Estudo do reuso do catalisador nanotubos de titanato na despolimerização do PET pós-consumo

Tiago Vidaletti1\*, Ananda Ramires das Neves Stigger2, Wesley Formentin Monteiro3, Rosane Angélica Ligabue4

1\* tiago.vidaletti@edu.pucrs.br - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

*2 ananda.stigger@edu.pucrs.br - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*

*3 wesleymonteiro@msn.com - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*

*4 rligabue@pucrs.br - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Atualmente, um grande desafio na diminuição de resíduos PET pós-consumo é possibilidade de reutilizá-lo na obtenção de produtos de alto valor agregado. A reação de glicólise é um método adequado, mas necessita de eficientes catalisadores. Dentro deste contexto, este trabalho propõe o estudo de uso/reuso de nanotubos de titanato (TNT) na glicólise de PET pós-consumo para obtenção do tereftalato bis(2-hidroxietila), BHET. Os resultados iniciais mostraram que o TNT se manteve ativo até a décima segunda reação com 100% de conversão do PET e em torno de 70% de rendimento em BHET.

*Palavras-chave: glicólise, nanotubo de titanato (TNT), PET,* tereftalato bis(2-hidroxietila) (BHET), *uso/reuso.*

ABSTRACT - Currently, a major challenge in dereasing post-consumer PET waste is the possibility of reusing it to obtain high value-added products. The glycolysis reaction is a suitable method, but it needs efficient catalysts. Within this context, this work proposes the study of the use/reuse of titanate nanotubes (TNT) in post-consumer PET glycolysis to obtain bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET. Initial results showed that TNT remained active until the 12th reaction with 100% PET conversion and about 70% BHET yield.

*Keywords: Glycolysis, Polyethylene Terephthalate (PET), Terephthalate bis(2-hydroxyethyl)(BHET), Titanate Nanotube, Use/Reuse*

##  Introdução

## Cerca de 45% da produção mundial de PET em 2021 foi utilizada como plástico de uso único (embalagens de bebidas carbonatadas), o que acarreta uma grande quantidade de resíduo (PET pós-consumo) [1]. O método de glicólise tem sido usado como uma via da reciclagem química deste plástico. O processo catalítico de glicólise do PET pós-consumo ocorre a altas temperaturas levando a formação do monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) [2]. No entanto, os catalisadores comumente utilizados desativam após 3 ou 4 etapas de reuso [3]. Dentro deste contexto, os nanotubos de titanato (TNT) tem se mostrado um catalisador eficiente na glicólise de PET pós-consumo. Desta forma, este estudo tem como objetivo avaliar o seu reuso neste processo.

## Experimental

1. *Síntese do nanotubos de titanato (TNT).*

O TNT foi sintetizado pelo método hidrotérmico um reator de 100 mL revestido de Teflon. Uma suspensão aquosa foi obtida a partir de 18,7 mmol de TiO2 (98% em fase anatase) com uma solução de NaOH 10 M, sob agitação por 1h a T ambiente, após o sistema foi aquecido à 135°C por 72h. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com água destilada até pH=7 e seco à 80° por 24h.

1. *Glicólise do PET pós-consumo.*

A despolimerização de PET pós-consumo foi realizada utilizando uma mistura de flakes de PET pós-consumo de diferentes cores (transparente, verde e azul). Uma mistura de etilenoglicol e PET pós-consumo (razão mássica EG:PET = 4:1) e TNT (razão mássica PET:TNT 300:1) foi feita colocada para reagir à 196°C por 3h, auxiliado sob agitação magnética. Após, foi adicionado cerca de 300 mL de água quente no sistema e, seguido de filtragem à pressão reduzida. O filtrado foi submetido a baixa temperatura (4-10 °C) por 72 horas. para a formação completa dos cristais de BHET.

A conversão de PET (C) e o rendimento em BHET (X) foram calculados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.


x 100 1



 2

Onde, *mi* é a massa inicial do PET, *mf* é a massa do PET não despolimerizado, WBHET,f é a massa do BHET, MWBHET representa a massa molar do BHET (254 g.mol-1), WPET,i é a massa inicial de PET utilizado na reação e MWPET representa a massa molar da unidade de repetição da cadeia de PET (192 g.mol-1).

****

1. *Reutilização do catalisador TNT*

O estudo de reutilização do catalisador TNT foi realizado a partir de uma reação de despolimerização do PET pós-consumo, nas mesmas condições descritas no item 2. Ao final da reação o resíduo (contendo catalisador TNT), retido na filtragem a quente, foi seco a 60ºC por 24 horas. Após, pesado e utilizado com quantidade de PET pós-consumo necessária para manter constante a razão máxima PET:TNT 300:1.

## Resultados e Discussão

A análise de DRX do catalisador TNT sintetizado foi realizada para identificar a sua estrutura cristalina, no qual os picos em 2θ igual a 10°, 24°, 28°, 48° e 62° são atribuídos a estrutura de titanatos. Os picos 28° e 62°, se referem à intercalação dos íons de sódio entre as paredes da nanoestrutura e a distância interlamelar pode ser determinada a partir do pico em 2θ igual 10°. Para avaliar a morfologia da nanoestrutura do TNT, foi utilizado a técnica de MEV-FEG, onde se verifica a formação de filamentos alongados, em formato tubular e aglomerados. A formação de múltiplas camadas no TNT foi verificada com a técnica de TEM, onde o diâmetro externo é de aproximadamente 8,5 nm ± 1,3 nm. O espectro de FTIR do TNT sintetizado mostra as bandas características da estrutura localizadas em: 3400 cm-1 que se atribui a vibração dos grupos hidroxila resultante da ligação Ti-OH, em 1640 cm-1 referente a vibração da molécula de água, em 930 cm-1 referente a vibração da ligação Ti-O envolvendo átomos de oxigênio coordenados com íons sódio (Figura 1).



**Figura 1**. (a)Estrutura cristalina do TNT - DRX , (b) formação das nanoestruturas – MEV-FEG, (c) formação de múltiplas camadas no TNT -TEM, (d) estrutura química do TNT – FTIR.

 A Figura 2 apresenta os resultados de conversão do PET (%) e o rendimento em BHET (%) para as reações de reutilização do catalisador TNT. Após 12 reações consecutivas a conversão de PET manteve-se em 100% e o rendimento em BHET alcançou valores em torno de 70 % até a 9ª reação.

**Figura 2.** Valores de conversão do PET (%) e rendimento em BHET (%) no estudo de reutilização do catalisador.

## Conclusões

O catalisador TNT mostrou-se eficiente cataliticamente com a possibilidade de reutilização (sem reposição do mesmo ou tratamento) por até 12 reações consecutivas, obtendo-se 100% de conversão do PET e rendimento em BHET em torno dede 70% .

## Agradecimentos

À CAPES e ao PGETEMA da PUCRS.

## Referências

1. B. Li. Study of the Migration of Stabilizer and Plasticizer from Polyethylene Terephthalate into Food Simulants. Journal of Chromatographic Science, **2016**; Vol. 54, n. 6, 939–95.
2. BHANDERI, K. K.; JOSHI, J. R.; PATEL, J. V. Recycling of polyethylene terephthalate (PET Or PETE) plastics – An alternative to obtain value added products: A review. v. 100, n. 1, p. 100843–100843, 1 jan. 2023.
3. CANO, I. Paramagnetic ionic liquid-coated SiO2@Fe3O4 nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 260, P. 118110, JAN. 2020.