

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Ewerton Luiz Santos Pereira

**QUÍMICA CIRCULAR E O
REAPROVEITAMENTO DO PET: UM
ESTUDO DE CASO**

Santo André / SP

ABRIL – 2023

Ewerton Luiz Santos Pereira

Química Circular e o Reaproveitamento do PET: Um Estudo de Caso

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Bacharel em Química
Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Bueno Filho

RESUMO

Com o avanço da vida moderna, é essencial que sejam estudadas alternativas de reciclagem dos produtos jogados no lixo, uma vez que, quando descartados incorretamente ou sem destino definido, podem não somente poluir o meio ambiente, como também aumentar o volume dos aterros sanitários impactando diretamente a saúde pública. Nas últimas décadas, o que antes era visto apenas como resíduo passou a ter grande valor para a indústria com o aumento das pesquisas sobre economia circular e recuperação de materiais para uso de seus compostos em um novo produto. Nesse contexto, as embalagens de poli(etileno tereftalato) – PET pós-uso vem recebendo bastante foco da indústria dado o seu alto grau de reciclabilidade. Estudos voltados para a recuperação de seus constituintes têm sido realizados de modo a se aproveitar todo esse potencial não somente na produção de novas embalagens, como para aplicação em outros produtos com maior valor agregado. A despolimerização tem se mostrado uma técnica útil para a recuperação do principal componente do PET, o ácido tereftálico e demais subprodutos. Quando aliada ao uso de catalisadores quaternários de amônio, taxas maiores de 90% de rendimento da reação em condição de processo mais brandas, limpas e seguras que os processos mais comuns usados na indústria são observadas através de processos de reações em fluxo. Com esse rendimento, temos uma nova possibilidade de fonte de ácido tereftálico para ser usado, inclusive, em aplicações além das já conhecidas na indústria têxtil, como para a produção de fármacos com potencial biológico de inibição contra bactérias entre outros produtos cujo precursor é o ácido tereftálico. Assim, o presente estudo de caso visa cobrir os seguintes aspectos do tema: (i) Avaliar a viabilidade da despolimerização do PET pós consumo para a recuperação do ácido tereftálico, utilizando alguns catalisadores quaternários de amônio e fosfônio; (ii) Verificar na literatura uma possível aplicação farmacológica para o ácido tereftálico recuperado; (iii) Avaliar o uso de reações em fluxo para a produção do fármaco, visando um processo em condições brandas e mais seguro.

Palavras-chave: Despolimerização; PET; Ácido Tereftálico; Economia Circular; Fármacos.

ABSTRACT

With the advancement of modern life, it is essential that alternatives for recycling products thrown in the trash be studied, since, when discarded incorrectly or without a defined destination, they can not only pollute the environment, but also increase the volume of sanitary waste, impacting directly to public health. In recent decades, what was previously seen only as waste has become of great value to the industry with the increase in research on circular economy and recovery of materials for the use of its compounds in a new product. In this context, post-use poly(ethylene terephthalate) – PET packaging has been receiving a lot of attention from the industry given its high degree of recyclability. Studies aimed at the recovery of its constituents have been carried out in order to take advantage of all this potential not only in the production of new packaging, but also for application in other products with greater added value. Depolymerization has been shown to be a useful technique for recovering the main component of PET, terephthalic acid and other by-products. When combined with the use of quaternary ammonium catalysts, reaction rates greater than 90% in process conditions that are milder, cleaner and safer than the most common processes used in industry are observed through flow reaction processes. With this yield, we have a new possibility of a source of terephthalic acid to be used, including in applications beyond those already known in the textile industry, such as for the production of drugs with biological inhibition potential against bacteria, among other products whose precursor is acid terephthalic. Thus, the present case study aims to cover the following aspects of the subject: (i) Evaluate the viability of post-consumer PET depolymerization for the recovery of terephthalic acid, using some quaternary ammonium and phosphonium catalysts; (ii) Check in the literature a possible pharmacological application for recovered terephthalic acid; (iii) Evaluate the use of flow reactions for the production of the drug, aiming at a process under mild and safer conditions.

Keywords: Depolymerization; PET; Terephthalic Acid; Circular Economy; Drugs.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 6 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1 Despolimerização do PET – Recuperação do ácido tereftálico | 9 |
| 2.2 Despolimerização do PET – Um novo destino para o ácido tereftálico | 17 |
| 2.3 Caminhos sintéticos alternativos à síntese do tereftalato de bis(2-oxo-2-(fenilamina)) de etila | 20 |
| 2.4 Ácido Tereftálico: Mais aplicações! | 25 |
| 3. CONCLUSÃO | 28 |
| 4. REFERÊNCIAS | 29 |
| 5. APÊNDICE | 32 |

1. INTRODUÇÃO

Ainda que seja um assunto recorrente na literatura, a reciclagem de resíduos, principalmente os de plásticos, continua sendo um tema importante para as sociedades contemporâneas. Isso porque, em geral, esses materiais levam muito tempo para se degradarem no meio ambiente, e, quando queimados, ainda podem produzir gases tóxicos e nocivos [1-2].

A reciclagem de resíduos plásticos apresenta benefícios porque ajuda diretamente na redução do volume desse tipo de material em aterros sanitários, implicando ainda em uma gestão técnica, ambiental e de cunho social mais racional dos recursos utilizados na Terra [1-5].

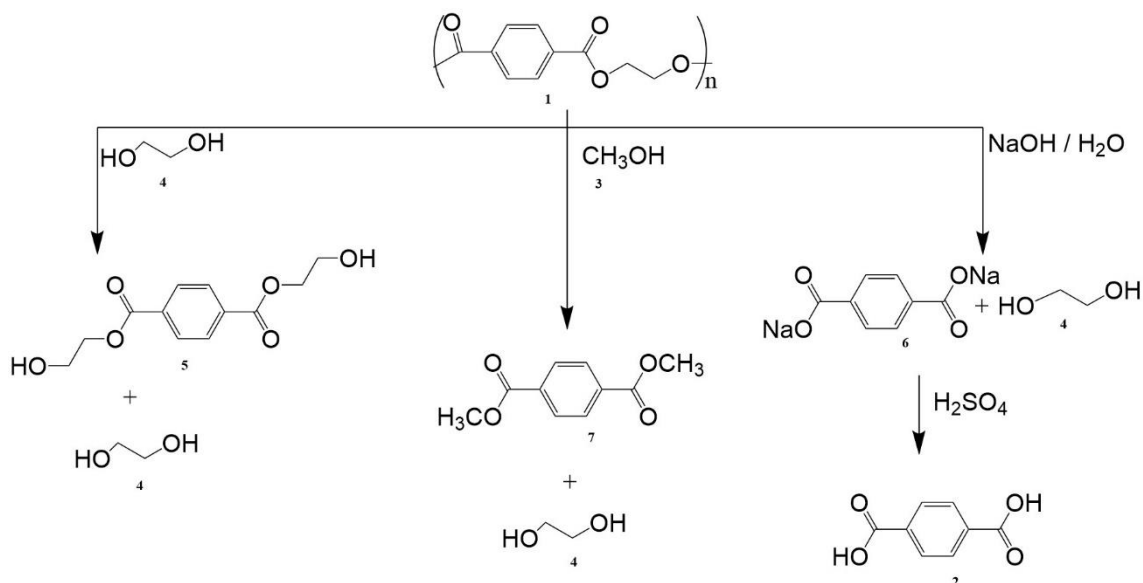
De todos os produtos plásticos consumidos, os destinados às embalagens são os que apresentam um volume significativo de descarte rápido. Tendo sido introduzidas no Brasil em 1988, as garrafas de poli(etileno tereftalato) ou também conhecidas como PET representam uma boa parcela desse total, considerando a curva de produção nacional crescente desde o seu lançamento no país. No ano de 2019, o consumo interno deste produto foi de 596 mil toneladas no ano de resina virgem e de 311 mil toneladas no ano de material reciclado (o que representa 55% do total de embalagens de PET descartadas no Brasil) [1;4-10].

Esses dados mostram que o PET é o termoplástico mais reciclado no Brasil principalmente porque é 100% reciclável e não possui derivados tóxicos. No cenário mundial, os Estados Unidos e Canadá foram os precursores na reciclagem do PET; porém, hoje o Brasil ocupa a segunda posição no ranking de reciclagem do PET, perdendo apenas para o Japão [2;5;10-11].

Um dos principais movimentos de reciclagem da PET é a economia circular, a qual agrega valor por meio da reintegração de seus derivativos/constituintes a um novo ciclo de produção. Nesse contexto, a forma mais comum de reciclagem industrial de PET é aquela na qual as PETs pós-consumo são limpas, moídas em flocos, despolimerizadas, purificadas e repolimerizadas para formar novas garrafas recicladas [1;3].

Portanto, a decomposição química do PET se baseia na reversibilidade da sua reação de polimerização, podendo ser feita através de hidrólise, glicólise e metanólise. As reações para cada uma dessas reações são apresentadas pela figura 1 [2;5;9;12].

Figura 1. Decomposição química do PET. a) reação do PET com glicóis; b) metanólise; c) hidrólise básica do PET [12].



Existem diversas outras reações de despolimerização do PET(1) como a aminólise, reações fotocatalisadas, nitrações, esterificações ácidas, etc [12].

Dessas, a reação mais utilizada por diferentes fabricantes mundiais como a Hoechst, Eastman e duPont é a metanólise. Ou seja, após moído, o floco de PET é tratado com metanol - recuperado na etapa final, sob pressão em um meio catalítico para formar o dimetiltereftalato de metila – DMT (7) e etilenoglicol – EG (4). Essa mistura é aquecida em temperaturas variando de 160 – 240 °C e pressão de 2 – 7 MPa, para o qual apresenta taxas de recuperação do monômero de até 99% em menos de 1h, conforme a literatura [3].

Outro método bastante empregado é a glicólise, a qual implica a reação dos flocos de PET com etilenoglicol em ebulição, na presença de um catalisador tal como acetato de cálcio (ou de sódio, cobalto ou manganês). Nesse caso, a temperatura pode variar de 180 – 250 °C em uma faixa de pressão de 0,1 – 0,6 MPa, conforme reportado na literatura. Temos como produtos os monômeros originais, além do EG e do Tereftalato de bis(hidroxi)etila – BHET (5) [3].

Assim, a reciclagem química tem se tornado uma excelente alternativa para a reciclagem do PET. Isso porque, nessa via de produção, podemos considerar a reação de despolimerização e os produtos dela obtidos, como

produtos “verdes”, além, claro, de fomentar a economia circular e a pressão para a diminuição de produtos derivados de petróleo [2;5;11].

Contudo, apesar da obtenção do ácido tereftálico e de seus derivados ser possível a partir das transformações apresentadas na figura 1, é digno de nota o fato de serem processos que se utilizam de sistemas pressurizados e em alta temperatura.

De fato, diversos trabalhos de pesquisa sobre a despolimerização do PET apontam rendimentos altos da reação apenas quando são aplicadas condições críticas como: uso de soluções concentradas; uso de altas temperaturas; altas pressões; elevada velocidade de agitação. Há várias tentativas de se recuperar o ácido tereftálico do PET sob condições de temperatura e pressão mais baixas, porém acabam resultando em tempos de reação maiores. Poucos são os trabalhos que utilizam catalisadores para aumentar o rendimento dessa reação [2].

Assim, este trabalho de conclusão de curso visa avaliar, através de estudo de caso, a reação de despolimerização do PET pós-consumo para a recuperação do ácido tereftálico, por via catalítica com vistas a um processo reativo em fluxo contínuo que otimize o rendimento da reação de despolimerização tanto em tempo, quanto em temperatura e pressão, sendo além disso um método mais brando e mais limpo em relação aos métodos clássicos citados anteriormente. O trabalho ainda se propõe a levantar outras possibilidades de aplicação para o ácido tereftálico, além do que aquela já realizada pela indústria.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Despolimerização do PET – Recuperação do ácido tereftálico

A maior parte dos modelos econômicos praticados atualmente se baseiam unicamente em extrair insumos e usar esses recursos na fabricação de bens que serão consumidos e descartados. Esse modelo é chamado de Economia Linear, no qual se assume que os recursos naturais são abundantes (embora finitos), mas fáceis de se obterem, não havendo preocupação em se reutilizar os resíduos gerados nessa cadeia [13].

Visando atingir as metas estabelecidas para o desenvolvimento sustentável até 2050, a União Europeia, em 2015, adotou o conceito de Economia Circular (EC) como visão gerencial e estratégica, as quais implicam em alterações nas estruturas das cadeias produtivas no que diz respeito ao uso dos recursos de modo circular, formando uma nova cadeia de valor econômico e social. Em resumo, o que é considerado resíduo em uma operação pode ser utilizado como matéria-prima em outra operação/aplicação, poupando os recursos naturais e diminuindo o consumo de energia, sendo estabelecido como um sistema industrial restaurador/regenerativo por intenção, no qual o conceito de 'fim de vida' dá lugar a recuperação e reciclagem. A figura 2 apresenta um modelo resumido de economia circular [10;13-14].

Figura 2. Modelo básico pautado pela Economia Circular [14].



A reciclagem é o princípio básico da Economia Circular. Para isso é necessário que haja participação e incentivo de governos e empresas que reforcem as políticas de logística reversa (isto é, operações relacionadas com a reutilização de produtos e materiais visando agregar valor por meio da reintegração de seus componentes e constituintes ao ciclo produtivo) entre o consumidor final e as suas plantas fabris, de modo que seja sustentável a longo prazo e traga rentabilidade para o negócio. Também é necessário o uso conjunto de tecnologias cada vez mais inovativas que permitam acelerar a recuperação e tratamento dos produtos obtidos da reciclagem, para que o abastecimento da indústria se mantenha contínuo [1;10].

Em se tratando de resíduos provenientes de embalagens plásticas (um dos maiores volumes nos aterros e lixões), o PET leva, em média, até 400 anos para se decompor na natureza. Assim, qualquer que seja o meio usado para a reciclagem, reduziremos os impactos ao meio ambiente seja pelo descarte incorreto ou pelo aumento do volume de material nos aterros sanitários. Outro fator positivo é que os pellets oriundos do material reciclado são mais baratos e sustentáveis em comparação com o plástico virgem, pois promovem não somente a 'limpeza' do ambiente com sua remoção pela coleta seletiva, como também reduz indiretamente no gasto de energia de produção de um novo PET em até 90%, trazendo benefícios para a Economia Circular [3;5;10;15].

Existem diferentes estratégias que podemos utilizar quando o assunto é a reciclagem do PET. Podemos citar como as principais formas de reciclagem de plásticos: (i) reutilização do material em produtos com baixos requisitos de qualidade ou que não estejam em contato direto com alimentos; (ii) conversão química do resíduo plástico em produtos com diferentes características, que poderão ser usados na produção de novos materiais ou peças; (iii) despolimerização do resíduo plástico em seus componentes primários [5;15].

Das formas de reciclagem apresentadas, a despolimerização aplicada ao PET permite a recuperação dos seus principais compostos de partida como o ácido tereftálico e o etilenoglicol, além de outros componentes minoritários como ácidos maleico, tartárico, propileno glicol etc.; auxiliando, não somente nas questões de descarte, como também da preservação dos recursos existentes, uma vez que esses compostos recuperados poderão ser utilizados para a mesma ou outra aplicação, conforme desejado [9;15].

Ainda que apresente pontos positivos que justifiquem sua escolha, a despolimerização de resíduos plásticos em seus constituintes primários apresenta pontos que podem servir de objeção pela indústria, como o tempo de reação para obtenção de um rendimento que seja considerável para que seja feito um investimento em um processo industrial escalonado; o uso de pressão controlada e temperatura relativamente alta que acabam encarecendo o processo de recuperação dos constituintes do PET como um todo etc; mesmo que seja relativamente simples de se fazer e apresente tecnologia para sua realização [3;5;15].

Um estudo comparativo realizado por Magdy e colaboradores sobre as reações de despolimerização de resíduos de PET em seus materiais primários, em diferentes condições (com aquecimento), apresentou os resultados de rendimento das reações mostrados no gráfico de dependência do tempo na figura 3 (valores mássicos disponíveis na tabela 1, no Apêndice), obtidos por meio da reação de transesterificação do PET com etanol e por reação de hidrólise alcalina, considerando diversos catalisadores, conforme reação apresentada na figura 4 [15].

Figura 3. Dependência do tempo nas diferentes reações de despolimerização do PET. Obs.: TEAC – cloreto de tetraetilamônio [15; adaptada].

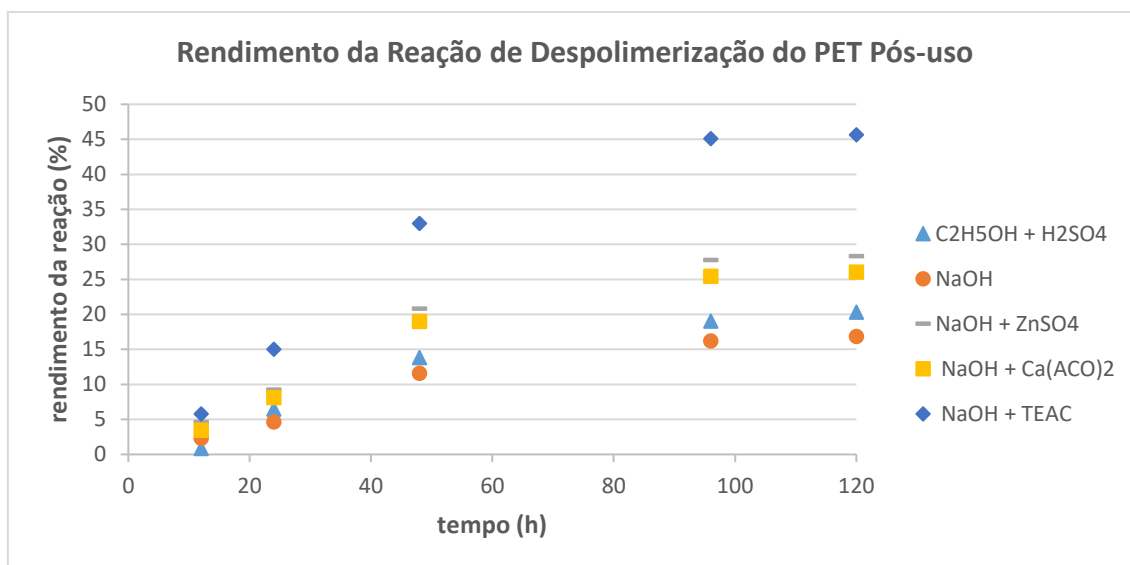
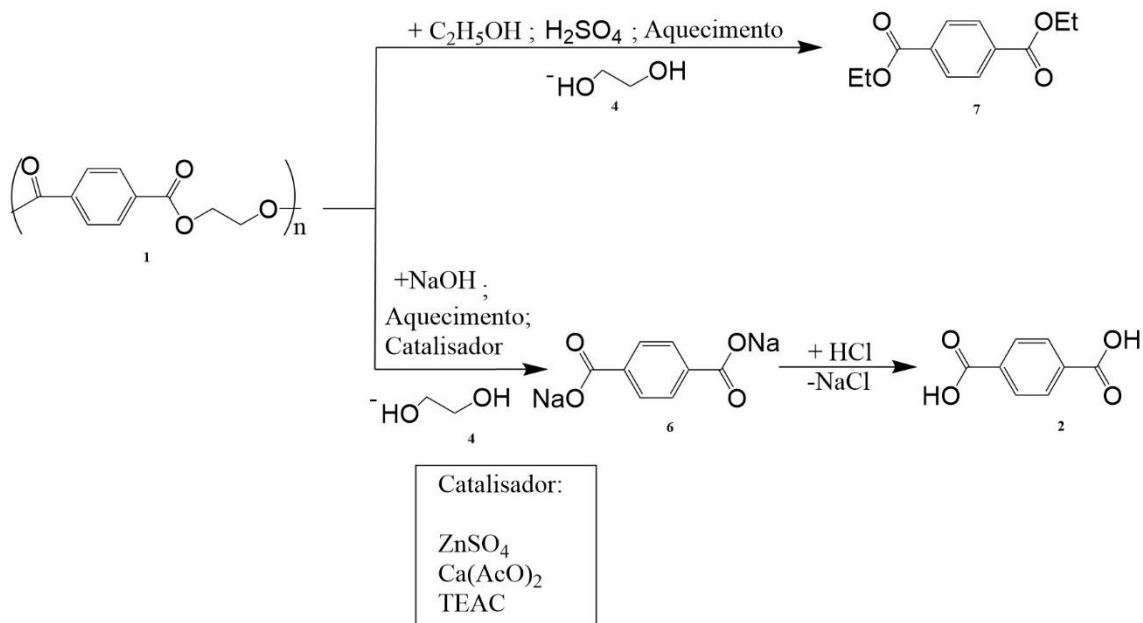


Figura 4. Reação de transesterificação do PET (1) em etanol formando o dietil-tereftalato (7) como principal produto obtido e reação de despolimerização alcalina do PET usando diferentes catalisadores, formando o intermediário tereftalato disódio (6) e o ácido tereftálico (2) [15; adaptada].



É importante destacar que, na hidrólise alcalina, a ausência de hidrogênios para estabilizar a carbonila pode ser compensada pelo uso de cloreto de tetraetilamônio (TEAC) para aumentar a nucleofilicidade dos íons OH^- , quando em condições de transferência de fase. Outro caminho tange o uso de espécies que possam atuar como ácidos de Lewis sobre o oxigênio carbonílico condicionando a carbonila à uma eletrofilicidade superior frente ao ataque do íon hidróxido.

Assim, fica bastante evidente pela análise da figura 3 que todas as condições avaliadas apresentaram um aumento gradual na taxa de despolimerização do PET ao longo do tempo. Mais ainda, é possível concluir que os melhores resultados são aqueles para os quais foram adicionados catalisadores à reação. Por exemplo, a reação de transesterificação com catálise ácida do PET em etanol, apesar do seu resultado, apresentou o pior rendimento visto que existe uma dificuldade natural do nucleófilo penetrar na matriz polimérica, principalmente, quando levamos em conta sua baixa hidrofiliabilidade [2].

Obviamente que esse tipo de reação, em processos industriais, é realizado sob o controle de parâmetros que visa acelerar esse tempo e,

principalmente, o rendimento, com o controle da temperatura e da pressão, como citado nos processos dos principais fabricantes de PET na Introdução.

A reação de hidrólise alcalina que utilizou o catalisador de transferência de fase foi a que apresentou melhores resultados comparados aos demais apresentados na figura 3, principalmente àquelas reações as quais foram utilizados sais inorgânicos, atingindo sua eficiência máxima após cerca de 96h. Essa expressiva diferença tem a ver com a facilidade de penetração do cloreto de tretaetilamônio na matriz polimérica do PET. É interessante dizer também que este catalisador quaternário de amônio é menos contaminante em relação às reações com os demais sais inorgânicos experimentados [2].

Assim, embora possamos eleger a reação de transferência de fase como a opção mais atrativa para a reciclagem do PET, temos que entender como esse tipo de reação acontece.

A catálise de transferência de fase (CTF) é uma técnica bastante utilizada em diversas áreas da Química, usada em transformações em que se fazem reagir dois ou mais reagentes (em duas ou mais fases) que normalmente não reagiriam em outras condições facilmente. Dessa maneira, um agente de transferência de fase é adicionado à reação para levar um dos reagentes a uma condição (fase) na qual possa reagir com o outro reagente de forma rápida, viabilizando a reação [16-17].

É importante que a espécie que foi transferida para um estado de maior reatividade alcance sua máxima atividade reacional. Assim, a ativação da espécie somada a sua transferência para um estado mais reativo permite a catálise de transferência de fase ocorrer com uma quantidade pequena do agente adicionado na reação [16-17].

Existe uma quantidade importante de variáveis de processo que podem afetar fortemente as reações envolvendo catálise de transferência de fase. Entre elas, podemos citar: tipo e a quantidade de catalisador; nível de agitação; quantidade de água presente na fase aquosa; temperatura do sistema; tipo de solvente entre outros [16-17].

Algumas dessas variáveis afetam mais uma etapa que a outra durante a reação. Por exemplo, a agitação é primordial para a etapa de transferência, porém de pouca importância para o aumento da taxa reacional na etapa de reação intrínseca. Por isso, a necessidade de entender todo o processo reacional

para que se possa projetar o sistema que melhor potencializa essas variáveis críticas nas etapas em que elas realmente são necessárias [16-17].

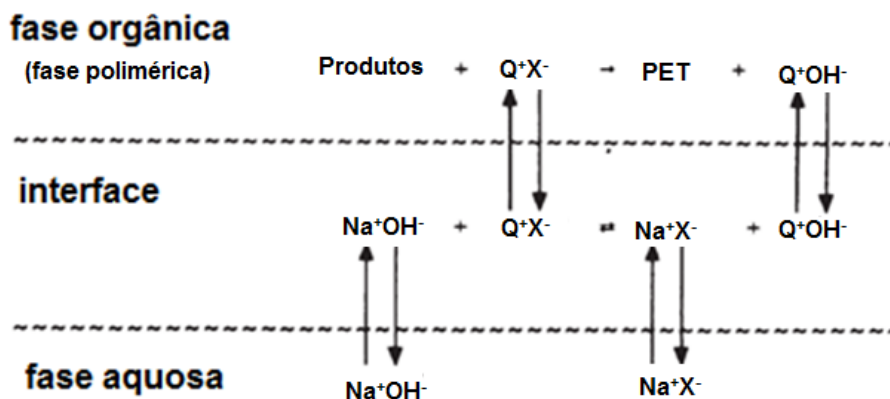
Sabendo que ambas as etapas de transferência e de reação intrínseca estão correlacionadas pela cinética e fluxo da reação, para uma melhor taxa reacional é necessário que elas apresentem uma taxa compatível para que nenhuma seja limitante em relação à outra [16-17].

Para que a reação em condições de CTF tenha êxito, o ânion não deve apenas ser transferido da fase aquosa para a fase orgânica, mas estar em uma forma altamente reativa quando estiver nela. Existem reações em fase orgânica tão rápidas que o ânion transferido requer pouca ou nenhuma ativação antes de ser transferido, diferente de outras reações que vão necessitar de uma ativação aniônica significativa para se chegar em taxas de conversão reacional consideráveis. A ativação do ânion com sais de amônio quaternário é alcançada principalmente porque esses sais, transferidos como pares de íons nas fases orgânicas, têm distâncias maiores de separação entre o cátion e o ânion em relação as distâncias de separação nos sais de sódio ou de potássio, por exemplo [16-17].

A figura 5 mostra o esquema de reação de catálise de transferência de fase do PET. Na fase aquosa estão os íons de Na^+ e OH^- solvatados. Nesse esquema, a fase orgânica é representada pela própria fase polimérica do PET sólido. Assim, na interface, os íons aquosos de NaOH reagem com o catalisador, que leva então os íons hidróxidos para reagir com o PET. A reforma do catalisador ocorre de forma a manter o fluxo reacional até o final [16-17].

Assim, como mostrado no resultado da figura 3, o catalisador quaternário de amônio se mostrou um excelente candidato otimizador da reação de despolimerização do PET, conseguindo rendimentos melhores em comparação com os demais catalisadores usados. Agora, e se comparamos outros catalisadores quaternários de amônio, será que o rendimento da reação seria o mesmo para todos?

Figura 5. Modificação de Bränsdtröm-Montanari para o mecanismo extrativo (Catálise Sólido-Líquido) [16 - 17; figura adaptada]



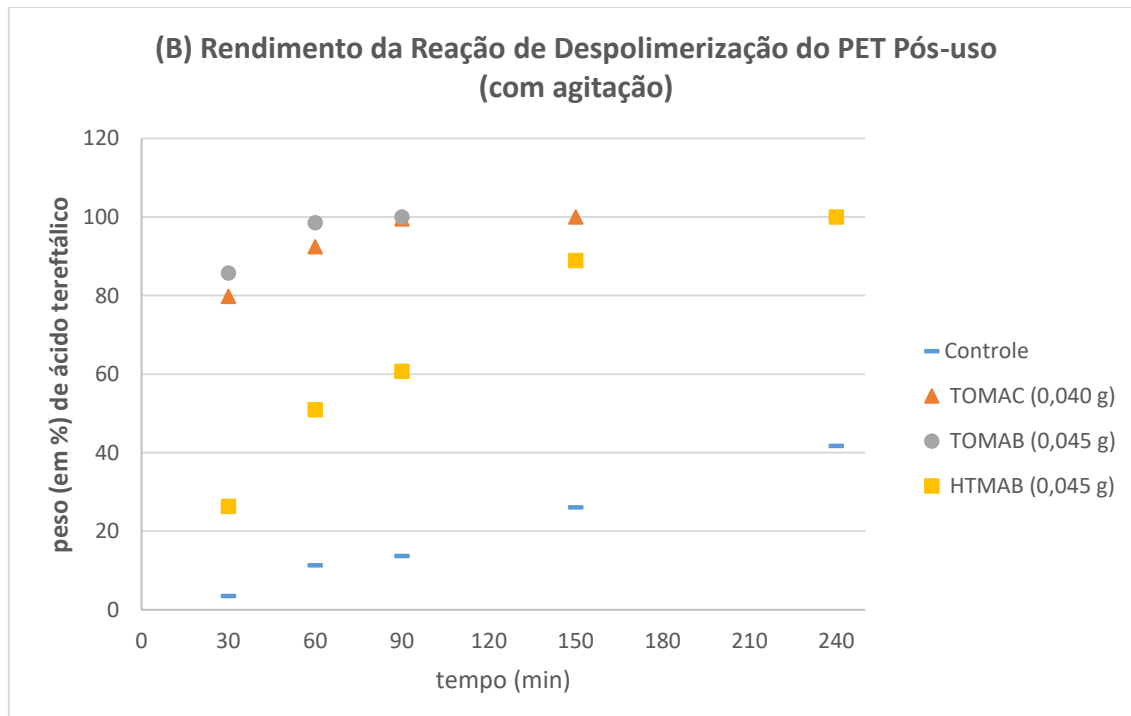
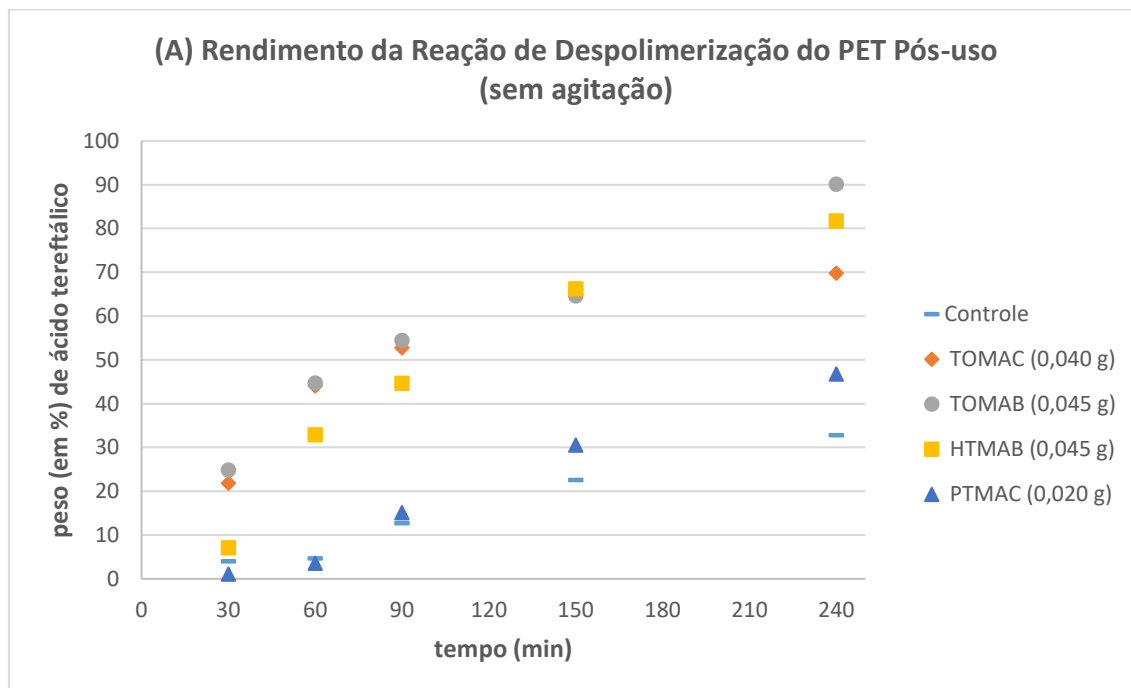
Um estudo publicado Malcolm e companheiros comparou exatamente diferentes catalisadores quaternários usados na reação de CTF para a despolimerização do PET, em uma solução de 5% de hidróxido de sódio aquecido em banho com temperatura constante de 80 °C, em pressão atmosférica ambiente, com e sem agitação – os resultados de rendimento mássicos em ambas as condições são mostrados nas tabelas 2 e 3, no Apêndice, mas podem ser visualizados no gráfico adaptado na figura 6 [3].

A ideia do experimento descrito anteriormente era viabilizar uma reação com alto teor de transformação de fase em pressão atmosférica. Um dos resultados obtidos por Malcolm e seus companheiros chegou em 98% de rendimento em massa de ácido tereftálico, usando como catalisador o sal brometo de trioctilmetilamônio, durante 60 min de reação, nas condições básicas citadas acima, porém com agitação [3].

Sua conclusão foi de que os sais contendo contra-íons haleto tiveram melhores resultados (resultado parecido como o da figura 3, o qual também foi utilizado um sal quaternário com contra-íon haleto). Tanto o experimento com o sal cloreto de trioctilmetilamônio (TOMAC) quanto o com o sal brometo de trioctilmetilamônio (TOMAB) superaram os demais catalisadores. Isso porque, os três grupos octila destes sais tinham comprimentos ideais para a solvatação do polímero e, ao mesmo tempo, eram pequenos o suficiente para evitar impedimento estérico entre as cadeias [3].

Figura 6. Massa em % da despolimerização de 1,98 g de PET utilizando diferentes sais quaternários de amônio à 80 °C. (A) SEM AGITAÇÃO; (B) COM AGITAÇÃO [3; adaptado].

Nota: TOMAC – Cloreto de Trioctilmetilamônio; TOMAB – Brometo de Trioctilmetilamônio; HTMAB – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio; TEOAH – Hidróxido de Tetraetilamônio; PTMAC – Cloreto de Feniltrimetilamônio.



O sucesso de uma reação catalítica de transferência de fase (para ânions) está estreitamente relacionado com o tempo que o catalisador leva para transferir uma quantidade suficiente de ânion da fase aquosa para a fase orgânica. Essa relação dependerá fortemente da estrutura do cátion quaternário, em se tratando de ânions pequenos como Cl^- , Br^- , CN^- etc, ao mesmo tempo que não é tão importante em relação ao ânion que está sendo transferido, como é o caso do $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCN}^-$, RCO_2^- devido as suas estruturas organofílicas [16].

Como citado brevemente acima, o tempo da reação foi muito superior para os mesmos catalisadores em condição experimentais sem agitação em relação aos experimentos que tiveram agitação, indicando, portanto, o quanto manter o contato entre as espécies é importante e favorece a reatividade.

Isso porque as reações de CTF são, em sua maioria, muito lentas quando não usados sistemas de agitação para promover a transferência de ânions da fase aquosa para a orgânica. Ou seja, a agitação aumenta a área interfacial entre ambas as fases, acelerando a transferência das espécies reativas, e, por consequência, aumentando as taxas de transferência. Assim, reações limitadas por taxas de transferência são mais rápidas se ocorrer agitação do sistema [16].

Comparando os resultados obtidos pelo experimento discutido acima com aqueles citados na Introdução, e, trazendo novamente o contexto de reciclagem com otimização de processo dentro da Economia Circular, temos que o uso de catalisadores quaternários de amônio apresentam resultados iguais aqueles obtidos pela indústria no que diz respeito à taxa de recuperação do ácido tereftálico, e, consequente rendimento em massa, para o mesmo tempo de reação, porém usando temperaturas mais baixas (e, portanto, menor gasto energético) e sob pressão atmosférica, reduzindo uma variável do processo.

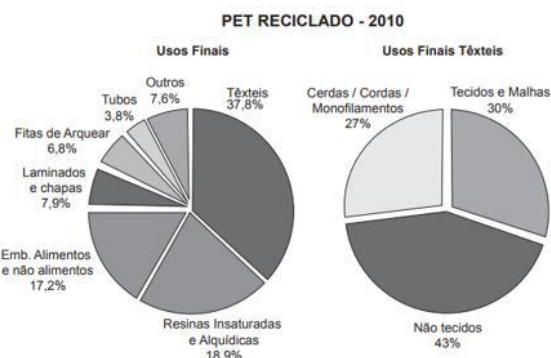
2.2 Despolimerização do PET – Um novo destino para o ácido tereftálico

Como foi comentado no início deste estudo de caso, na Economia Circular, além de buscarmos processos otimizados com resultados iguais ou superiores aos já utilizados na indústria como foi discutido na sessão 2.1, com o uso de catalisadores quaternários que viabilizam condições reacionais mais brandas, temos que pensar em novas formas de inserção dos produtos

recuperados neste processo, de modo a agregar valor para a indústria e para o consumidor.

Uma boa parte dos produtos obtidos na reciclagem do PET pós-consumo são usados como constituintes para a produção de garrafas PET recicladas. Esses produtos também são aplicados na indústria têxtil para a fabricação de fios para tecelagem, tapetes, carpetes, cordas, cerdas de escovas e de vassouras etc. Mais recentemente, um mercado em ascensão para a aplicação dos produtos obtidos pela reciclagem do PET é o de fabricação de resinas alquídicas, usadas na produção de tintas e de resinas insaturadas (aplicadas na produção de adesivos e de resinas poliéster). A figura 7 mostra um resumo das principais aplicações do PET pós-consumo reciclável [2;4-5;10;17;20].

Figura 7. Consumo do PET reciclado [5].



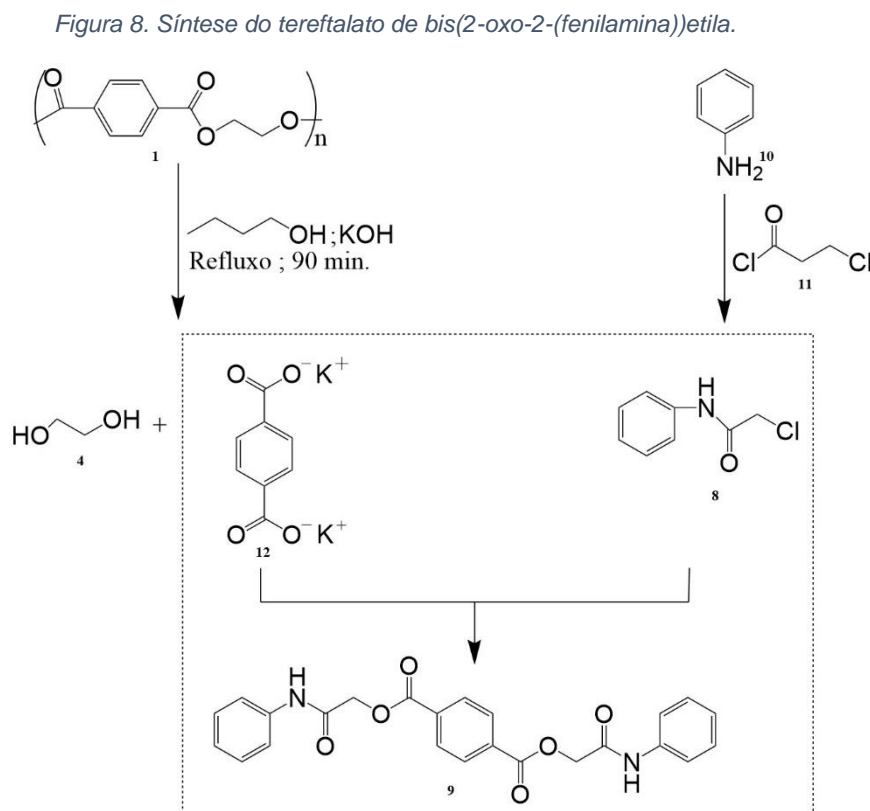
No Brasil, é difícil encontrarmos na indústria uma aplicação mais nobre para os produtos conseguidos da reciclagem do PET, mesmo que apresente forte apelo industrial por conta de suas propriedades de engenharia ou pelo seu preço de *commodity* [4].

Por outro lado, algumas pesquisas realizadas e publicada nos últimos anos no país mostram o crescimento do uso dos constituintes recuperados na despolimerização do PET em outros materiais de interesse econômico.

Um desses estudos mais recentes apresenta solução ainda mais robusta e diferente para o uso do ácido tereftálico oriundo do PET pós-uso, na indústria farmacêutica. Um trabalho de pesquisa de conclusão de curso produzido por Priscila de Lima propôs a utilização do ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET pós-consumo para a produção de um fármaco com propriedades antifúngicas e antibacteriano. Nesse projeto, o ácido tereftálico foi

obtido através da reação de hidrólise, entre os pedaços de PET e o álcool amílico, na presença de hidróxido de potássio, em refluxo por 90 min, com rendimento de 90% do tereftalato de potássio (12). Posteriormente, esse sal obtido foi reagido com 2-cloro-N-fenilacetamida (8) por uma reação de substituição S_N2 , em refluxo por 24h à 100 °C (seguido de filtragem, lavagem com água, seco e recristalizado com DMF/água) para formar o tereftalato de bis(2-oxo-2-(fenilamina))etila (9), com rendimento de 68%. Esse produto foi testado em cepas das bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC-25923, *S. epidermidis* ATCC- 12228 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC-9027 e de leveduras *Candida albicans*: ATCC-60193, LM-111; *Candida tropicalis*: ATCC-13803, LM-36, *Candida parapsilosis*: LM-4, LM-9. Como resultado geral, as cepas de leveduras apresentaram inibição sobre o seu crescimento, mas as bactérias resistiram ao composto [9].

Nesse exemplo apresentado no esquema reacional da figura 8, além da questão sobre o resultado inibitório do composto sob o crescimento das leveduras ou das bactérias, poderíamos discutir uma estratégia capaz de melhorar o seu rendimento obtido de 68%, reportado pela autora em seu trabalho.



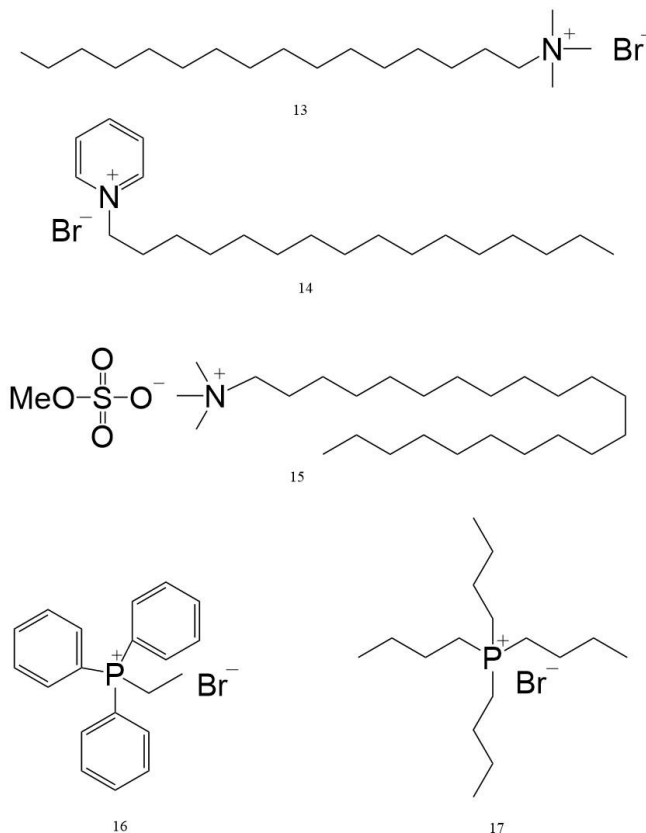
2.3 Caminhos sintéticos alternativos à síntese do tereftalato de bis(2-oxo-2-(fenilamina)) de etila

Muito embora os resultados obtidos no trabalho discutido no final da sessão 2.2 tenham sido promissores, é possível tomá-los como ponto de partida para avaliar caminhos sintéticos alternativos de modo a obter o tereftalato de bis(2-oxo-2-(fenilamina))etila em condições mais brandas e, ainda, em rendimento satisfatório.

No que tange à hidrólise do PET, podem ser investigados (i) o uso de catalisadores de transferência de fase que possuem cadeias alquílicas mais longas e (ii) o uso de sais de fosfônio.

A figura 9 apresenta alguns sais quaternários de amônio e de fosfônio que poderiam ser usados na hidrólise alcalina do PET, visando o aumento do rendimento em condições mais brandas de reação.

Figura 9. Sais quaternários de amônio e de fosfônio alternativos a serem empregados na hidrólise alcalina do PET. (13) Brometo de trimetilcetilamônio. (14) Brometo de cetilpiridínio. (15) Fentacare 2231 MSI90. (16) Brometo de etiltrifenilfosfônio. (17) Brometo de tetrabutilfosfônio [autor].



O uso de sais de amônio de cadeias alquílicas mais longas poderia favorecer a interação do cátion quaternário associado ao íon hidróxido com as cadeias poliméricas do PET. Por outro lado, o uso de sais de fosfônio poderia favorecer a etapa de reação intrínseca do íon hidróxido em meio à cadeia polimérica uma vez que sais de fosfônio tornam os íons hidróxidos mais nucleofílico.

O ácido tereftálico assim obtido pode ser utilizado como bloco sintético em reações utilizando um reator com micro canal segmentado para realizar esse contato “molécula-a-molécula”. Esse reator também é conhecido por reator de fluxo contínuo [21].

Uma reação de fluxo contínuo ocorre quando dois ou mais fluxos de reagentes são bombeados para uma única câmara, tubo ou micro reator em vazões controladas, utilizando-se quantidades pequenas de produtos. Após a reação ocorrer, o fluxo contendo o composto resultante é coletado [19;22].

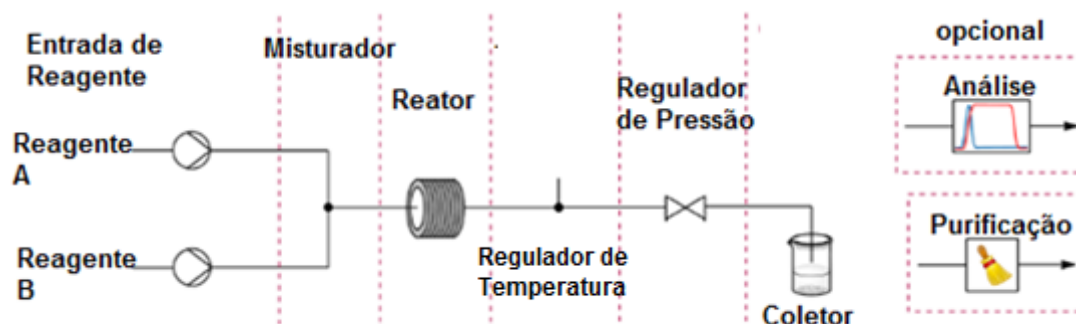
As reações sob o regime de fluxo contínuo são definidas como reações que ocorrem de modo ininterrupto e são controladas pelo fluxo contínuo do meio reacional através dos reatores presentes no sistema, para as quais o tempo de reação, também chamado de tempo de residência, é função do fluxo e do volume do reator, conforme apresentado na equação 1 [19].

$$\textit{tempo de residência} = \frac{\textit{volume do reator}}{\textit{velocidade do fluxo da solução de reagentes}} \quad \text{Equação 1}$$

O resultado é alcançado com um produto com maior qualidade, menos impureza, menor tempo de ciclo reacional, maior eficiência de custos e mais segurança de manipulação frente às reações obtidas em bateladas. Isso tudo impulsionado pela necessidade presente de utilizar processos mais limpos, seguros e quimicamente verdes. Dessa maneira, a tecnologia que envolve os processos de reações por fluxo contínuo pode ser usada de diversas maneiras desde o melhoramento de processos já estabelecidos até para o desenvolvimento de novos processos em escala industriais, buscando aliar aos resultados processos reacionais otimizados, mais baratos e que sejam mais verdes [19;22].

Como apresentado na figura 10, tipicamente, um sistema de reação em fluxo contínuo (para aplicações sintéticas) é composto de oito partes básicas: sistema de liberação de reagentes; misturador; reator; sistema de resfriamento; sistema regulador de pressão; coletor; analisador; sistema purificador. Sendo os dois últimos opcionais. O reator é a unidade principal do sistema de reações em fluxo. É nele que a reação química ocorre, gerando os produtos da reação [19].

Figura 10. Configuração de um sistema reacional em fluxo contínuo básico com duas entradas de alimentação de reagentes [19; adaptada].



Diversos fatores colaboraram para a difusão e o uso dessa tecnologia como, por exemplo, o controle da estereoquímica da reação e da limitação dos reagentes. Associados a equipamentos de controle, as análises podem ser feitas em tempo real, sendo monitoradas suas condições de estado estável, identificando intermediários de reação, corrigindo incidentes de processo [22].

Assim, em comparação com reações em bateladas tradicionais, e sob o ponto de vista da química verde, os sistemas de reação em fluxo apresenta diversas vantagens como, por exemplo: [19;22]

- Maior eficiência no controle de parâmetros de reação e na mistura dos reagentes;
- Menor custo na otimização das condições de reação;
- Menor número de etapas para o escalonamento;
- Maior eficiência energética;
- Menor número de operações no isolamento do produto;
- Excelente controle de temperatura, fluxo e pressão devido a automatização dos reatores de fluxo contínuo disponíveis no mercado;
- Permite realizar reações em nano, micro ou macro escalas;
- Fluxo de trabalho modular e personalizável;

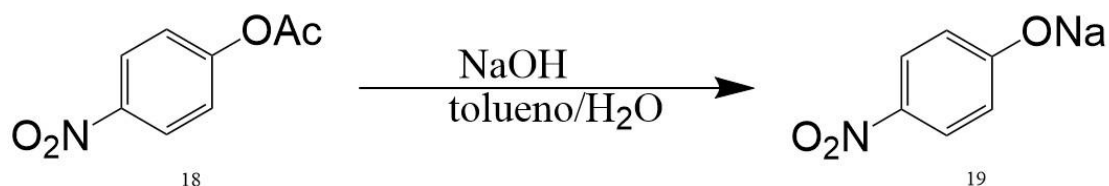
- Diminuição do uso de reagentes (principalmente, em processos reacionais envolvendo materiais de alto custo) etc.

Dessa forma, nesta última parte apresentaremos um procedimento sintético baseado em fluxo visando otimizar o rendimento da reação entre o ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET e a amida alfaclorada (8), conforme apresentado anteriormente no esquema de reação da figura 8 (p.20).

A literatura relata a possibilidade de reações em fluxo envolvendo a transferência de nucleófilos em sistemas bifásicos em condições de transferência de fase com rendimentos satisfatórios. Nesse caso, os autores compararam a reação de hidrólise do *p*-nitrofenil acetato (18) com o hidróxido de sódio em um sistema bifásico composto por tolueno/água, conforme a reação apresentada na figura 10, tanto utilizando sistema em fluxo (comparando diferentes reatores – PTFE (reator em bobina) e PMMA (reator em chip); ambos com canal de 0,3 mm de abertura) quanto em batelada [20].

Os resultados mostraram que, enquanto rendimentos entre 40 – 95 % (dependendo das condições) foram obtidos nas reações em fluxo dentro de um tempo de dois minutos, a reação em batelada apresentou rendimento abaixo de 10% considerando o mesmo intervalo de tempo. Entre os dois reatores, o que apresentou melhor desempenho em temperatura ambiente foi o PPMA, explicado pelo fato de ser composto por segmentos menores em relação ao de PTFE. Ou seja, as reações em fluxos podem ser melhoradas se os segmentos forem menores ou se a seção transversal do canal for reduzida de modo que se aumente a área interfacial entre as moléculas da reação [20].

Figura 11. Hidrólise do *p*-nitrofenil acetato em solução bifásica [20].



É importante dizer que, além da área interfacial, a agitação do sistema pode trazer resultados ainda mais interessantes, como o mostrado na tabela 4 para a reação apresentada na figura 12, na qual os autores compararam os

efeitos da agitação (com esferas de aço inoxidável para induzir um fluxo turbulento dos solventes imiscíveis) em sistemas bifásicos tanto em batelada quanto utilizando reações em fluxo (com reatores do tipo bobina, chip e *leito fixo*). Nessa reação de benzilação do 4-*tert*-butilfenol (20) e do 2,3,6-trimetilbenzotiol (21), usando o catalisador de transferência de fase brometo de tetrabutilamônio (TBAB), o rendimento obtido na reação em batelada foi 17% menor em relação às reações em fluxo contínuo (que, por sua vez, apresentaram resultados parecidos), considerando a mesma quantidade de catalisador e o tempo de reação, à temperatura de 70 °C [20].

Nesse mesmo experimento, para o 2,3,6-trimetilbenzotiol que é ainda mais reativo que o 4-*tert*-butilfenol, foi necessário menos uso de catalisador (o que já representa uma bela vantagem quando se leva em consideração os custos do catalisador e o trabalho para sua recuperação da reação) e também um menor tempo, com rendimentos bastante significativos, conforme mostrado na tabela 4, sendo que o reator em microchip apresentou um resultado melhor em relação ao reator em bobina (devido à suas diferenças de área interfacial como discutido antes), porém, ambos apresentaram rendimentos relativamente menores que quando usado o reator do tipo leito fixo, que demonstra o impacto positivo de se realizar uma agitação mais caótica nos sistemas líquido-líquido [20].

Figura 12. Reação genérica de benzilação [20].

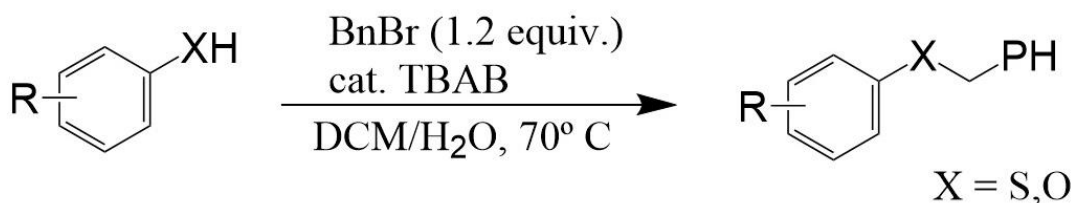
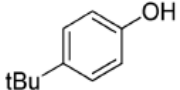
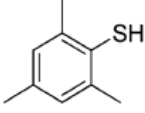


Tabela 4. Comparação de reação com catalisador de transferência de fase em batelada e em regime de fluxo contínuo [20].

| Substrato | Reator | t(min) | TBAB (mol%) | Rendimento (%) |
|---|------------|--------|-------------|----------------|
|  20 | Batelada | 10 | 5 | 78 |
| | Bobina | 10 | 5 | 94 |
| | Microchip | 10 | 5 | 94 |
| | Leito Fixo | 10 | 5 | 93 |
|  21 | Batelada | 10 | 5 | >99 |
| | Batelada | 2 | 0,2 | 26 |
| | Bobina | 2 | 0,2 | 82 |
| | Microchip | 2 | 0,2 | 91 |
| | Leito Fixo | 2 | 0,2 | >99 |

Dessa maneira, utilizando um catalisador quaternário de amônio para a desmolimerização do PET (discutido no item 2.2) e utilização do sistema de reação em fluxo para a produção do fármaco tereftalato de bis(2-oxo-2-(fenilamina))etila (figura 8) discutido nessa seção, poderíamos otimizar o rendimento obtido pela autora do trabalho discutido no final da sessão 2.2, se consideramos para tanto que as reações discutidas acima são equivalentes (no que diz respeito aos papéis desempenhados por cada molécula); sendo o ácido tereftálico o nucleófilo (assim como o hidróxido de sódio na reação da figura 11) e o 2-cloro-N-fenilacetamida (8) sendo o substrato a ser substituído (assim como o p-nitrofenil acetato).

2.4 Ácido Tereftálico: Mais aplicações!

O uso do ácido tereftálico, principalmente após sua recuperação da despolimerização do PET pós-uso, pode ser aplicado em inúmeros outros processos, além do que foi discutido anteriormente.

Um exemplo disso é que, com o advento da pandemia provocada pelo vírus SARS-CoV-2 que levou milhares de pessoas a contrair a doença COVID-19, a economia mundial se voltou para estratégias de combate à proliferação do vírus por meio de dispositivos de baixo contato físico. Nesse contexto, um dos objetos mais comercializados foram as placas separadoras faciais (tipo de equipamento de proteção individual EPI), que são formadas por polietileno tereftalato glicol (PETG). Relativamente diferentes do PET, o PETG também é obtido pela reação do ácido tereftálico com o polietileno glicol (e não com o etileno glicol como é para o PET). Isto é, o ácido tereftálico obtido na

despolimerização do PET, após recuperação e purificação, pode ser usado na produção desses equipamentos [23].

Alguns estudos mais recentes apresentam soluções mais robustas e diferentes para o uso do ácido tereftálico: a produção de sólidos cristalinos nanoporosos – também chamados de MOF (*Metal-Organic Frameworks*), os quais são construídos a partir de moléculas orgânicas (*linkers*) e íons metálicos, e que podem ser usados na fabricação de catalisadores. Para a confecção dos catalisadores MOF assimétrico, dois derivados do ácido tereftálico foram usados: [i] ácido tereftálico de 2-[[1-(1-terc-butoxicarbonil)-l-prolil]-amino], $C_{18}H_{22}N_2O_7$; [ii] ácido tereftálico de 2-(l-prolilamino), $C_{13}H_{14}N_2O_5$; os quais poderiam ser potencialmente aplicados como ligantes quirais do MOF para a construção de uma estrutura enantiosseletiva, o qual combina propriedades de quiralidade e de porosidade em um única estrutura. Outras classes de MOFs também vem sendo estudados no Brasil como potenciais estratégias para o tratamento de efluentes através da remoção de poluentes aquáticos e gasosos, através da adsorção e sorção [24 - 25].

Além das aplicações acima, os compostos produzidos a partir do ácido tereftálico também são aplicados na produção de quimiosensores, compostos bioativos, aplicações em dispositivos magnéticos, entre outras. Por exemplo, Murugan publicou um estudo no qual um novo quimiosensor calorimétrico baseado em ácido tereftálico e aldeído piridínico foi projetado para detectar íons Cu^{2+}/F^- em soluções aquosas e DMSO a pH fisiológico. Já Hong publicou um estudo investigando a natureza magnética de alguns complexos de Cu(II) derivados do ácido tereftálico, com possibilidade de utilização em dispositivos móveis. [26 - 27]

No estudo publicado por Othman, o composto 5,5'-(1,4-fenileno)-bis(1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tione), sintetizado a partir de ácido tereftálico e testado “*in vitro*” contra *E. faecalis* e *E. coli*, foi comparado com antibióticos conhecidos cefalosporina e gentamicina e apresentou um efeito biológico intermediário sobre *E. faecalis* e *E. coli*. Já o composto 5,5'-(1,4-fenileno)-bis(1H-1,2,4-triazol-3-tiol) e seus derivados foram sintetizados a partir de ácido tereftálico e testados *in vitro* contra *P. aeruginosa* e *E. coli* e comparados com antibióticos conhecidos cefalosporina e gentamicina [28].

São muitos os exemplos de aplicações envolvendo o ácido tereftálico como reagente de partida. Isso abre um leque de opções quanto às possibilidades de uso do ácido tereftálico recuperado da despolimerização do PET pós-uso.

3. CONCLUSÃO

A reciclagem do PET confere inúmeras vantagens econômicas, sociais e ambientais, principalmente quando levamos em consideração que sua principal matéria-prima é um recurso não renovável, o petróleo. Assim, o caminho natural é a recuperação dos constituintes presentes na formação primária do PET, considerando o conceito da Economia Circular, uma vez que o mesmo é 100% reciclável.

Há muitas possibilidades para o processo de reciclagem química do PET. Entre eles, o processo que apresenta uma possibilidade real de recuperação dos compostos de partida do PET é o de reversão química, ou, despolimerização química.

Também há muitas maneiras de se realizar a reação de despolimerização química, sendo a que melhor apresentou rendimentos em condições mais brandas de processo, segundo a literatura, foi aquela em que catalisadores quaternários foram utilizados, com resultados superiores à 90% em massa de ácido tereftálico no mesmo tempo gasto para às reações industriais clássicas.

Esse constituinte poderia ser usado na produção de fármacos, e, uma forma de otimização de rendimento da produção desse fármaco seria a utilização de um sistema de reação em fluxo contínuo após a obtenção do ácido tereftálico, uma vez que é possível controlar melhor algumas variáveis importantes da reação (como a relação área superficial/volume das moléculas) e promover uma melhor cinética da reação, aumentando as chances de contato e reação entre elas, e, conseqüentemente aumentando o rendimento apresentado em comparação com o método clássico realizado.

Para esse último ponto, sugere-se a continuidade desse trabalho efetuando-se um estudo prático usando reações em fluxo contínuo para a produção desse fármaco, de modo que seja verificada a hipótese do rendimento da reação.

4. REFERÊNCIAS

- [1] GONÇALVES-DIAS, Sylmara Lopes Francelino; TEODÓSIO, Armindo dos Santos de Sousa. **Estrutura da cadeia reversa: “caminhos” e “descaminhos” da embalagem PET**. Produção, v. 16, n. 3, p. 429-441, Set./Dez. 2006.
- [2] DI SOUZA, Luiz. et al. **Despolimerização do poli(tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina**. Departamento de Química, UFSCar. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 4, p. 334-341, 2008.
- [3] POLK, Malcolm B. et al. **Nylon 66, nylon 46, and PET phase-transfer-catalyzed alkaline depolymerization at atmospheric pressure**. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 38:3, 459-470.
- [4] ROMÃO, Wanderson. et al. **Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem**. Instituto de Química, Unicamp.
- [5] OLIVEIRA, Marina de Sousa. **Reciclagem química: obtenção do ácido tereftálico a partir do PET**. Instituto Federal De Educação, Ciência E Tecnologia Do Piauí – Campus Picos. 2022.
- [6] MARÇON, Auri. **Em 2020, o PET mostrou sua força e flexibilidade – ABIPET**. Disponível em: <<https://www.plastico.com.br/em-2020-o-pet-mostrou-sua-forca-e-flexibilidade-abipet/>>. Publicado em: 05/01/2021. ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET.
- [7] MONITOR MERCANTIL. **Brasil reciclou 55% das embalagens PET descartadas no ano passado**. Disponível em: <<https://monitormercantil.com.br/brasil-reciclou-55-das-embalagens-pet-descartadas-no-ano-passado/>>. Publicado em: 08/07/2020.
- [8] BRANDÃO, Raquel. **PET reciclada custa mais do que a resina**. Disponível em: < <https://valor.globo.com/um-so-planeta/noticia/2022/01/26/pet-reciclada-custa-mais-do-que-a-resina.ghtml>>. Publicado em: 26/01/2022.
- [9] DE LIMA, Priscila Santos Vieira. **Síntese, caracterização, avaliações in silico e biológica do tereftalato de bis[(2-oxo-2-(fenilamina)] de etila usando garrafas PET como matéria-prima**. Universidade Federal Da Paraíba – Campus I. João Pessoa/PB. 2016.
- [10] MACEDO, Estolano. et al. **Reciclagem do polietileno tereftalato (PET) no fomento da economia circular**. Brazilian Journal of Development. DOI:10.34117/bjdv6n8-252. 2020.
- [11] VANINI, Gabriela. et al. **Despolimerização química de PET grau garrafa pós-consumo na presença de um catalisador catiônico, o brometo de**

hexadeciltrimetilamônio (ctab). Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, UFES. 10.4322/polimeros.2013.084.

[12] FAHIM, Asmaa M. et al. **Chemistry of terephthalate derivatives: a review.** Int. J. Environment and Waste Management, Vol. 24, No. 3, 2019.

[13] GALDINO PEREIRA, Bianca. **Logística reversa: estudo de caso em relação a garrafas PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) de água mineral.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão. 2021.

[14] FERNANDES, Pedro. **Sustentabilidade e economia circular.** Disponível em: < <https://apcergroup.com/pt-br/newsroom/218/sustentabilidade-e-a-economia-circular>>. Publicado em: 17/05/2018.

[15] ABDELAAL, Magdy Y. et al. **Chemical degradation of poly(ethylene terephthalate).** International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 57:1, 73-80, DOI: 10.1080/00914030701329080.

[16] STARKS, Charles M. et al. **Phase transfer catalysis – fundamentals, applications and industrial perspectives.** Chapman & Hall. 1994.

[17] LUCHESE, Angélica Maria. et al. **Catálise de transferência de fase.** Instituto de Química - Universidade de São Paulo. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000500014>.

[18] ABIPET. **Aplicações para o PET pós-consumo reciclado PET – PCR.** Disponível em: < <https://abipet.org.br/aplicacoes/>>.

[19] DE SOUZA, R. O. M. A. et al. **Reações sob fluxo contínuo: da química verde a um processo verde.** Revista Virtual de Química ISSN 1984-6835. Ver. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 34-43.

[20] PLUTSCHACK, Matthew B. et al. **The hitchhiker's guide to flow chemistry.** Chem. Ver. 2017, 117, 11796 – 11893. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00183.

[21] JOVANIC, Jovan. et al. **Phase-transfer catalysis in segmented flow in a microchannel: fluidic control of selectivity and productivity.** Laboratory of Chemical Reactor Engineering, Department of Chemical Engineering and Chemistry, and Institute for Complex Molecular Systems, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 2681–2687.

[22] METTLER TOLEDO. **Química de fluxo contínuo.** Disponível em: < https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/continuos.html>. Publicado em: 01/11/21.

[23] DA ROCHA, D. R. et al. **Contribuições da química para economia de baixo contato na época da covid-19.** Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 0000-0000. Data de publicação na Web: 7 de Outubro de 2020.

[24] VESELOVSKY, Vladimir V. et al. **Optically active derivatives of terephthalic acid: four crystal structures from two powder patterns.** *Structural chemistry. Acta Cryst.* (2018). C74. <https://doi.org/10.1107/S2053229618001705>.

[25] KISTER, Jocacia Murieli de Oliveira Miranda. **Avaliação de composto metalorgânico contendo ferro e ácido tereftálico como adsorvente em sistema sólido-líquido e sólido-gás: inovação para soluções ambientais.** Universidade Tecnológica Federal Do Paraná Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental Multicampi Apucarana E Londrina. Apucarana. 2021.

[26] MURUGAN, A. S. et al. **Review solvent dependent colorimetric, ratiometric dual sensor for copper and fluoride ions: real sample analysis, cytotoxicity and computational studies.** *Inorganica Chimica Acta*, 2016.

[27] HONG, C.S. et al. **Synthesis, crystal structures and magnetic properties of cu(ii) compounds bridged by the terephthalate ligand and hydrogen bonds.** *Polyhedron* 23 , 2004.

[28] OTHMAN, A. A. et al. **Review: 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agentes.** *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.

5. APÊNDICE

5.1 Tabelas

Tabela 1. Rendimento da reação em porcentagem (%) e massa (mg) do produto obtido pela despolimerização química de 2g de PET. [15]

| | | Tempo (h) | | | | |
|------|----------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 12 | 24 | 48 | 96 | 120 |
| Exp. | Reação | Rendimento % (massa, mg) | | | | |
| A | $C_2H_5OH + H_2SO_4$ | 0,86 (20) | 6,49 (150) | 13,84 (320) | 19,03 (440) | 20,33 (470) |
| B | NaOH | 2,31 (40) | 4,63 (80) | 11,57 (200) | 16,19 (280) | 16,87 (290) |
| C | NaOH + $ZnSO_4$ | 4,63 (80) | 9,25 (160) | 20,81 (360) | 27,76 (480) | 28,34 (490) |
| D | NaOH + $Ca(ACO)_2$ | 3,47 (60) | 8,10 (140) | 19,01 (330) | 25,45 (440) | 26,03 (450) |
| E | NaOH + TEAC | 5,78 (100) | 15,04 (260) | 32,97 (570) | 45,11 (780) | 45,67 (790) |

Tabela 2. Peso em % da despolimerização de 1,98 g de PET utilizando diferentes sais quaternários de amônio à 80 °C SEM AGITAÇÃO. [3]

Nota: TOMAC – Cloreto de Trioctilmetilamônio; TOMAB – Brometo de Trioctilmetilamônio; HTMAB – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio; TEAOH – Hidróxido de Tetraetilamônio; PTMAC – Cloreto de Feniltrimetilamônio.

| Catalisador | 30 min | 60 min | 90 min | 150 min | 240 min |
|--------------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Controle | 3,99 | 4,69 | 12,7 | 22,6 | 32,8 |
| TOMAC (0,040 g) | 21,84 | 44,09 | 52,78 | 66,07 | 69,79 |
| TOMAB (0,045 g) | 24,81 | 44,71 | 54,44 | 64,58 | 90,15 |
| HTMAB (0,045 g) | 7,08 | 32,87 | 44,66 | 66,22 | 81,72 |
| TEAOH (0,015 g) | 3,28 | 5,11 | 8,01 | 8,86 | 22,52 |
| PTMAC (0,020 g) | 1,09 | 3,58 | 15,15 | 30,51 | 46,76 |

Tabela 3. Peso em % da despolimerização de 1,98 g de PET utilizando diferentes sais quaternários de amônio à 80 °C COM AGITAÇÃO. [3]

Nota: TOMAC – Cloreto de Trioctilmetilamônio; TOMAB – Brometo de Trioctilmetilamônio; HTMAB – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio; TEOH – Hidróxido de Tetraetilamônio; PTMAC – Cloreto de Feniltrimetilamônio.

| Catalisador | 30 min | 60 min | 90 min | 150 min | 240 min |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Controle | 3,5 | 11,33 | 13,71 | 26,05 | 41,74 |
| TOMAC (0,040 g) | 79,8 | 92,41 | 99,52 | 100 | - |
| TOMAB (0,045 g) | 85,71 | 98,55 | 100 | - | - |
| HTMAB (0,045 g) | 26,31 | 50,97 | 60,68 | 88,96 | 100 |