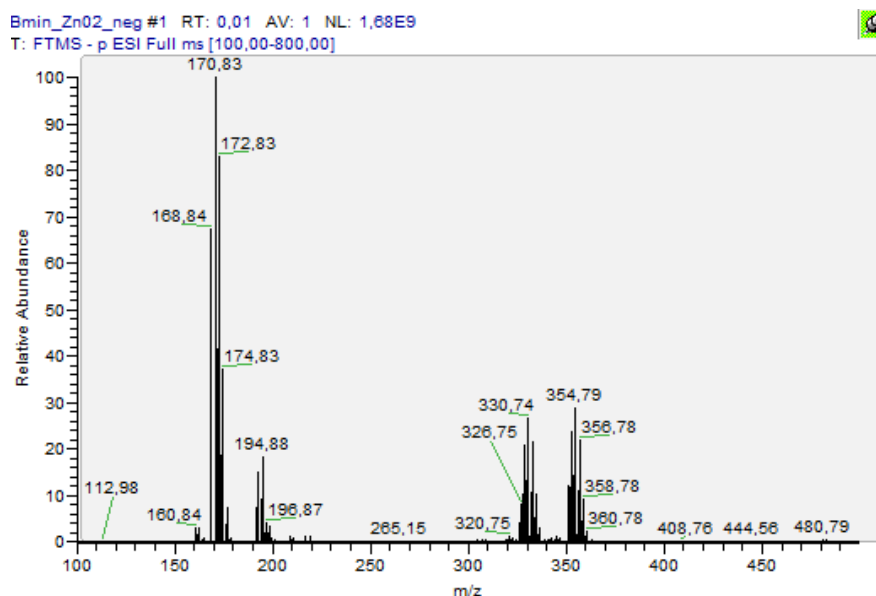


FIGURA 13. Espectro ESI(-)-MS para o catalisador [Bmin]ZnCl₃

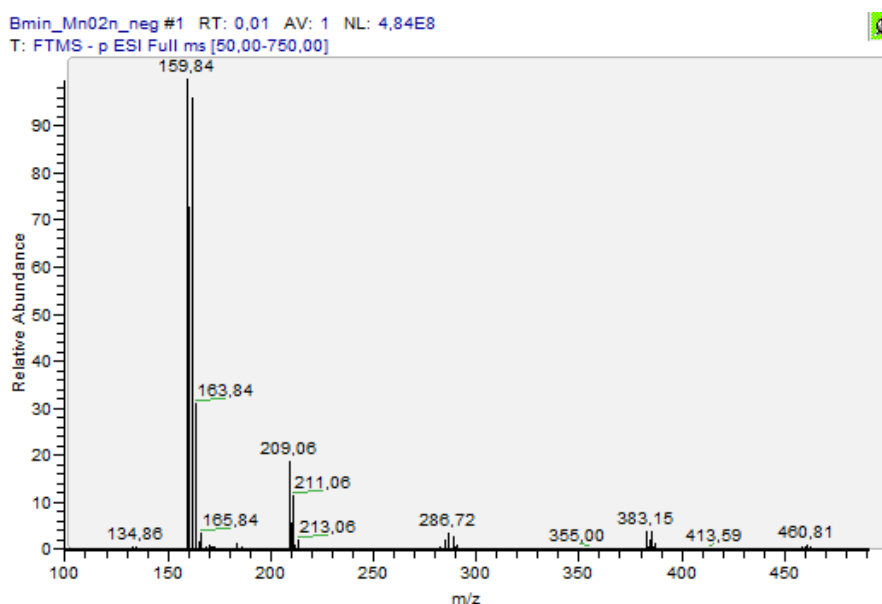


FIGURA 14. Espectro ESI(-)-MS para o catalisador [Bmin]MnCl₃

4.2. Determinação da energia de ativação aparente

Estudos com despolimerização do PET, geralmente assumem o processo como cinética de primeira ordem [59,69]. A constante de velocidade da reação de despolimerização é proporcional a concentração do PET (por unidade de repetição) e etileno glicol (EG). Assim a equação pode ser escrita assim:

$$\frac{d[PET]}{dt} = -k[EG][PET] \quad (\text{eq. 4})$$

Como nas condições reacionais o etileno glicol (EG) está em excesso, a concentração de etileno glicol é considerada constante, devido a massa do solvente ser muito superior que a massa de PET. Reescreve-se portanto $k[EG]$ como k' então:

$$\frac{d[PET]}{dt} = -k'[PET] \quad (\text{eq. 5})$$

Pode-se definir $[PET]$ sendo a concentração de PET por unidade de repetição

$$[PET] = [PET]_0(1 - X) \quad (\text{eq. 6})$$

Onde $[PET]_0$ é a concentração de PET inicial e X é a taxa de conversão.

Derivando em relação a X , temos:

$$d[PET] = -[PET]_0 dX \quad (\text{eq. 7})$$

Substituindo (eq. 6) e (eq. 7) em (eq. 5)

$$\frac{-[PET]_0 dX}{dt} = k'[PET]_0(1 - X) \quad (\text{eq. 8})$$

Reorganizando a eq. 8, e integrando os membros temos:

$$-\int_0^X \frac{1}{(1-X)} dX = \int_0^t k' dt \quad (\text{eq. 9})$$

Tomando, $U = (1 - X) \rightarrow dU = -dX$, e alterando-se os limites de integração mostrados no corpo esquerdo da eq. 9, temos:

$$-\int_1^{(1-X)} \frac{1}{U} dU = \int_0^t k' dt \quad (\text{eq. 10})$$

Resolvendo a eq. 10, tem-se a relação entre a constante de velocidade em pseudo-1ª ordem (k'):

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k' t \quad (\text{eq. 11})$$

Aplicando a equação 11 em função do tempo de glicólise, é possível encontrar a constante de velocidade k' , em um gráfico de coordenadas “ $\ln [(1/(1 - x))]$ ” em função do tempo, através do coeficiente angular da reta. Os experimentos e suas condições estão descritos nas tabelas 8 e 9 (referente aos sais de Zn^{2+} e Mn^{2+} respectivamente) juntamente com a taxa de conversão, concentração restante de PET (em percentual) no tempo definido (dada por “[PET]”), e o argumento “ $\ln [(1/(1 - x))]$ ”, que foram as ferramentas necessária nos cálculos das constantes de velocidade k' nas equações de reta definidas para cada temperatura.

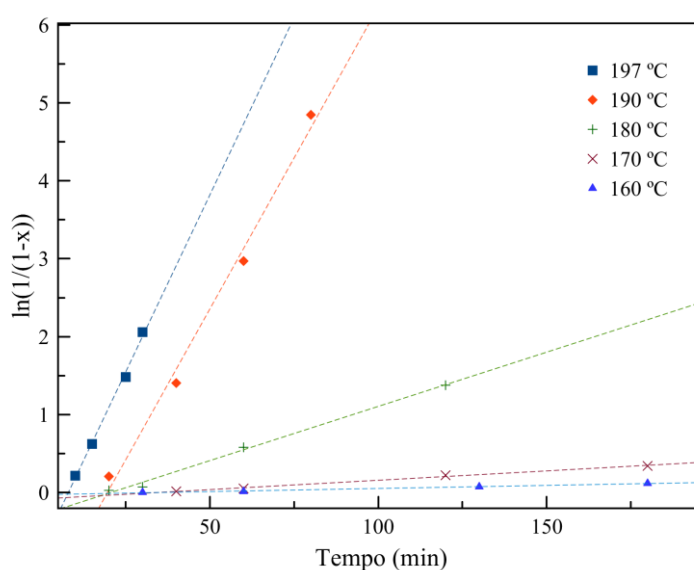
TABELA 8. Ensaios realizados com o sal $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$

	Tempo (min)	% Conversão (X)	[PET] (1-X)	$\ln [1/(1-X)]$
197 °C	10	0,1936	0,8064	0,215193326
	15	0,4635	0,5365	0,622709121
	25	0,7727	0,2273	1,481574564
	30	0,8723	0,1277	2,057938526
190 °C	20	0,1859	0,8141	0,205676399
	40	0,7546	0,2454	1,404832067
	60	0,9487	0,0513	2,970314496
	80	0,9922	0,0078	4,847441727
180 °C	20	0,0265	0,9735	0,026856093
	30	0,0689	0,9311	0,071412687
	60	0,4398	0,5602	0,579418915
	120	0,7476	0,2524	1,376845785
170 °C	40	0,0143	0,9857	0,01439598
	60	0,0499	0,9501	0,05121439
	120	0,1983	0,8017	0,221046068
	180	0,2890	0,7110	0,341031249
160 °C	30	0,0015	0,9985	0,001550272
	60	0,0131	0,9869	0,013226575
	130	0,0706	0,9294	0,073262261
	180	0,1105	0,8895	0,11711471

TABELA 9. Ensaios realizados com o sal $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$

	Tempo (min)	% Conversão (X)	[PET] (1-X)	$\ln [1/(1-X)]$
197 °C	10	0,0931	0,9069	0,09776012
	15	0,1327	0,8673	0,142328567
	20	0,4814	0,5186	0,65654756
	30	0,7484	0,2516	1,379921107
190 °C	20	0,1114	0,8886	0,118126742
	30	0,2929	0,7071	0,346588198
	40	0,4492	0,5508	0,596311198
	60	0,7940	0,2060	1,579900939
180 °C	30	0,0212	0,9788	0,02147252
	40	0,0690	0,9310	0,071464513
	75	0,1555	0,8445	0,168992131
	120	0,3246	0,6754	0,392407954
170 °C	60	0,0012	0,9988	0,00119988
	80	0,0028	0,9972	0,002853355
	100	0,0139	0,9861	0,014036907
	180	0,0337	0,9663	0,034261763

Para experimentos catalisados com o sal $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$, foram obtidas retas com coeficientes de correlação linear (R^2) maiores que 0,99 nos experimentos em cada temperatura estudada (figura 15), cujos valores para as constantes k' foram 0,9090; 0,0775; 0,0139, 0,0024 e 0,0008 min^{-1} para as temperaturas 197, 190, 180, 170 e 160 °C respectivamente.

**FIGURA 15.** Equações de reta para o argumento $\ln(1/(1-x))$ vs Tempo do processo de reação com $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$

Nos experimentos catalisados com o sal $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$ se alcançaram os valores 0,0684; 0,0370; 0,0040 e 0,0003 na ordem dada para k' , na ordem dada, para as temperaturas 197, 190, 180 e 170 °C (figura 16) e os coeficientes R^2 obtidos estão entre 0,95 e 0,98. A temperatura de 160 °C não foi avaliada com o sal de Mn^{2+} devido à falta de resposta reacional.

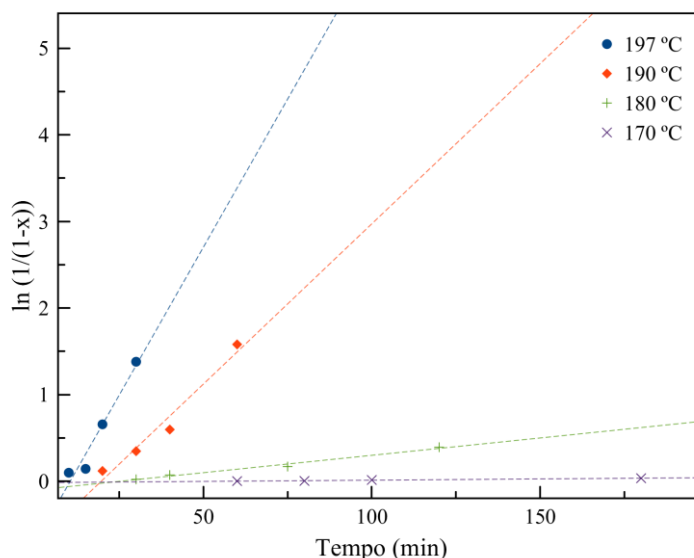


FIGURA 16. Equações de reta para o argumento $\ln(1/(1-x))$ vs Tempo do processo de reacional com $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$

TABELA 10. Dados da curva de Arrhenius em função de $1/T$ $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$

T	1/T	Eq. de retas	K	R ²	ln K
197	0,005076142	y = 0,0909x - 0,7234	9,09E-02	0,9958	-2,397995278
190	0,005263158	y = 0,0775x - 1,5156	7,75E-02	0,9905	-2,557477343
180	0,005555556	y = 0,0139x - 0,2864	1,39E-02	0,9951	-4,275866439
170	0,005882353	y = 0,0024x - 0,0830	2,40E-03	0,9940	-6,032286542
160	0,006250000	y = 0,0008x - 0,0279	7,92E-04	0,9906	-7,140949166

TABELA 11. Dados da curva de Arrhenius em função de $1/T$ $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$

T	1/T	Eq. de retas	K	R ²	ln K
197	0,005076142	y = 0,0684x - 0,7128	6,84E-02	0,9558	-2,682382454
190	0,005263158	y = 0,0370x - 0,7271	3,70E-02	0,9642	-3,296837366
180	0,005555556	y = 0,0040x - 0,1020	4,01E-03	0,9847	-5,518964038
170	0,005882353	y = 0,0003x - 0,0169	2,86E-04	0,9767	-8,159518747

Utilizando os valores encontrados das constantes de velocidades (tabelas 10 e 11), foi possível se obter a energia de ativação (E_a) através da relação obtida pela equação 12:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 12})$$

Onde, A é um fator pré-exponencial, R é a constante dos gases perfeitos (8,31 J/K.mol), e T é a temperatura em Kelvin. As energias de ativação aparentes para o processo de glicólise com os catalisadores $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$ e $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$, foram calculadas pelo coeficiente angular da reta no gráfico de Arrhenius (figuras 17 e 18) alcançando os valores 36,49 kJ/mol e 58,09 kJ/mol respectivamente.

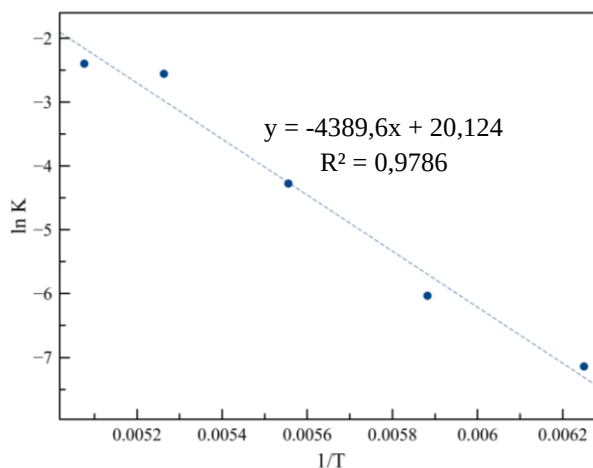


FIGURA 17. Gráfico de Arrhenius para o processo reacional com $[\text{Bmin}]\text{ZnCl}_3$

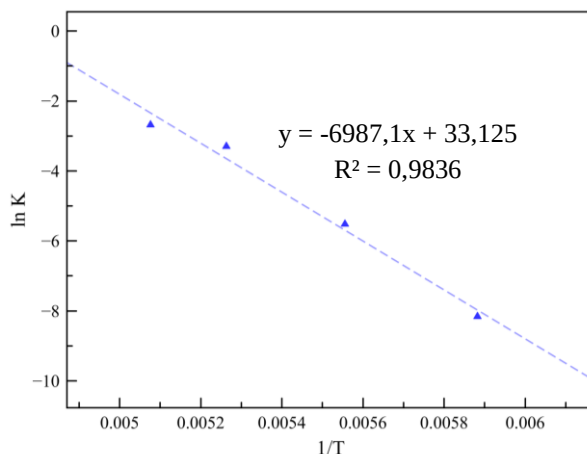


FIGURA 18. Gráfico de Arrhenius para o processo reacional com $[\text{Bmin}]\text{MnCl}_3$

O valor calculado da energia de ativação aparente para o processo em presença do sal $[Bmin]ZnCl_3$ é consideravelmente menor que o obtido para o $[Bmin]MnCl_3$ e os demais catalisadores relatados com os mesmos tratamentos matemáticos na literatura (Tabela 12), em que alguns valores são mostrados: 53,8 kJ/mol e 56,4 kJ/mol para acetato de 1-butil-3-metilimidazol combinados com acetatos de zinco e cobre respectivamente ^[59], 58,53 kJ/mol com acetato de 1-butil-3-metilimidazol ^[70], 79,3 kJ/mol com mistura de óxidos de Zinco e Alumínio ^[69], 85 kJ/mol com acetato de zinco ^[71], 92 kJ/mol com sais (acetato e estereato) de zinco ^[27] e 108 kJ/mol sem catalisador ^[71].

TABELA 12. Energias de ativação aparente (kJ/mol) em estudos de glicólise de PET

Calculados		Outros estudos						
$[Bmin]ZnCl_3$	$[Bmin]MnCl_3$	Ref. [59]	Ref. [59]	Ref. [70]	Ref. [69]	Ref. [71]	Ref. [27]	Ref. [71]
32,49	58,09	53,8	56,4	58,53	79,3	85	92	108

Afim de observar o efeito da despolimerização nos ensaios cinéticos, foram realizadas análises das amostras de PET residual por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas as amostras analisadas tiveram como condição fixa o tempo reacional de 60 minutos. De acordo com as figuras 19 e 20, foi possível visualizar a expansão das fissuras encontradas com o aumento da temperatura para cada sal utilizado como catalisador, sendo o valor máximo de 190 °C o que apresentou melhor potencial na intensidade de degradação do material. A figura 19. (d) se refere ao ensaio realizados a 190 °C com o sal $[Bmin]ZnCl_3$ e como demonstrado, apresenta maior efeito na degradação que o mesmo processo realizado na presença do sal $[Bmin]MnCl_3$ (figura 20. (d)), reforçando essa observação como consequência da menor energia de ativação aparente.

O mecanismo do processo de despolimerização em presença dos sais $[Bmin]ZnCl_3$ e $[Bmin]MnCl_3$ foi seguido pelo esquema anteriormente representado na figura 6, descrito nas literaturas ^[39] ^[70], onde o cátion $[Bmin]^+$ interage com o oxigênio da carbonila (C=O) do PET, enquanto o ânion do sal presente polariza o hidrogênio hidroxilo do etilenoglicol, potencializando seu ataque nucleofílico na carbonila do PET. Assim, a ligação C-O é quebrada, regenera-se a dupla ligação do carbono carbonílico

separando o cátion $[Bmin]^+$, e o hidrogênio capturado pelo ânion do sal presente é devolvido ao grupo de saída. Sucessivas quebras resultam na mistura de monômeros e oligômeros, produtos reacionais a serem representados detalhadamente na seção 4.3.

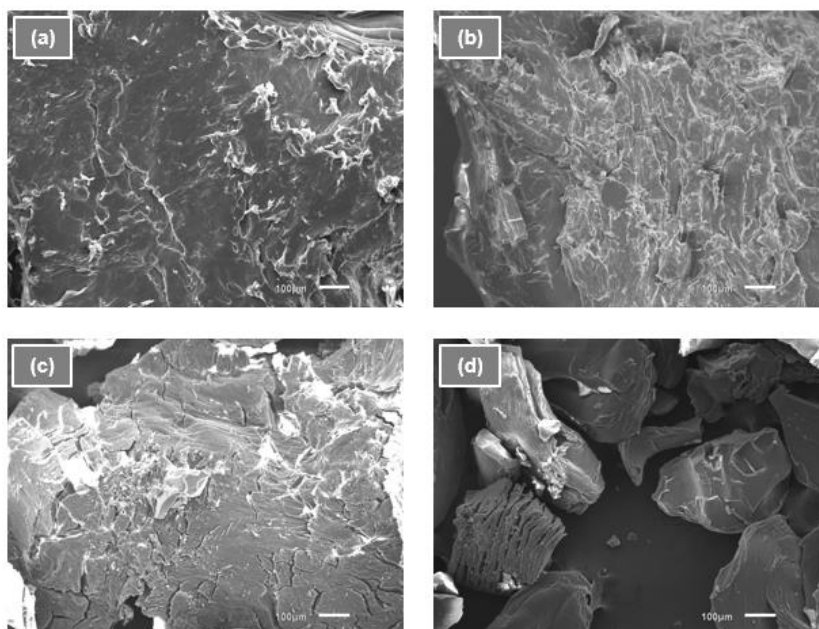


FIGURA 19. Ampliações em MEV para amostras de PET residual com $[Bmin]ZnCl_3$, em temperaturas: a) 160 °C; b) 170 °C; c) 180 °C; d) 190 °C

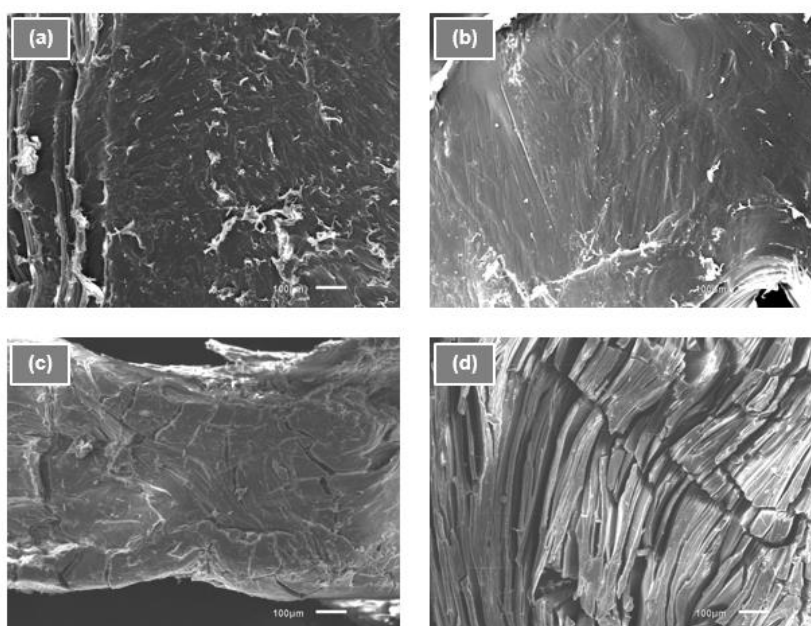


FIGURA 20. Ampliações em MEV para amostras de PET residual com $[Bmin]MnCl_3$, em temperaturas: a) 160 °C; b) 170 °C; c) 180 °C; d) 190 °C

4.3. Produtos de Glicólise

Algumas dificuldades no processo de separação dos monômeros foram observadas no primeiro momento. Visto que o processo de despolimerização resulta em uma mistura complexa, houve a necessidade de separar os produtos glicolisados somente após o sistema atingir a temperatura ambiente, e dessa forma cristalizando a fase líquida foram observados sólidos brancos ao fundo do recipiente (figura 21.(a)) característicos de monômeros (Fração C), em seguida foram filtrados e submetidos a secagem a 50 °C (figura 21.(b)). Ensaios foram realizados sem esse cuidado, e o resultado foi uma mistura de sólidos com cores variadas. Estes então foram descartados e repetidos da forma adequada.

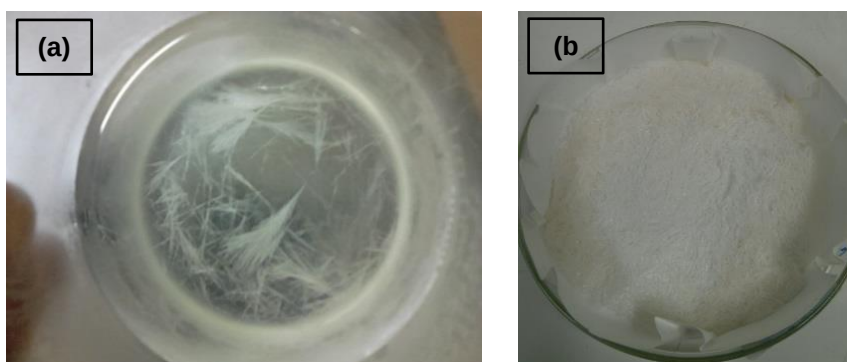


FIGURA 21. Cristais de monômeros formados (Fração C): (a) em meio aquoso; (b) pós secagem

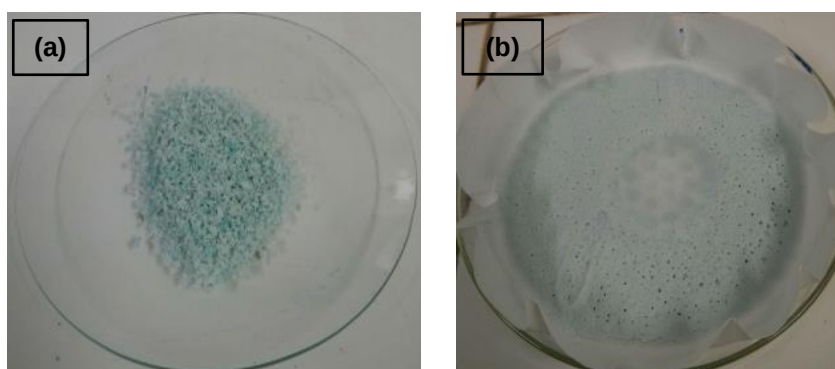


FIGURA 22. Produtos de glicólise: (a) PET residual (Fração A); (b) oligômeros (Fração B)

O PET residual (figura 22.(a)) foi previamente separado da mistura de oligômeros (Fração B), que apresentou uma cor branco-esverdeada como demonstrado na figura 22.(b) na maioria dos experimentos. Foram realizadas comparações de temperatura de fusão cristalina (figura 23) por calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde são comparadas as amostras das frações de PET inicial, e frações de monômeros (fração C) e oligômeros (fração B). A fração de monômeros BHET, apresentou a temperatura fusão de 113,34 °C (pico endotérmico classificado como fusão cristalina) com entalpia de fusão de 134,6 J/g e a fração de oligômeros apresentou uma temperatura bem próxima 110,38 °C, porém com uma intensidade menor, o que justifica a presença de monômeros também na fração B, a entalpia para essa fração foi de 90,14 J/g. As frações B e C se diferenciaram adequadamente do comportamento da amostra de material PET triturada que apresentou de acordo com o termograma a temperatura de fusão de 249,37 °C e entalpia de 33,19 J/g.

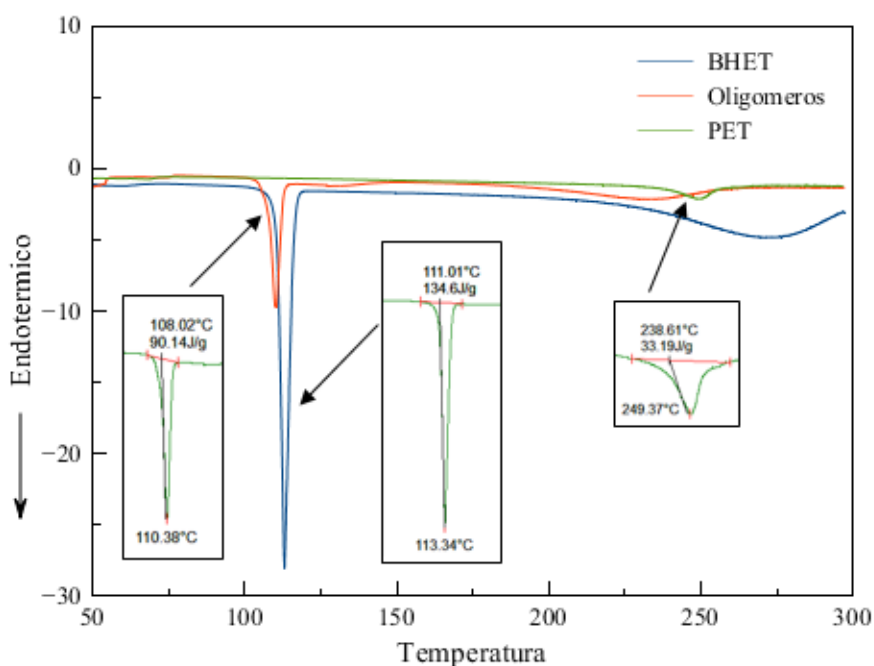


FIGURA 23. Termogramas de DSC para as frações A, B e C

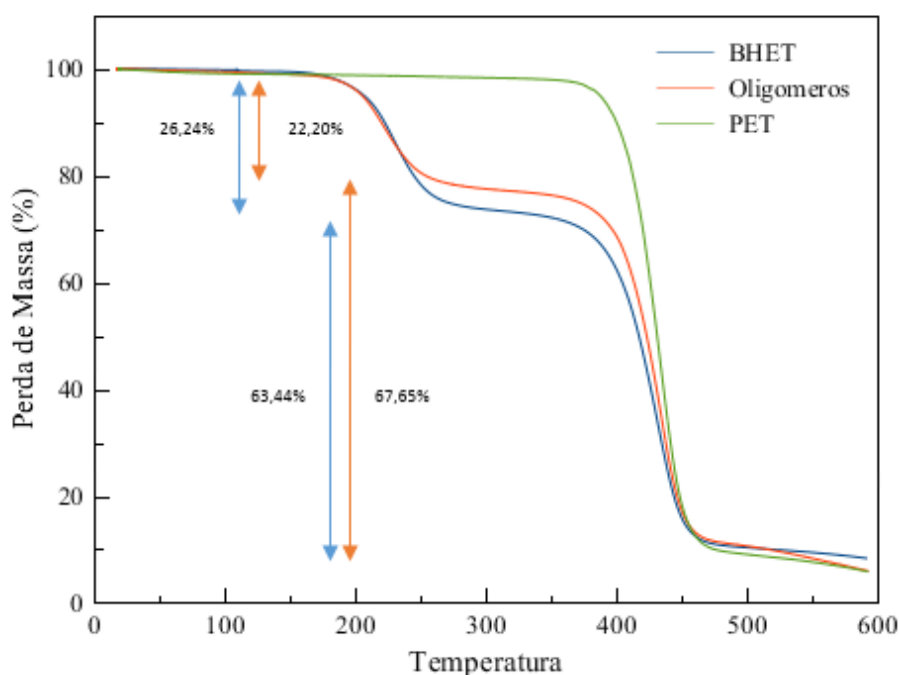


FIGURA 24. Análise termogravimétrica para as frações A, B e C

A partir da análise termogravimétrica (figura 24) observou-se a 1ª perda de massa de 26,24% em que se inicia em 203,34 °C para a amostra de monômeros BHET (fração C) indicando sua degradação térmica e a 2ª perda de massa de 67,01 % 400,39 °C referente a decomposição do PET produzido por repolimerização na rampa de aquecimento. Para a amostra de oligômeros (fração B) houve degradação com a 1ª perda de massa de 22,97% em 198,10 °C e analogamente à fração de monômeros, esta também teve uma 2ª perda de massa de 66,98% referente a formação de PET em altas temperaturas em 406,70 °C. Todos os resultados das análises térmicas estão relacionados na tabela 13.

TABELA 13. Valores encontrados pelas análises térmicas

	<i>PET não reagido</i>	<i>Fração B</i>	<i>Fração C</i>
T. Fusão	249,37 °C	110,38 °C	113,34 °C
ΔH° Fusão	33,19 J/g	90,14 J/g	134,6 J/g
Queda de Massa	(1) 90~95% (390~400 °C)	(1) 22,97% (198 °C) (2) 66,98% (407 °C)	(1) 26,24 % (204 °C) (2) 63,44 % (400 °C)

Foram obtidos dados por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) onde observa-se pela análise da figura 25, que os componentes apresentam bandas nas mesmas regiões: 2957 e 2899 cm^{-1} (CH_{sp^3}), 1714 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) e 1407 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromático}}$), o que implica grupos funcionais iguais e se diferenciam apenas pelo surgimento da banda próximo de 3437 cm^{-1} referente ao grupo hidroxila presente nos monômeros e oligômeros, e observa-se essa banda ainda mais forte nos monômeros. Todas as observações estão de acordo com a literatura [72].

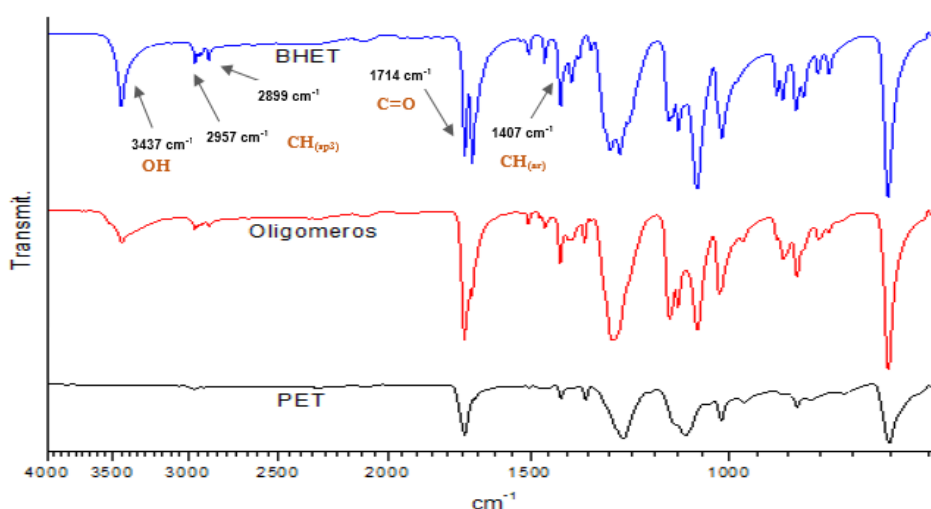


FIGURA 25. Espectroscopia vibracional no infravermelho das amostras de PET, monômeros e oligômeros

Para elucidação estrutural dos monômeros foram feitas de acordo com as figuras 26 e 27 análises de RMN. O espectro de RMN de hidrogênio (figura 26) mostra a presença de 4 prótons aromáticos do anel benzeno em 8,12 ppm. Os sinais em 4,49 e 3,98 ppm são característicos da presença dos prótons metílenos $\text{COO-CH}_2\text{-e-CH}_2\text{OH}$ respectivamente. E um sinal em 2,05 ppm a presença de prótons de hidroxilas. A figura mostra também a presença de água residual em 1,60 ppm e sinal do solvente CDCl_3 em 7,26 ppm.

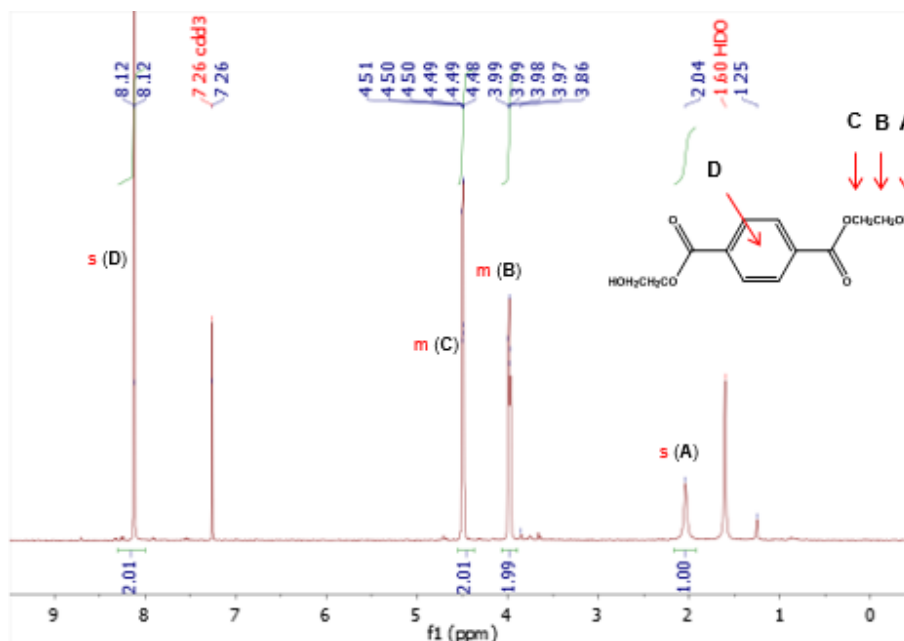


FIGURA 26. RMN de H^1 da fração C (monômeros)

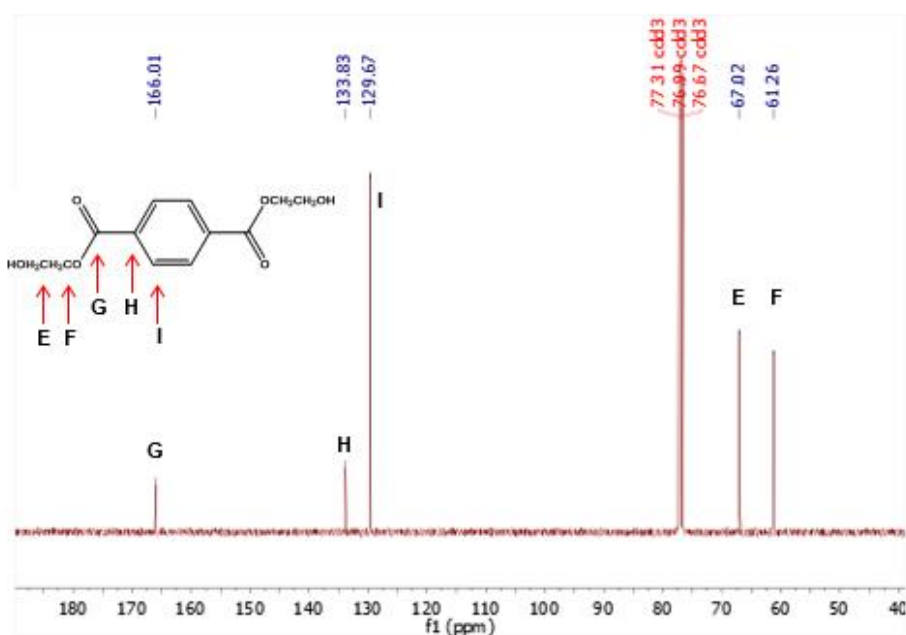


FIGURA 27. RMN de C^{13} da fração C (monômeros)

Os sinais em RMN de carbono estão esquematizados na figura 27. O sinal mais deslocado é referente ao carbono da carbonila em 166 ppm, em 133,83 e 129,67 ppm estão os carbonos aromáticos, e os metilenos CH_2OH e $COO-CH_2-$ estão localizados em 67,02 e 61,26 ppm respectivamente. A Formação do monômero bis-2-hidróxi-etil

tereftalato (BHET) portanto está confirmada pela estrutura proposta e seus espectros de RMN e estão de acordo com a literatura [72,73].

A análise por espectrometria de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS) no modo positivo (figura 28) apresentou dois picos em alta intensidade confirmando a presença do monômero bis-2-hidróxiethyl tereftalato (BHET) em $[M+Na]^+ = 277,07$ m/z e em $[2M+Na]^+ = 531$ m/z devido a formação do dímero não covalente. O pico em $[M+Na]^+ = 469,11$ em baixa intensidade é referente a presença do dímero glicolizado, e outros picos de baixa intensidade são referentes a fragmentações do dímero não coordenado $[2M+Na]^+$ em 513 e 321 m/z.

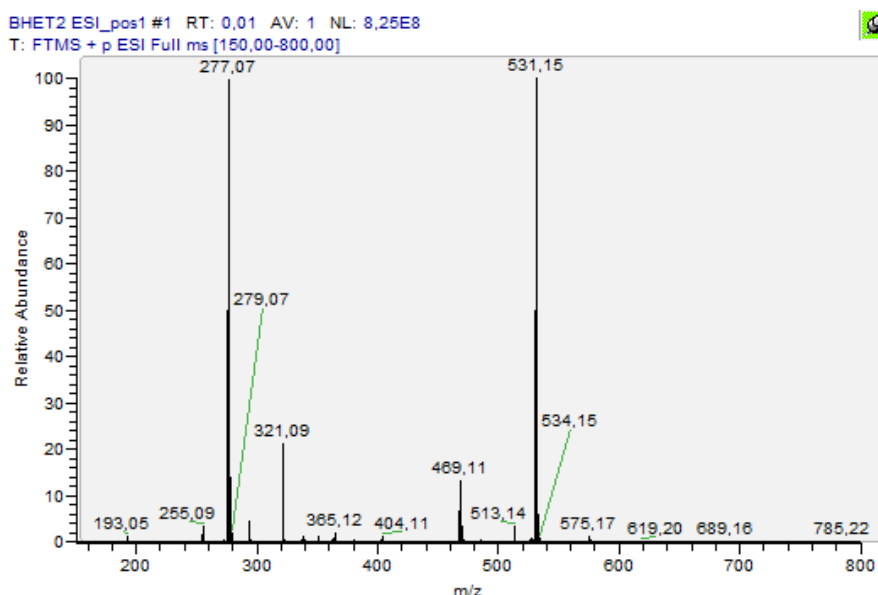


FIGURA 28. Espectro de massas da amostra de monômeros

Para medidas comparativas de cristalinidade entre o material de partida (PET pós-consumo) e monômeros resultantes da despolimerização, também foram realizadas análises de difração de raios-x (DRX).

A determinação da cristalinidade dos materiais é possível através da relação entre as áreas dos picos cristalinos intensos e a área total do difratograma segundo a equação:

$$\% C = \left(\frac{I_c}{I_t} \right) \cdot 100 = \left[\frac{I_c}{I_c + K I_a} \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 13})$$

Onde, “It” é a área do total dos picos, “Ia” é a área do halo amorfo, “Ic” é a área do pico cristalino e K é uma constante de proporcionalidade usada geralmente para polímeros (K= 0,98 para PET) [74].

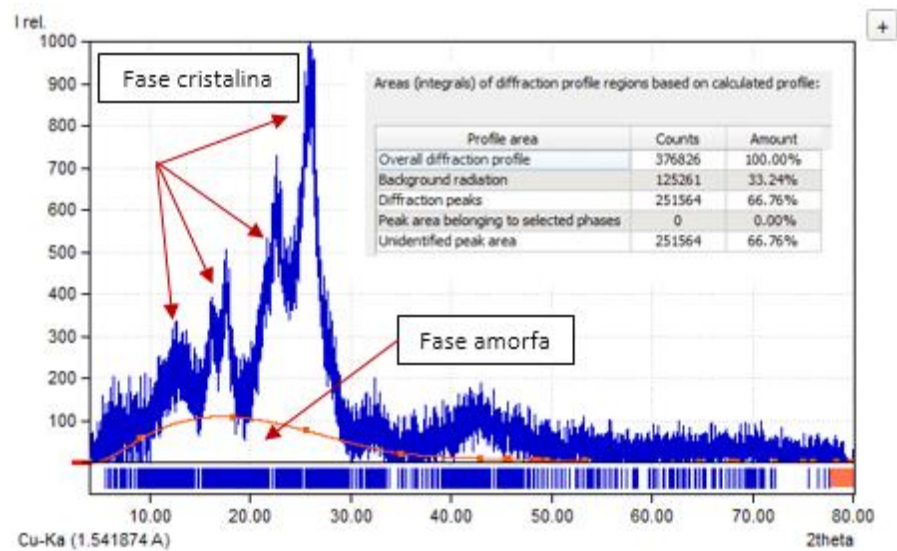


FIGURA 29. Difratoograma amostra de PET inicial

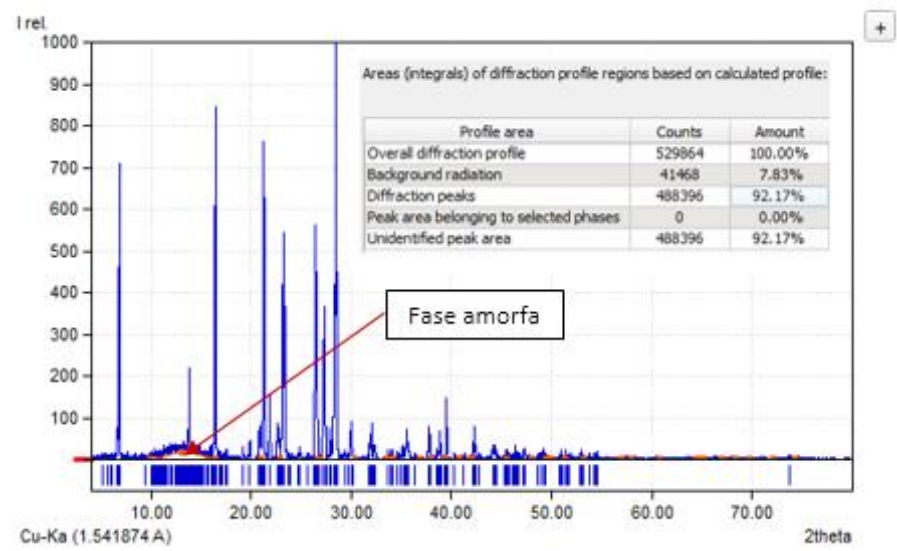


FIGURA 30. Difratoograma amostra de monômeros

Dessa forma, observa-se pelo difratograma da amostra de PET demonstrado na figura 29, a presença de um material polimérico semicristalino contendo picos em algumas regiões, porém tendo predominância de fase amorfa destacada pela linha laranja, resultando em um percentual de 67,21% cristalinidade e distinguindo-se dos

monômeros (bis-2-hidróxietil tereftalato)(figura 30) que por não serem de natureza polimérica admitiu-se $K=1$, e nesse caso apresentaram alta incidência de picos intensos poucas regiões de fase amorfa obtendo um teor de 92,17% cristalinidade. Os difratogramas passaram por correções de linha de base, para a remoção de possíveis falhas e ruídos facilitando a realização dos cálculos.

4.4. Otimização em MSR com matriz Box-Behnken

Visto que o $[Bmin]ZnCl_3$ se mostrou mais potente como catalisador, foi iniciada a sequência ao procedimento de otimização da resposta “rendimento (%)”. Os dados da tabela 7 e os valores obtidos no processo reacional foram unificados (tabela 14), possibilitando a possível observação possíveis tendências no comportamento da resposta para a formação de monômeros bis(2-hidróxietil) tereftalato (BHET) em função das alterações simultâneas de variáveis e níveis.

TABELA 14. Matriz de planejamento *Box-Behnken* e rendimentos (%) experimentais

Experimento	Ordem (Aleatorização)	Matriz de planejamento			Variáveis decodificadas	Rendimento (%)
1	11	-1	-1	0	60min / 170°C / 6:1	0,6499
2	6	1	-1	0	120min / 170°C / 6:1	7,8490
3	3	-1	1	0	60min / 190°C / 6:1	18,9777
4	15	1	1	0	120min / 190°C / 6:1	29,4154
5	10	-1	0	-1	60min / 180°C / 2:1	15,0480
6	8	1	0	-1	120min / 180°C / 2:1	16,2325
7	14	-1	0	1	60min / 180°C / 10:1	1,5615
8	7	1	0	1	120min / 180°C / 10:1	38,2821
9	5	0	-1	-1	90min / 170°C / 2:1	0,1315
10	1	0	1	-1	90min / 190°C / 2:1	18,5935
11	12	0	-1	1	90min / 170°C / 10:1	0,7044
12	2	0	1	1	90min / 190°C / 10:1	37,5753
13	9	0	0	0	90min / 180°C / 6:1	16,1729
14	4	0	0	0	90min / 180°C / 6:1	20,4950
15	13	0	0	0	90min / 180°C / 6:1	18,1154

A combinação dos 15 experimentos resulta na otimização da resposta “rendimento %” com testes estatísticos e em um gráfico de superfície conhecido com metodologia de superfície de resposta (MSR). O tratamento dos dados e simulações foram realizadas com apoio do software MATLAB®, versão R2015b (MathWorks, Inc., Natick, USA).

O modelo de regressão aplicado em planejamentos de otimização com pontos centrais é geralmente uma equação quadrática polinomial usada para prever a resposta como uma função de variáveis independentes. A equação pode ser expressa como:

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i + \sum_i \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{eq. 14})$$

Onde Y é a resposta prevista, β_0 é uma constante, β_i, β_{ii} e β_{ij} são respectivamente os coeficientes linear, quadrático e interativo, e ε são os resíduos do modelo. Os valores x_i e x_j são as variáveis independentes escolhidas nesse caso (tempo, temperatura e proporção em massa EG:PET). Os coeficientes do polinômio foram estimados pelo método de regressão por mínimos quadrados [66] e a validação do modelo feita por análise de variância (ANOVA). Ao aplicar os dados experimentais na equação 14 encontra-se uma relação matemática entre o “rendimento % esperado” e as variáveis independentes (equação 15).

$$\begin{aligned} \text{Rendimento (BHET)} = & 18,2617_{\pm 5,3778} + 6,9427_{\pm 3,2932} x_1 + 11,9034_{\pm 3,2932} x_2 + \\ & 3,5147_{\pm 3,2932} x_3 - 0,2544_{\pm 4,8475} x_1^2 - 3,7843_{\pm 4,8475} x_2^2 - 0,2262_{\pm 4,8475} x_3^2 + \\ & 0,8096_{\pm 4,6573} x_1 x_2 + 8,8840_{\pm 4,6573} x_1 x_3 + 4,6023_{\pm 4,6573} x_2 x_3 \end{aligned} \quad (\text{eq. 15})$$

Para a equação 15 foram atribuídos os erros (intervalos de confiança) de cada coeficiente ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{23}$), demonstrando quais interações são de fato significativas no processo reacional através do teste t [75]. Essa observação é demonstrada no gráfico (figura 31) através da linha divisória que indica a importância estatística dos coeficientes, onde os valores significativos desviam do valor 0. Em ordem de significância, temos os coeficientes correspondentes aos efeitos das variáveis:

temperatura (b2), tempo (b1), interação tempo vs dosagem EG:PET (b13) e por último a dosagem EG:PET (b3).

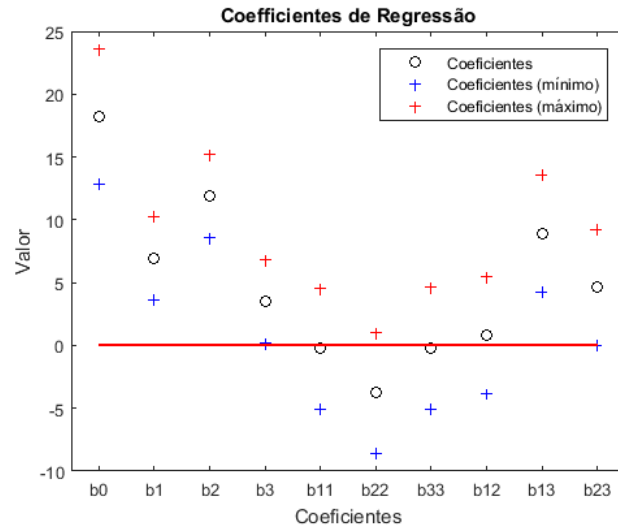


FIGURA 31. Coeficientes e intervalos de confiança para t-student 95% ($p\text{-valor} < 0,05$), NGL=2

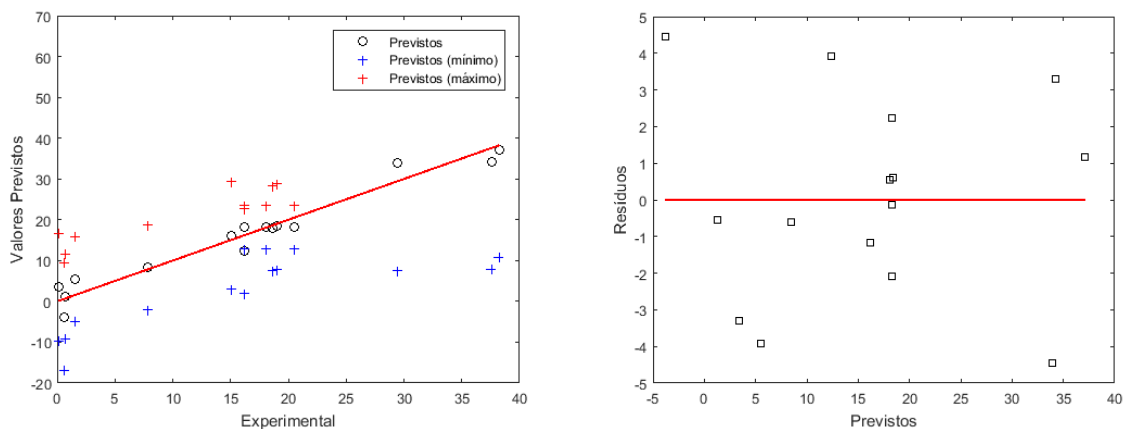


FIGURA 32. a) Rendimento experimental vs Rendimento previsto; b) Resíduos vs Rendimento previsto

A figura 32.a mostra os valores experimentais em função das respostas previstas pelo modelo. É possível verificar que há uma boa concordância entre as respostas experimentais e aquelas previstas pelo modelo da equação 15. Essa observação confirma o bom ajuste do modelo descrito na tabela 15. A figura 32.b mostra o comportamento dos resíduos, ou seja, a diferença entre os valores experimentais e os previstos. Nota-se nessa comparação entre a resposta prevista e os resíduos, que os mesmos se comportam de forma aleatória sem nenhum padrão,

apresentam nesse caso boa homocedasticidade^[75] (variância do erro é constante) e a relação entre as variáveis é predominantemente linear.

TABELA 15. Análise de variância para o modelo *Box-Behnken*

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (NGL)	Média quadrática (MQ)	F _{Cal.} (95%)	F _{Tab.} (95%)
Regressão (R)	2073,90	9	230,4336	10,9087	4,77
Resíduos (r)	105,6189	5	21,1238		
F. de ajuste (Faj)	96,2469	3	32,0823	6,8466	19,16
Erro Puro (EP)	9,3718	2	4,6859		
Total	2179,52	14			
% de Variação explicada (R²): 95,15					
% máxima de variação explicável (R²_{max}): 99,57 %					

O teste F pode ser usado para verificar a significância da regressão, visto que o F calculado é maior que o tabelado indica boa regressão e, conseqüentemente que o modelo matemático representa satisfatoriamente o experimento^[76]. Desta forma foi obtido $F_{\text{Cal.}} = 10,9087 > F_{9,5} = 4,77$, concluindo que o modelo está significativamente correto. A distribuição do resíduo foi efetuada para a comprovação da significância estatística do modelo, para isso foi verificada a falta de ajuste e o erro puro. Neste caso, um F calculado menor que o F tabelado indica ausência de falta de ajuste do modelo matemático desenvolvido^[76]. Sendo assim, foi obtido um $F_{\text{Cal.}} = 6,8466 < F_{3,2} = 19,16$ concluindo que o modelo não possui falta de ajuste. Portanto, o modelo desenvolvido está bem ajustado para um nível de confiança de 95%.

Após garantir a adequação do modelo, foram plotados os gráficos de superfície (3D) e de contorno (2D), referente as combinações dos parâmetros: tempo x temperatura nos 3 níveis (-1, 0, 1) de dosagem de etileno glicol em relação ao PET (EG:PET), demonstrando o comportamento da variação dois fatores com uma variável fixa (constante) para a resposta rendimento, visando contribuir na ilustração das melhores condições experimentais para o rendimento. A maior resposta é determinada encontrando-se o ponto de valor máximo dentro do domínio delimitado pelos níveis de cada fator. Como demonstram as figuras 33 a 35, avalia-se que o aumento do rendimento é favorecido por aumento conjunto das 3 variáveis até o nível máximo, entretanto a figura 33, mostra uma tendência diferente, demonstrando nesse caso, que a resposta boa (aproximadamente 20%) em quantidades de etileno glicol

de -1 (2:1) é alcançada com o tempo em -1 (60 min), na máxima temperatura (190 °C).

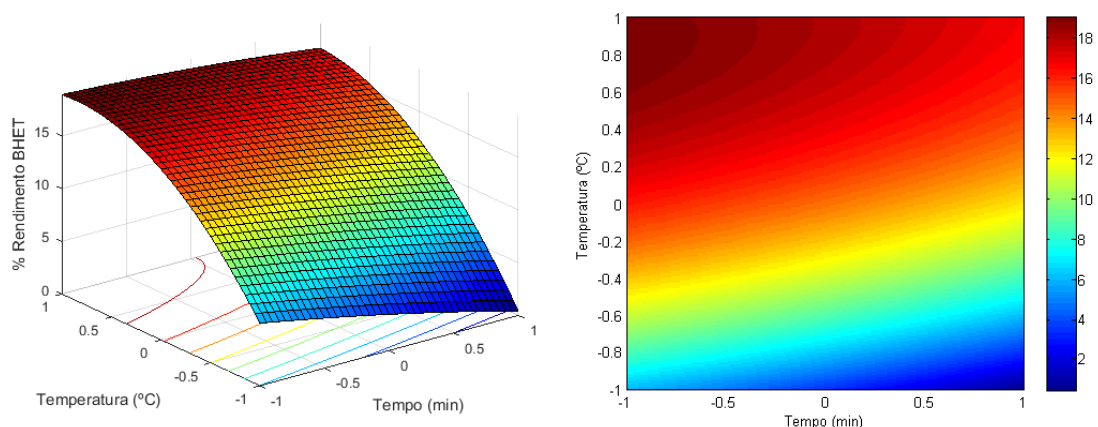


FIGURA 33. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 2:1

A partir das figuras 34 e 35, percebe-se que o comportamento muda quando, se tem aumento de solvente, melhores rendimentos são obtidos com o aumento do tempo de 0 (90 min) a +1 (120 min), na temperatura máxima (190 °C). Outro ponto a ser destacado é que o excesso de solvente favorece a obtenção da fase líquida (fase C) por filtração, reduzindo perdas no rendimento. Nas melhores condições demonstradas pela figura 35, em proporção +1 de etilenoglicol (10:1), alcança-se o rendimento crítico (ponto de máximo nessas condições) de aproximadamente 50%.

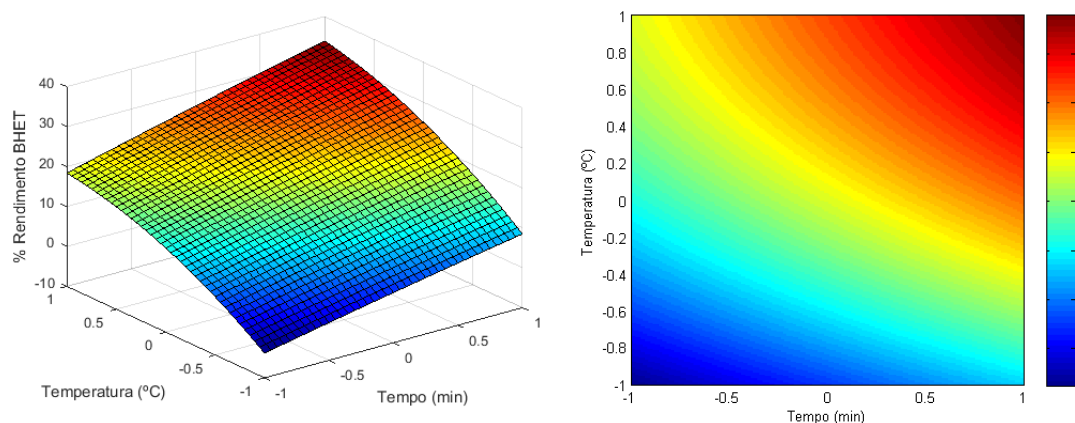


FIGURA 34. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 6:1

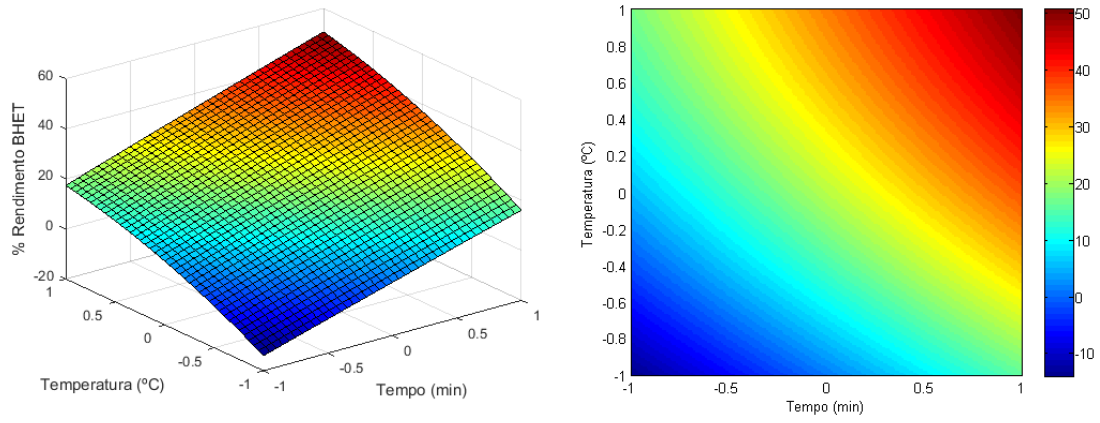


FIGURA 35. a) superfície de resposta e b) curva de contorno para os rendimentos (%) obtidos entre tempo e temperatura com dosagem EG:PET fixo em 10:1

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores foram preparados corretamente, e tiveram suas estruturas comprovada pelos espectros de massas demonstrados nas figuras 13 e 14, apresentando uma relação m/z de 170,83 referente ao ânion $ZnCl_3^-$ e 159,84 m/z para o ânion $MnCl_3^-$. O processo reacional com o $[Bmin]ZnCl_3^-$ apresentou a energia de ativação aparente de 32,49 kJ/mol, valor bem menor que os já relatados na literatura, e 58,09 kJ/mol para o $[Bmin]MnCl_3^-$. O Catalisador de Zn^{2+} se mostrou mais eficiente, e isso se justificou com as ampliações de MEV (figuras 19 e 20) com a intensificação de fissuras até as maiores temperaturas, mostrando aspecto de maior degradação ao PET residual.

Os termogramas apresentaram grande semelhança entre as frações de monômeros e oligômeros, com seus valores de pontos de fusão 113,34 °C e 110,38 °C respectivamente, porém os valores de entalpias mostram diferenças entre as frações 134,6 J/g para os monômeros e 90,14 J/g para os oligômeros. As primeiras perdas de massas também apresentaram valores próximos, entretanto a fração de monômeros apresentou um valor maior (26,24%) mostrando a degradação de um produto de menor peso molar contra 22,97% para os oligômeros.

Os espectros de infravermelho apresentados na figura 25, referentes aos produtos de glicólise, mostraram a presença dos grupos funcionais presentes na estrutura do monômero bis-2-hidróxietil tereftalato (BHET) e principalmente o grupo terminal hidroxila, que é característico do ataque nucleofílico do etilenoglicol na estrutura do PET, fato que confirmou a despolimerização. As possíveis dificuldades na etapa de separação das frações foram minimizadas aumentando a pureza dos cristais formados, concluindo dessa forma, que a síntese dos monômeros bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) foi realizada de forma satisfatória conforme as análises de 1H -RMN, ^{13}C -RMN e ESI(+)-MS que elucidaram adequadamente a estrutura química.

As análises de raios-X demonstraram grande quantidade de picos intensos e comprovaram cristalinidade de 92,17% para o monômero (BHET) e 67,21% para o polímero (PET) utilizado apenas com fins comparativos diferenciando as características de um polímero semicristalino e seus monômeros com alta cristalinidade.

A escolha dos fatores e níveis reacionais aplicados na modelagem Box-Behnken foi auxiliada por artigos na área de otimização de experimentos, mesmo que em maioria abordando métodos univariados e pouco aplicados atualmente tiveram papel importante nessa etapa, isso pode ser comprovado pelo gráfico dos coeficientes (figura 31), mostrando relevância considerável para os efeitos no rendimento percentual dos monômeros BHET como resposta. A tabela de ANOVA apresentou valores significativos de R^2 (95,15%), teste F para a regressão (10,91) maior que o tabelado, e para os resíduos (6,85) menor que o tabelado apresentando boa adequação ao modelo quadrático. As interações significativas foram: temperatura (2), tempo (1), tempo com dosagem EG:PET (1 e 3) e dosagem de EG:PET (3). Os gráficos de superfície de resposta gerados demonstram uma boa região onde são alcançados rendimentos superiores a 50% de rendimento nas condições estabelecidas com o aumento das 3 variáveis em conjunto, podendo ser aplicado para futuras reações de despolimerização, visto que o monômero não é o único interesse do processo e sim a degradação do material de partida em novos compostos químicos de aplicação em produção de resina e derivados.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudo de resinas PET, cujas aplicações se estendem na supressão de pó de minério em vagões, adesivos, revestimentos, etc.
- Estudo de ambiente químico para despolimerização sucessiva do processo a partir da fração de oligômeros, visando a maximização do rendimento em monômeros e aplicação na produção de PET virgem.
- Teste com novos catalisadores e comparações das frequências de turnover (TOF).
- Estudo computacional para identificação de mecanismos reacionais e obtenção e comparação de dados físico-químicos do processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WHINFIELD, J. R.; DICKSON, J. T. British Patent 578079, 1946.
2. KANNAN, G.; GRIESHABER, S. E.; ZHAO, W. Thermoplastic Polyesters. In: OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of Thermoplastics**. 2ª. ed. New York: CRC Press, v. 41 de Plastics Engineering, 2016. Cap. 9, p. 320-324.
3. MACDONALD, W. A. New advances in poly (ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polym Int.**, v. 51, p. 923, 2002.
4. 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**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.
5. ABIPLAST. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: Setembro 2008.
6. BARTOLOME, L. et al. Recent Development in the Chemical Recycling of PET. In: ACHILIAS, D. S. **Material Recycling - Trends and Perspectives**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. Cap. 2, p. 65-84.
7. WANG, Q. et al. 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, 2012. p. 2559–2566.
8. KATHALEWAR, M. et al. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, 2013. p. 147-156.
9. WIEBECK, H.; PIVA, A. M. **Reciclagem mecanica do PVC**. São Paulo: Instituto do PVC, 1999.
10. EHRIG, R. J. **Plastics recycling: products and processes**. New York: Hanssen Publishers, 1992.
11. PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, n. 4, p. 1373–1383, 1997.
12. MANCINI, S. D.; ZANIN, M. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia**. 2ª. ed. São Carlos: edUFSCar, 2015. p. 107-117 p.

13. MACKEY, G. Technology, A Review of Advanced Recycling. In: RADER, C. P., et al. **Plastics, Rubber, and Paper Recycling: a pragmatic approach**. Washington: ACS Symposium Series, v. 609, 1995. Cap. 14, p. 161-169.
14. WESTON, P. Pesquisa enfoca o uso de plástico reciclado como combustível. **Plásticos em Revista**, São Paulo, v. 37, n. 447, p. 25, Fevereiro 2010.
15. PEARSON, S. J. E. A. Spouted bed reactor for the advanced thermal recycling of mixed plastic wastes. In: RADER, C. P., et al. **Plastics, Rubber, and Paper Recycling: a pragmatic approach**. Washington: ACS Symposium Series, v. 609, 1995. Cap. 16, p. 183-193.
16. SINHA, V.; PATEL, M. R.; PATEL, J. V. Pet waste management by chemical recycling: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, 2010. p. 8–25.
17. PARK, S. H.; KIM, S. H. Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. **Fashion and Textiles**, v. 1, n. 1, p. 1-17, Dezembro 2014.
18. SCHEIRS, J. Recycling of PET. In: _____ **Polymer recycling: science, technology and applications**. Wiley Series in Polymer Science. Chichester: Willey, 1998.
19. DATYE, K. V.; RAJE, H. M.; SHARMA, N. D. Poly(ethylene terephthalate) waste and its utilisation: A review. **Resources and Conservation**, v. 11, n. 2, p. 117-141, November 1984.
20. PUSZTASZERI, S. F. US Patent 4,355,175, 1982.
21. BROWN, G. E. J.; O'BRIEN, R. C. US Patent 3,952,053, 1976.
22. SHARMA, N. D.; VAIDYA, A. A.; SHARMA, P. Ind Patent 163,385; CA 112:76613d, 1985.
23. MICHALSKI, A. Ekoplast 2:52 (in Polish), 1993.
24. MANDOKI, J. W. US Patent 4,605,762, 1986.
25. ROSEN, B. J. US Patent 5,095,145; CA 116:195064t, 1991.
26. ROYALL, D. J.; HARVIE, J. L. Eur Patent 550,979; CA 120:9127a, 1993.
27. CAMPANELLI, J. R.; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) melts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, n. 11, p. 1731–1740, Dezembro 1994.

28. OVERTON, J. R.; HAYNES, S. K. Determination of the crystalline fold period in poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, v. 43, n. 1, p. 9-17, 1973.
29. AWODI, Y. et al. The aminolysis of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 7, p. 2503-2512, Maio 1987.
30. POPPOLA, A. V. Polyester formation: Aminolytic degradation and proposed mechanisms of the reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 1677–1683, September 1988.
31. COLLINS, M. J.; ZHERONIAN, S. H.; MARSHALL, M. L. Analysis of the Molecular Weight Distributions of Aminolyzed Poly(Ethylene Terephthalate) by Using Gel Permeation Chromatography. **J. Macromol. Sci. A.**, v. 28, n. 8, p. 775-792, Janeiro 1991.
32. HOLMES, S. A. Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate) in Aqueous Amine and Amine Vapor . **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 2, p. 255-260, Julho 1996.
33. MANGOVSKA, B.; BOGEVA-GACEVA, G.; POHLERS, A. Structure and basic properties of aminated PET. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 4, p. 605–612, 1996.
34. MARATHE, M. N.; DABHOLKAR, D. A.; JAIN, M. K. GB Patent 2,041,916, 1980.
35. MICHEL, R. E. Eur Patent 484,963, 1992.
36. SOCRATE, C.; VOSA, R. Eur Patent 662,466; Chem Abstr 123:257959u, 1995.
37. WANG, H. et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. **European Polymer Journal**, v. 45, 2009. p. 1535–1544.
38. TROEV, K. et al. A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, 2003. p. 1148-1152.
39. YUE, Q. F. et al. Metal-Containing Ionic Liquids: Highly Effective Catalysts for Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). **Advances in Materials Science and Engineering**, 2014. p. 1-6.
40. ASTM D4274–16. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. **Annual Book of ASTM Standards**, 2016.

41. BALIGA, S.; WONG, W. T. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles, v. 27, p. 2071-2082, Maio 1989.
42. PINGALE, N. D.; PALEKAR, V. S.; SHUKLA, S. R. Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 249–254, 2010.
43. XI, G.; LU, M.; SUN, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 117-120, 2005.
44. SHUKLA, S. R.; KULKARNI, K. S. Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 8, p. 1765–1770, Agosto 2002.
45. SHUKLA, S. R.; PALEKAR, V.; PINGALE, N. Zeolite catalyzed glycolysis of poly(ethylene terephthalate) bottle waste. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 1, p. 501-506, Outubro 2008.
46. IMRAN, M. et al. Metal-Oxide-Doped Silica Nanoparticles for the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 1, p. 824–828, 2011.
47. YUE, Q. F. et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 399-403, Abril 2011.
48. KAO, C. Y.; CHENG, W. H.; WAN, B. Z. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 292, n. 1-2, p. 95-104, Maio 1997.
49. HANDY, S. T. **Application of ionic liquids in science and technology**. 1. ed. Rijeka, Croatia: In Tech, 2011.
50. WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 2071–2084, 1999.
51. GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 206–237, 2008.
52. ZHOU, H.-C. et al. Preparation of Lewis acid ionic liquids for one-pot synthesis of benzofuranol from pyrocatechol and 3-chloro-2-methylpropene. **Chemical Papers**, v. 69, n. 10, p. 1361-1366, 2015.

53. MACFARLANE, D. R. et al. Lewis base ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 18, p. 1905–1917, 2006.
54. ZHAO, D. et al. Ionic liquids: applications in catalysis. **Catalysis Today**, v. 74, n. 1-2, p. 157-189, Maio 2002.
55. LIU, F. et al. Hydrolysis Reaction of Poly(ethylene terephthalate) Using Ionic Liquids as Solvent and Catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, 2009. p. 3561–3565.
56. ASTM D4603–03. Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer. **Annual Book of ASTM Standards**, 2011.
57. YANG, Y.-L.; KOU, Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe. **Chemical Communications**, v. 2, p. 226-227, 2004.
58. YUE, Q. F. et al. The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste: Lewis Acidic Ionic Liquids as High Efficient Catalysts. **Polymers**, v. 5, 2013. 1258-1271.
59. AL-SABAGH, A. M. et al. Cu and Zn acetate containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, 2014. p. 364-377.
60. LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory**, v. 42, n. 1-2, p. 3-40, 1998.
61. NOVAES, C. G. et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual Química**, v. 9 , n. 3, Abril 2017.
62. FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007.
63. MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8^a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.
64. HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3-4, p. 141-151, 2006.
65. MASSART, D. L. et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1997.

66. LIU, Q.; LI, R.; FANG, T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 535-541, Junho 2015.
67. WANG, C. et al. Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, 139, 15 Dezembro 2016. 866-772.
68. BELTRÁN, D. S. et al. Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties. **Polymer Testing**, 68, Julho 2018. 87-94.
69. CHEN, F. et al. Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) Fiber Glycolysis in Ethylene Glycol. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 6, p. 1213-1219, 2015.
70. AL-SABAGH, A. M. et al. Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by the Lewis Base Ionic Liquid [Bmim][OAc], v. 53, n. 48, p. 18443–18451, 2014.
71. CHEN, J.-W.; CHEN, L.-W.; CHENG, W.-H. Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst. **Polymer International**, v. 48, n. 9, p. 885-888, 1999.
72. ERNÖ, P.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure Determination of Organic Compounds - Tables of Spectral Data**. 4^a. ed. Berlin: Springer, 2009.
73. BREITMAIER, E.; VOELTER, W. **Carbon 13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry**. 3^a. ed. New York: VCH, 1990.
74. CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
75. PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento Fatorial em Química: maximizando a obtenção de resultados**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2015.
76. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. E.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. 4th. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

7. ANEXO

Script para a etapa de otimização em Ambiente MATLAB®

```

%% OPTIMIZATION BOX-BEHNKEN DESIGN 3^3+2^3 = 15 Exp. %%

clear all;clc;

%% Yield (%) %%
X=xlsread('petoti.xls','modelo2','O2:X16');%INPUT
Y=xlsread('petoti.xls','modelo2','M2:M16');%INPUT
b=(inv(X'*X))*(X'*Y); %Coefficients
Ypred=X*b; %Predicted Yield
Ymean=mean(Y);

% Degrees of Freedom
p=10;
n=15;
m=13;

%Square Sum of Regression
SSR=sum((Ypred-Ymean).^2)

%Square Sum of residues
SSr=sum((Ypred-Y).^2)

%Mean square of Regression df=(p-1)
MSR=SSR/(p-1)

%Mean square of Residues ngl=(n-p)
MSr=SSr/(n-p)

%F-teste for the exemple F(9,5)=4,77 to 95% of confidence
F=MSR/MSr %Calculated F is greater than F tabulated, optimized model meets the
requirements.

%Ymid are the values of Y replacing the values centered by the mean of
% your values

Ymid=xlsread('petoti.xls','modelo2','CO2:CO16');%INPUT

%Lack of Fit
SSLoF=sum((Ypred-Ymid).^2)

%Pure Error
SSPE=sum((Y-Ymid).^2)

%Mean Square Lack of Fit ngl=(m-p)
MSLoF=SSLoF/(m-p)

%Mean square Pure Error ngl=(n-m)
MSPE=SSPE/(n-m)

%F-test F(3,2)=19,16 tabulated for 95% of confidence.
F2=MSLoF/MSPE % F is less than the table, the model residue presents neither a pure
error nor a lack of fit

%Square sum total
%SST=sum((Y-Ymean).^2)=SSR+SSr
SST=SSR+SSr

```



```

%R2 (%) variation explained (varEX)
R2=SSR/SST

% R2 = 0.9515
% R2 value it's good

% R2max(%) maximum variation explained (mvarEX)
R2max=[(SST-SSPE)/SST]

%Standard Deviation for each parameters
V=diag(sqrt(inv(X'*X)*MSPE));

%t-student test
%DF of MSPE - in case (n-m)=15-13=2 -> t(2)95%=4.303
%t=4.303;

student95=[12.7060;4.3030;3.1820;2.7760;2.5710;2.4470;2.3650;2.3060;2.2620;2.2280;2.2010;2.1790;2.1600;2.1450;2.1310;2.1200;2.1100;2.1010;2.0930;2.0860;2.0800;2.0740;2.0690;2.0640;2.0600;2.0560;2.0520;2.0480;2.0450;2.0420];

t=student95(n-m)

%Uncertainties for each parameter
inc=V*t

% Parameters with uncertain in the equation can be showed:
% 18.2611 ± 5.3778
% 6.9427 ± 3.2932
% 11.9034 ± 3.2932
% 3.5147 ± 3.2932
% -0.2541 ± 4.8475
% -3.7840 ± 4.8475
% -0.2259 ± 4.8475
% 0.8096 ± 4.6573
% 8.8840 ± 4.6573
% 4.6023 ± 4.6573

%Significance of Regression Coefficient + or -
%If it does not go through zero it is significant
sig=[b-inc b+inc]

%sig =
% 12.8833 23.6389 SG % b0
% 3.6495 10.2360 SG % b1
% 8.6102 15.1966 SG % b2
% 0.2215 6.8080 SG % b3
% -5.1017 4.5934 % b11
% -8.6315 1.0635 % b22
% -5.0735 4.6216 % b33
% -3.8477 5.4670 % b12
% 4.2267 13.5414 SG % b13
% -0.0551 9.2596 % b23

%Only significant are the parameters
%b0, b1, b2, b3 e b13

%% Building graph
% parameter generation (b0, bi, bii, bij "p/j≠1")
b0=b(1); b1=b(2);b2=b(3);b3=b(4);b11=b(5);b22=b(6);b33=b(7);
b12=b(8); b13=b(9);b23=b(10);

%% Time X Temperature
% EG:PET = 2:1 (x3=-1)
x1=[-1.0:0.01:1.0];
x2=x1;
x3=-1;

```

```

[x1,x2]=meshgrid(x1,x2);
z=b0+b1.*x1+b2.*x2+b3.*x3+b11.*x1.^2+b22.*x2.^2+b33.*x3.^2+b12.*x1.*x2+b13.*x1.*x3+
b23.*x2.*x3;

figure (1)
graph=surfc(x1,x2,z);
colormap(jet);
set(graph,'LineStyle','none')
%grid off
hold on
title('Time x Temperature - EG:PET (-1)')
xlabel('Time (min)');
ylabel('Temperature (°C)');
zlabel('% BHET Yield');

% EG:PET = 6:1 (x3=0)
x1=[-1.0:0.01:1.0];
x2=x1;
x3=0;

[x1,x2]=meshgrid(x1,x2);
z=b0+b1.*x1+b2.*x2+b3.*x3+b11.*x1.^2+b22.*x2.^2+b33.*x3.^2+b12.*x1.*x2+b13.*x1.*x3+
b23.*x2.*x3;

figure (2)
graph=surf(x1,x2,z);
colormap(jet);
set(graph,'linestyle','none')
%grid off
hold on
title('Time x Temperature - EG:PET = (0)')
xlabel('Time (min)');
ylabel('Temperature (°C)');
zlabel('% BHET Yield');

% EG:PET = 10:1 (x3=1)
x1=[-1.0:0.01:1.0];
x2=x1;
x3=1;

[x1,x2]=meshgrid(x1,x2);
z=b0+b1.*x1+b2.*x2+b3.*x3+b11.*x1.^2+b22.*x2.^2+b33.*x3.^2+b12.*x1.*x2+b13.*x1.*x3+
b23.*x2.*x3;

figure (3)
graph=surf(x1,x2,z);
colormap(jet);
set(graph,'linestyle','none')
%grid off
hold on
title('Time x Temperature - EG:PET = (+1)')
xlabel('Time (min)');
ylabel('Temperature (°C)');
zlabel('% BHET Yield');

%%
% ANOVA table and other graphics

% Inputs:
% X = matrix with the coefficients to be calculated
% Y = model response (must be a column vector)
% SSPE = Sum of Squares of Pure Error (from the experiments replicates)
% DF = Degree of freedom of SSPE

```

```

clear all;clc;

X=xlsread('petoti.xls','modelo2','O2:X16');% INPUT
Y=xlsread('petoti.xls','modelo2','M2:M16');% INPUT
SSPE=9.3718
DF=2

[m,n]=size(X);
clf;
Coef=(inv(X'*X))*(X'*Y);
Var_calc=diag(inv(X'*X));
Pred = X*Coef;
errors = Y-Pred;

% Sum of Squares - Part 1
ANOVA(1,1)= sum((Pred-(ones(m,1)*mean(Y))).^2); % SSReg
ANOVA(2,1)= sum((errors).^2); % SSres
ANOVA(3,1)= ANOVA(1,1)+ANOVA(2,1); % SSTot
ANOVA(4,1)= SSPE; % SSPE
ANOVA(5,1)= ANOVA(2,1)-SSPE; % SSLoF
ANOVA(6,1)= ANOVA(1,1)/ANOVA(3,1); %R^2
ANOVA(7,1)= (ANOVA(3,1)-SSPE)/ANOVA(3,1); %R^2max
ANOVA(6,2)= ANOVA(6,1)^0.5; %R
ANOVA(7,2)= ANOVA(7,1)^0.5; %R max

% Sum of Squares - Part 2
ANOVA(1,2)=n-1; %D.F. for SSReg
ANOVA(2,2)=m-n; %D.F. for SSres
ANOVA(3,2)=m-1; %D.F. for SSTot
ANOVA(4,2)=DF; %D.F. for SSPE
ANOVA(5,2)=(m-n)-DF; %D.F. for SSLoF

% Mean of Squares
ANOVA(1,3)= ANOVA(1,1)/(n-1); % MSReg
ANOVA(2,3)= ANOVA(2,1)/(m-n); % MSres
ANOVA(3,3)= ANOVA(3,1)/(m-1); % MSTot
ANOVA(4,3)= SSPE/DF; % MSPE
ANOVA(5,3)= ANOVA(5,1)/((m-n)-DF); %MSLoF

% F tests
ANOVA(1,4)= ANOVA(1,3)/ANOVA(2,3); % Ftest1
ANOVA(4,4)= ANOVA(5,3)/ANOVA(4,3); % Ftest2

% Coefficients and predicted values (lower and higher levels)
ANOVA

Variance=input('which variance do you want to use: MSr, ANOVA(2,3); MSPE, ANOVA(4,3)
or MSLoF, ANOVA(5,3)?')
t=input('Type the correspondent t value')

Coef_e=((Var_calc.*Variance).^0.5)*t;

Coef_L1=Coef-Coef_e;
Coef_L2=Coef+Coef_e;

Pred_L1 = X*Coef_L1;
Pred_L2 = X*Coef_L2;

Coef(:,1)=Coef;
Coef(:,2)=Coef_L1;
Coef(:,3)=Coef_L2;
Coef(:,4)=Coef_e;

Pred(:,1)=Pred;
Pred(:,2)=Pred_L1;
Pred(:,3)=Pred_L2;

```

```

figure (4) % Coefficients
clf
plot(Coef(:,1),'ok')
hold on
plot(Coef_L1,'+b')
plot(Coef_L2,'+r')
linex=[1 n];
liney=[0 0];
line(linex,liney,'Linewidth',1.5, 'Color','r');
title('Regression Coefficients')
xlabel('Coefficients')
ylabel('Coeff values')
legend('Coefficients','Coefficients lower level','Coefficients higher level')

```

```

figure (5) % Predicted values
clf
plot(Y,Pred(:,1),'ok')
hold on
plot(Y,Pred_L1,'+b')
plot(Y,Pred_L2,'+r')
title('Experimental x Predicted')
xlabel('Experimental')
ylabel('Predicted')
legend('Predicted','Predicted lower level','Predicted higher level')
linex=[min(Y) max(Y)];
liney=linex;
line(linex, liney,'Linewidth',1.5, 'Color','r');

```

```

figure (6) %Residues
clf
plot(Pred(:,1),errors,'sk')
title('Predicted x Residues')
xlabel('Predicted')
ylabel('Residues')
linex=[min(Pred(:,1)) max(Pred(:,1))];
liney=[0 0];
line(linex,liney,'Linewidth',1.5, 'Color','r');

```