



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HEZROM SAULO DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) VIA GLICÓLISE
UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS DE Ni, Mn e Al COMO CATALISADORES**

Recife

2025

HEZROM SAULO DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) VIA GLICÓLISE
UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS DE NI, MN E AL COMO CATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 28 / 02 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cláudio Dariva (Examinador Externo)
Universidade Tiradentes

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Nascimento, Hezrom Saulo.

Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) via glicólise utilizando óxidos metálicos de Ni, Mn e Al como catalisadores / Hezrom Saulo do Nascimento Júnior. - Recife, 2025.

117f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: José Geraldo de Andrade Pacheco.

Coorientação: Maria Fernanda Pimentel.

Inclui referências.

1. Glicólise; 2. Poli (tereftalato de etileno); 3. Despolimerização. I. Pacheco, José Geraldo de Andrade. II. Pimentel, Maria Fernanda. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

HEZROM SAULO DO NASCIMENTO JÚNIOR

**DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) VIA GLICÓLISE
UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS DE Ni, Mn e Al COMO CATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientadora: Maria Fernanda Pimentel

Recife

2025



PROGRAMA PRH30.1-ANP/FINEP

Engenharia do processamento de petróleo e gás, produção de biocombustíveis e energias renováveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Transporte, refino e processamento de gás natural



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) VIA GLICÓLISE UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS DE Ni, Mn e Al COMO CATALISADORES

Hezrom Saulo do Nascimento Júnior

Orientadores

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Prof^a. Dra. Maria Fernanda Pimentel

FEVEREIRO, 2025

AGRADECIMENTOS

A Deus, quem acredito ser o detentor de toda sabedoria e ciência e quem nos dotou de capacidade intelectual e crítica, princípios do pensamento científico.

Aos meus orientadores, o professor José Geraldo e a professora Fernanda Pimentel, pela paciência, esclarecimentos e encaminhamentos durante todo o processo.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologias Limpas e de Refino (LaTecLim-LabRefino), pelo compartilhamento dos equipamentos e de conhecimento.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

À banca examinadora, pela presteza em atender ao convite.

À minha mãe Percila Oliveira, ao meu pai Hezrom Saulo (*in memoriam*) e minha irmã Priscilla, que me incentivaram a ser quem eu sou.

RESUMO

A reciclagem química do PET por glicólise é uma estratégia efetiva para redução de resíduos sólidos. Entretanto, a catálise permanece sendo um aspecto crítico de intensificação de processo. Por isso, nesse estudo, foram sintetizados óxidos mistos de NiMnAl, tendo em vista verificar a influência da variação da razão Ni/Mn e do método de síntese na atividade catalítica desses materiais na glicólise do PET. Os catalisadores foram caracterizados usando as técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho médio, energia dispersiva de raio x, difração de raio x, microscopia de varredura, microscopia de alta resolução, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio x e análise de dessorção de NH₃ termoprogramada. Os precursores exibiram diferentes fases como a hidróxido-duplo lamelar (HDL), hausmanita e rodocrosita. Os catalisadores contendo menor razão Ni/Mn exibiram maior atividade catalítica para a glicólise do PET. A presença de níquel nos óxidos de NiMnAl melhoram a capacidade de recuperação do catalisador após a reação de 49% no MnAl para 96%. Da série em que se estudou a influência da composição, o melhor catalisador foi o Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}-Sod, que alcançou 100% de conversão do PET e 85% de rendimento de BHET, com 5 ciclos de reuso e um modelo cinético combinado de *shrinking core* e pseudo-primeira ordem. Em relação ao estudo da influência do método de síntese, foram observadas importantes diferenças texturais, morfológicas e de cristalinidade entre os óxidos preparados por coprecipitação e método da ureia. A composição Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33} não apresentou diferenças em termos de atividade quando preparada pelos diferentes métodos. Entretanto, Ni_{0,45}Mn_{0,22}Al_{0,33} preparado pelo método da ureia, teve um aumento importante de conversão de PET de 53% na coprecipitação para 100%, alcançando um rendimento de BHET de 87% em 60 min e mantendo-se estável por 4 ciclos de reuso. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de nucleação-crescimento de Avrami. Os produtos de reação foram identificados como sendo o dímero e o monômero BHET. Também foi realizada avaliação preliminar da possibilidade de monitoramento da reação de glicólise em tempo real empregando a espectroscopia na região do infravermelho próximo. A Análise por Componentes Principais (PCA) dos dados espectrais mostra importantes tendências, indicativas que a técnica tem potencial para acompanhar a reação.

Palavras-chave: glicólise; poli (tereftalato de etileno); HDL; bis-2-hidroxi-tereftalato de etileno; despolimerização; reciclagem; NIR; PCA; monitoramento.

ABSTRACT

The chemical recycling of PET through glycolysis is an effective strategy for reducing solid waste. However, catalysis remains a critical aspect of process intensification. Therefore, in this study, mixed NiMnAl oxides were synthesized to investigate the influence of the Ni/Mn ratio and the synthesis method on the catalytic activity of these materials in the glycolysis of PET. The catalysts were characterized using thermogravimetric analysis, mid-infrared spectroscopy, energy dispersive x-ray fluorescence, x-ray diffractometry, scanning electronic microscopy, high resolution transmission electronic microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and thermoprogrammed NH₃-desorption techniques. The precursors exhibited different phases, such as lamellar double hydroxide (LDH), hausmannite, and rhodochrosite. Catalysts with a lower Ni/Mn ratio displayed higher catalytic activity for the glycolysis of PET. The presence of nickel in the NiMnAl oxides improved the catalyst's recovery capacity after the reaction from 49% for MnAl to 96%. This property may be related to a strong electronic interaction between Ni and Mn and the suppression of the Jahn-Teller effect. From the series in which the influence of the composition was studied, the best catalyst was Ni_{0.22}Mn_{0.45}Al_{0.33}-Sod, which achieved 100% PET conversion and 85% BHET yield, with 5 reuse cycles and a combined shrinking core and pseudo-first order kinetic model. Regarding the study of the synthesis method's influence, significant differences in texture, morphology, and crystallinity were observed between oxides prepared by coprecipitation and the urea method. The Ni_{0.22}Mn_{0.45}Al_{0.33} composition showed no differences in activity when prepared by the different methods. However, Ni_{0.45}Mn_{0.22}Al_{0.33} prepared by the urea method showed a significant increase in PET conversion, from 53% in coprecipitation to 100%, achieving a BHET yield of 87% in 60 minutes and maintaining stability over 4 reuse cycles. The kinetic model that best fit was the Avrami nucleation-growth model. The reaction products were identified as the BHET dimer and monomer. A preliminary evaluation was also conducted to assess the possibility of monitoring the glycolysis reaction in real time using near-infrared spectroscopy. Principal Component Analysis (PCA) of the spectral data revealed significant trends, suggesting that the technique has potential for tracking the reaction

Keywords: glycolysis; polyethylene terephthalate; LDL; bis-2-hydroxyethyl-terephthalate; depolymerization; recycling; NIR; PCA; monitoring.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET	15
2.1.1 Gerenciamento de resíduos do PET	16
2.1.2 Alternativas para a destinação de resíduos de PET	18
2.1.3 Reciclagem Terciária ou química	19
2.2 DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET VIA GLICÓLISE	21
2.2.1 Catalisadores aplicáveis à glicólise do PET.....	22
2.3 HIDROTALCITAS	26
2.3.1 Métodos de obtenção de materiais do tipo hidrotalcita	25
2.4 MODELOS CINÉTICOS TRADICIONALMENTE UTILIZADOS PARA DESCREVER A GLICÓLISE DO PET	26
2.4.1 Modelo shrinking core ou de núcleo de retração	28
2.4.2 Modelo de primeira ordem.....	29
2.4.3 Modelo de crescimento-nucleação Avrami	30
2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	32
2.5.1 Análise multivariada de dados do NIR.....	34
2.5.1.1 Determinação do conjunto de dados/ amostras e dos valores de referência	35
2.5.1.2 Aquisição e pré-processamento dos dados.....	36
2.5.1.3 Cálculo do modelo de regressão, validação e predição	37
2.5.2 Monitoramento por infravermelho da reação de despolimerização do PET 41	
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 SÍNTESES DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS	43
3.1.1 Método de coprecipitação.....	44

3.1.2 Método da ureia	47
3.2 CARACTERIZAÇÕES DE CATALISADORES E PRECURSORES.....	49
3.3 TESTES DE DESEMPENHO CATALÍTICO NA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET E ESTUDO CINÉTICO	52
3.4 TESTE DE ESTABILIDADE POR CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO E REUSO DOS CATALISADORES MAIS EFICIENTES.....	54
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET ...	55
3.6 ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO EM SITU POR INFRAVERMELHO	55
3.6.1 Determinação do caminho óptico	55
3.6.2 Monitoramento exploratório da reação de glicólise catalisada.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES	56
4.1.1 Materiais sintetizados por método de coprecipitação.....	56
4.1.2 Materiais sintetizados por método da ureia	68
4.2 TESTES DE DESPOLIMERIZAÇÃO POR GLICÓLISE.....	80
4.2.1 Atividade dos materiais preparados por coprecipitação	80
4.2.2 Atividade dos materiais preparados pelo método da ureia	82
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLICÓLISE	83
4.4 ESTUDO CINÉTICO E REUSO DOS CATALISADORES	87
4.4.1 Cinética do catalisador obtido por coprecipitação $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$- Sod	87
4.4.2 Cinética do catalisador obtido pelo método da ureia $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$-Ureia	89
4.5 MONITORAMENTO POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO DA REAÇÃO DE GLICÓLISE CATALISADA	92
4.5.1 Avaliação do caminho óptico	92
4.5.2 Monitoramento exploratório da reação de glicólise catalisada.....	94
CONCLUSÃO	97
5 PERSPECTIVAS	98

REFERÊNCIAS.....99

1 INTRODUÇÃO

O Poli (tereftalato de etileno) (PET) é um polímero normalmente advindo de recursos não renováveis - o petróleo - e devido às suas características de transparência, resistência mecânica e química é amplamente utilizado para a produção de embalagens, principalmente aquelas de uso único (*single use*), como garrafas de bebidas e embalagens de alimentos (Barnard; Arias, 2021).

A produção mundial de PET corresponde a 6% do total da fabricação de plásticos, o que já ultrapassa a marca de 22 megatoneladas por ano (Plastics Europe, 2022). Portanto, leva a uma geração de resíduos pós-consumo, os quais precisam de uma destinação adequada para não gerarem impactos ambientais, principalmente no ambiente marinho. Tendo em vista isso, uma das medidas que vêm sendo adotadas é o prolongamento da utilização do PET através de medidas de economia circular como o reuso, o aproveitamento energético ou a reciclagem. Essa última, em particular, reduz o uso de recursos fósseis e pode ser do tipo física ou química (Nandi *et al.*, 2023).

A reciclagem física é o uso direto da resina pós-consumo antecedido de simples tratamentos de trituração e limpeza, o que tem menor custo, mas apresenta a desvantagem da perda de características mecânicas, o que reduz o número de ciclos de uso do material. Por isso, vem se destacando a reciclagem química, que tem por objetivo transformar o polímero em moléculas menores que podem ser utilizadas para produzir outros materiais ou ainda o PET original, como é o caso da despolimerização no monômero Bis-2-hidroxitereftalato de etileno – BHET. O BHET ainda pode ser utilizado em outras aplicações como a obtenção de poliuretano, plastificantes, resina epóxi e amaciante têxtil (Cao *et al.*, 2022). As reações de obtenção de moléculas menores podem ser via alcoólise, hidrólise, aminólise e glicólise. Esta última reação tem ganhado especial importância comercialmente, entretanto, ela é muito lenta em condições brandas de reação e precisa da utilização de catalisadores para torná-la viável comercialmente (Khopade, Chikkali e Barsu, 2023).

Alguns catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido reportados como ativos na reação de glicólise, sendo empregados, por exemplo, óxidos metálicos (Arcanjo *et al.*, 2023), líquidos iônicos (Wang *et al.*, 2023) e estruturas metalorgânicas (MOFs – *Metal Organic Frameworks*) (Yang *et al.*, 2021). Destaca-se ainda a

atratividade dos catalisadores heterogêneos e, em especial, os óxidos metálicos devido à sua facilidade de separação (Bohre *et al.*, 2023).

A escolha da composição e forma de síntese desses materiais catalisadores têm forte influência em sua atividade, que, por sua vez, é função de características como acidez, tamanho de partícula e área superficial. Tem sido apontada a obtenção de óxidos obtidos a partir da calcinação de materiais precursores como a hidrotalcita com área superficial alta e com grande atividade na reação de despolimerização, havendo ainda uma oportunidade de exploração das condições de obtenção desse precursor na literatura, como por exemplo, a escolha dos metais e o método de síntese (Thiyagarajan *et al.*, 2022).

A hidrotalcita é um material encontrado naturalmente no meio ambiente na forma de $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e composição aproximada de $[\text{MII}_{(1-x)}\text{MIII}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, em que MII é o metal bivalente; MIII, o trivalente; x é a concentração de MIII, A^{n-} é o ânion de compensação e m é a quantidade de água de solvatação no cristal. A síntese de hidrotalcita pode ser feita em laboratório através de vários métodos como, por exemplo, a precipitação, coprecipitação e método da ureia. Dentre os fatores importantes para a obtenção de um material com boas características, como a cristalinidade, estão a escolha dos metais, os quais devem ter o raio iônico próximo ao do magnésio/alumínio, como no mineral original; e o pH adequado para garantir a precipitação completa das espécies que se pretende incorporar à estrutura. Além disso, outras variáveis importantes são a temperatura e a velocidade de introdução do íon precipitante no meio reacional que pode ser por adição direta brusca, gotejamento ou mesmo controlada por outra reação (Sharma *et al.*, 2023).

O uso de óxidos mistos derivados de precursor hidrotalcita foi inicialmente explorado na glicólise por Chen *et al.* (2014) em que foi verificado um melhor rendimento do produto BHET (~80%) para óxidos de zinco e alumínio, enquanto que a combinação Ni-Al obteve valores inferiores a 20%. Em um trabalho recente, (Kumari *et al.*, 2023) constatou resultados diferentes para o Ni-Al em torno de 65% (após 3h) e acrescentou resultados de despolimerização utilizando outros metais, por exemplo o Mn-Al, este obtendo como rendimento de produto em torno de 79% (após 3h). Na verificação de literatura, identificou-se que há uma lacuna quanto ao estudo

de interação promotora ou sinérgica de óxidos trimetálicos, como a combinação de Ni-Mn-Al e a exploração dos métodos de síntese do precursor.

Outro ponto de otimização da operação da reação de glicólise é quanto ao acompanhamento do seu progresso através das medidas de conversão de PET e rendimento de BHET, que são feitas comumente através da parada do reator, separação dos componentes do meio reacional seguida de pesagem ou medição por cromatografia de alta eficiência (CLAE) associada a um detector (Jin *et al.*, 2021). Uma alternativa ágil e menos custosa é o monitoramento *in-situ* utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho médio e próximo, a qual já foi utilizada para acompanhar a reação de policondensação do PET de forma bastante satisfatória por Amari e Ozaki (2002a), mas ainda não foi empregada na reação de despolimerização via glicólise do mesmo polímero. Essa forma de acompanhamento tem como vantagens ser não destrutiva, permitir facilmente a tomada de dados de cinética da reação e a medição online em processo.

Assim, tendo em vista o problema ambiental de descarte de plásticos e a necessidade de otimização da reação de glicólise do PET, o objetivo geral deste trabalho é obter catalisadores heterogêneos ativos óxidos metálicos de Ni, Mn e Al a partir de precursores hidrotalcita e com alto índice de rendimento na reação de despolimerização do PET em seu monômero BHET via glicólise, assim como, desenvolver um método de acompanhamento *in-situ* da reação utilizando espectroscopia de infravermelho próximo. Para alcançar isso, traçaram-se os seguintes objetivos específicos:

- Identificar se a variação da composição dos óxidos metálicos de Ni-Mn-Al obtidos a partir de precursores influencia a atividade catalítica na glicólise do PET.
- Verificar a influência do método de síntese dos precursores hidrotalcitas (método da ureia e coprecipitação de baixa supersaturação) na atividade catalítica dos óxidos preparados na despolimerização do PET.
- Testar a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia do infravermelho próximo no monitoramento da reação de glicólise do PET.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, será apresentado o levantamento bibliográfico de conceitos-chaves relacionados a esta pesquisa e o respectivo estado da arte.

2.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

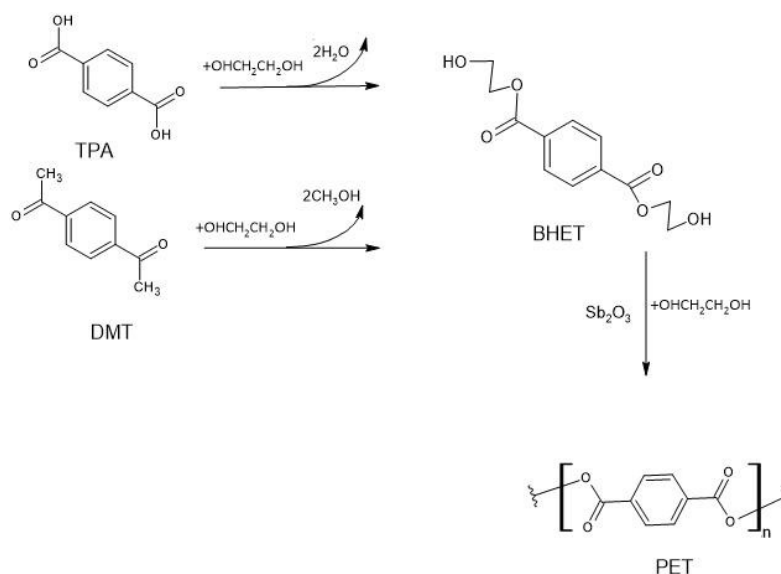
Os plásticos são materiais sintéticos que tiveram seu maior desenvolvimento no início do século XX e surgiram como uma proposta de um novo material que conseguisse acompanhar a industrialização em voga. Eles apresentam natureza polimérica e após mais de um século estão extremamente popularizados e arraigados nos mais diferentes setores da economia como, por exemplo, a agricultura, a indústria aeroespacial, a alimentícia e a hospitalar. Sendo produzidas quase 400 Mton por ano, das quais 50% são destinadas para serem usadas uma única vez (*single use*) (Lebreton e Andrady, 2019). Estima-se que em 2028 essa produção movimente 750 bilhões de dólares por ano na indústria mundial, o que configura uma *commodity* (Hyunjung e Ilyas, 2023)

Dentre os plásticos mais populares, está o Poli (tereftalato de etileno) ou PET, que é um poliéster termoplástico e uma resina semicristalina transparente de fórmula reduzida $(C_{10}H_8O_4)_n$. Ele foi primeiramente sintetizado em 1941 pelos ingleses Whinfield e Dickson e foi produzido industrialmente a partir de 1953 pela DuPont (Veit, 2022). Atualmente, a sua produção é destinada a 83% da demanda mundial de resina para a produção de garrafas de uso único, 52% da demanda por fibra têxtil e 70% da demanda por fibra em geral. Dentre as características que o levaram a esse patamar estão: baixa densidade, baixo custo, alta resistência química e mecânica, não ser nocivo ao contato com o corpo e ser barreira para gases (Nandi *et al.*, 2023).

A produção convencional desse polímero é feita via policondensação do dimetil tereftalato (DMT) ou do ácido tereftálico (TPA), que ocorre em duas etapas: Primeiramente, ocorre a esterificação do DMT ou TPA pelo etilenoglicol, com liberação de metanol ou água, respectivamente, os quais são removidos por destilação, e formação do monômero e oligômeros de Tereftalato de bis-2-hidroxietileno (BHET); posteriormente, o monômero formado é policondensado entre os grupos hidroxietil, sendo comumente catalisado pelo Sb_2O_3 e formando, assim, o PET (Shojaei, Abtahi e Najafi, 2020), conforme mecanismo mostrado na Figura 1.

O processo de produção do PET pode ser controlado para obter diferentes graus de aplicação: desde fibras e filmes a plásticos moldáveis. Os aspectos de controle são principalmente a viscosidade intrínseca (em torno de 0,4 – 1 dL/g), a quantidade de água ou metanol residual, o tempo de cristalização e massa molecular que pode chegar a mais de 30000 g/mol, como é o caso do PET empregado na fabricação de garrafas (Barnard e Arias, 2021).

Figura 1 - Mecanismo de policondensação do PET.



Fonte: O autor, adaptado de Barnard e Arias (2021)

2.1.1 Gerenciamento de resíduos do PET

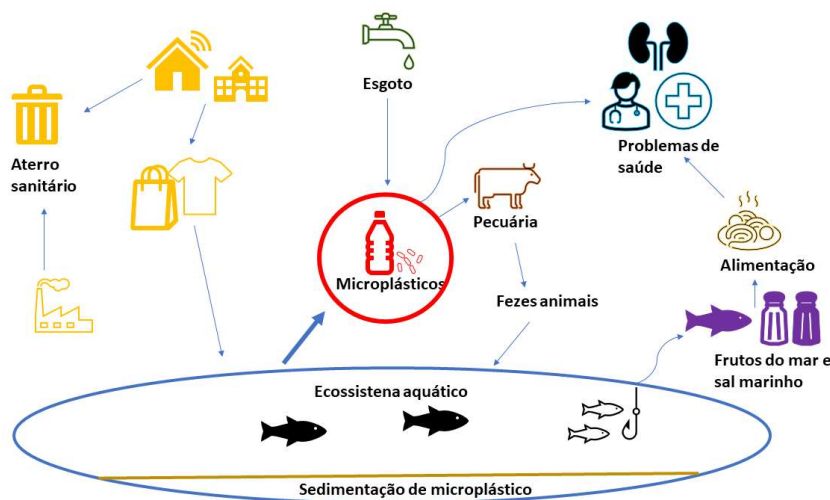
O amplo uso do PET, principalmente na modalidade de uso único, propõe um desafio quanto ao gerenciamento dos seus resíduos, que em volume mundialmente chegam a 368 milhões de metros cúbicos por ano (Barnard e Arias, 2021). Esse número tende a crescer dada a importância desse material, principalmente em circunstâncias como a pandemia do Covid-19 que aumentou o uso da quantidade de plásticos hospitalares e embalagens de entrega. Em Singapura, por exemplo, durante um *lockdown* de 8 semanas, foram geradas 1470 toneladas de lixo plástico devido a embalagens (Bohre *et al.*, 2023). Há de se destacar, entretanto, que boa parte desse material pós-consumo de PET tem sido submetida a alguma forma de reciclagem. Por exemplo, no Brasil, é considerado que 56,4% do PET pós-consumo seja reciclado

(ABIPET, 2022). Ainda assim, uma parte desse material acaba sendo destinada aos aterros sanitários, o que não é sustentável a longo prazo.

Uma outra problemática se refere à disposição incorreta do plástico pelo próprio consumidor final no meio ambiente, o que precisa ser enfrentado por políticas públicas de conscientização e cadeias mais fechadas do ciclo do produto. O alcance de contaminação desses resíduos de PET incorretamente dispostos vai desde o Himalaia até os depósitos subaquáticos e na forma de particulados. A produção de microplásticos (<5 mm) de PET, em especial, chega a 8 milhões de metros cúbicos por ano. Eles dificultam o crescimento da microbiota marítima devido ao impedimento da passagem de luz UV, além do potencial carcinogênico da sua própria composição ou sua capacidade adsortiva de metais pesados, por exemplo; e isso reflete diretamente na cadeia alimentar e na saúde pública, conforme ilustrado na Figura 2 (Nandi *et al.*, 2023).

A necessidade de uma solução para este problema é demonstrada à medida que se torna pauta de política pública. Na agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU), há 17 objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS); o de número 12 é o Consumo e produção responsáveis e para este objetivo existem indicadores a serem acompanhados. O indicador 12.5.1, mais especificamente, se refere à tonelada de material reciclado (UN, 2023). A União europeia, por exemplo, foi bastante radical em seu objetivo com relação ao gerenciamento da cadeia de plásticos propondo a proibição de algumas embalagens de uso único (*Single-use packaging* – SUP), que, devido a sua característica intrínseca, é responsável pelo maior volume do lixo, oficializando essa medida na Diretriz 2019/904 (EU, 2019). O Brasil caminha nessa mesma direção, tendo havido projeto de Lei PL 1228/2020 com esse mesmo teor (BRASIL, 2020).

Figura 2 - Ciclo de contaminação do microplástico.



Fonte: O autor, adaptado de Nandi et al. (2023)

2.1.2 Alternativas para a destinação de resíduos de PET

Uma técnica utilizada no redesenho de cadeias de produção é a análise de estratégias 5 Rs, em referência às cinco palavras inglesas *Refuse*, *Reuse*, *Recycle*, *Reduce* e *Rot*, as quais podem ser traduzidas como Recuse, Reuse, Recicle, Reduza e Faça compostagem. Essa técnica tem algumas variações, podendo chegar a utilizar 14 definições para a inicial R, mas em que todas têm por objetivo mapear formas de cultivar a economia circular (Çimen, 2023).

Hoje se busca uma solução integrada das diferentes formas de destinação do PET pós-consumo, em que cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens. A recusa ou redução das produções de PET diminui os impactos deste material, entretanto exige a substituição por outro material, o que pode ter um impacto ainda maior e sob o ponto de vista econômico e pode não ser viável a curto/médio prazo pelo impacto no sistema produtivo atual. O reuso das embalagens ou roupas é uma alternativa viável e já vem sendo utilizado, contudo, em algum momento, após sucessivos ciclos, as características do material começam a se deteriorar e precisam ser de outra forma de utilização (Nandi *et al.*, 2023).

A compostagem, por sua vez, é uma alternativa que vem sendo testada, ainda de forma bastante incipiente, com o uso de micro-organismos que se alimentam de plástico em condições específicas (Qi *et al.*, 2023). Por fim, existe a reciclagem, que tem como vantagem dar utilidade ao lixo que não pode ser reusado e integrá-lo

novamente à indústria, o que é uma solução compreendida atualmente como sendo bastante promissora, viável e sustentável (Thiyagarajan *et al.*, 2022).

Há quatro tipos ou níveis de reciclagem. A primária é aquela que ocorre dentro do próprio processo de produção do PET no caso de peças defeituosas, em que uma parte do PET é triturado e reciclado em pequenos percentuais juntamente com o material virgem ou pode ser utilizado para produtos de menor qualidade; a secundária é aquela em que o plástico pós-consumo é separado, limpo, triturado e reintroduzido no processo ou também destinado a materiais com menor qualidade, já que a depender do tipo de intemperismo que foi submetido perde 13% de cristalinidade e, por perder suas características atrativas a cada ciclo, acaba tendo reduzido seu ciclo de vida (Nandi *et al.*, 2023). Essas duas formas de reciclagem são as mais utilizadas, devido ao seu custo-benefício, mas tem como desvantagem a perda de características mecânicas do material e dificuldades na garantia de baixa contaminação nas aplicações de embalagens de alimentos, por exemplo, embora já existam processos chamados *Super Clean* que têm garantido níveis baixos de impurezas (Benyathiar *et al.*, 2022).

A reciclagem terciária, também chamada de reciclagem química, consiste em quebrar o polímero em grupos menores de cadeia para serem utilizados em outros processos com valor agregado, existindo várias formas de ser realizada. Sua principal vantagem é que o material tem suas características mais bem conservadas ao longo dos ciclos (Nandi *et al.*, 2023).

Por fim, há também a reciclagem quaternária que é a recuperação de parte da energia do material através da incineração, o que se aplica principalmente nos casos em que o plástico está altamente contaminado e não pode ser submetido às outras formas de reciclagem. Esse método precisa de tratamento dos gases e gera resíduo que precisa ser destinado aos aterros (Barnard e Arias, 2021).

2.1.3 Reciclagem Terciária ou química

A reciclagem química é uma das soluções mais promissoras em termos de garantir uma economia circular sustentável para o PET e que está alinhada com a transição energética, uma vez que faz o material pós-consumo retornar à cadeia produtiva como matéria-prima para a obtenção de blocos/tijolos químicos para a obtenção do mesmo polímero ou de outros materiais. Este nível de recuperação

permite que o material obtido mantenha o nível de qualidade semelhante ao do original (Barnard e Arias, 2021).

Várias são as formas que vêm sendo desenvolvidas para executar a etapa de despolimerização da reciclagem do PET, as quais são em sua maioria métodos de solvólise, como: a alcoólise, a hidrólise, a glicólise e a aminólise, que divergem basicamente no reagente utilizado e no produto obtido. Há ainda variações mais atuais e consideradas quimicamente mais verdes, com o uso de condições subcríticas, supercríticas, ultrassonicagem, irradiação micro-ondas e enzimas. Um grande ponto de estudo da otimização desses processos é o uso de catalisadores que promovam maior seletividade para o produto pretendido, de forma mais limpa e mais econômica (Chen *et al.*, 2023).

A alcoólise consiste no uso de um álcool, comumente o metanol, para obter o dimetiltereftalato (DMT) e o etilenoglicol. Esse processo geralmente é feito sob alta temperatura e pressão, o que o encarece, sendo alguns esforços feitos para minimizar isso com o uso de catalisadores como acetatos metálicos e líquidos iônicos. Uma de suas vantagens é que o DMT é mais fácil de purificar do que outros produtos de despolimerização via outro método, como, por exemplo, o bis-2-hidroxi (tereftalato de etileno), entretanto, para ser reinserido no processo de obtenção do PET é necessária uma etapa de hidrólise para convertê-lo em ácido tereftálico (TPA) (Thiyagarajan *et al.*, 2022).

A aminólise é um método solvolítico que usa uma amina para gerar amidas de TPA e etilenoglicol e apresenta como barreiras o alto consumo de energia e a dificuldade de separação do produto. Algumas alternativas vêm sendo exploradas como o uso de cossolventes, micro-ondas e catalisadores orgânicos (Nandi *et al.*, 2023).

A hidrólise consiste no uso da água como reagente para a obtenção do ácido tereftálico e etilenoglicol podendo ocorrer em meio ácido, básico ou neutro e com o uso de catalisadores. São necessárias condições de alta temperatura e pressão e o processo de purificação do TPA não é considerado atualmente viável economicamente devido a sua baixa solubilidade em vapor (Shojaei, Abtahi e Najafi, 2020).

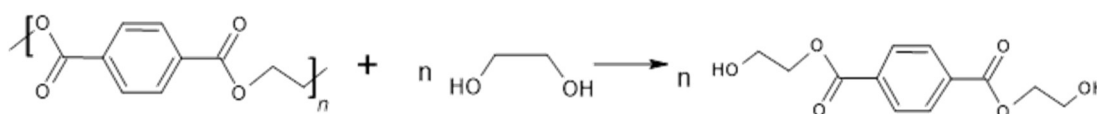
Um processo relativamente novo é o uso de enzimas para a quebra do PET por hidrólise em condições de temperatura e pressão baixas e mais seletivas para a despolimerização de polímeros específicos, que são encontrados em compósitos. Entretanto, sua atividade é bastante dependente das condições do material de origem e sensível a variações de temperatura e pH (Carniel, Waldow e Castro, 2021).

Por fim, tem-se a glicólise que será mais bem discutida no próximo tópico, uma vez que faz parte do escopo desse estudo.

2.2 DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET VIA GLICÓLISE

A glicólise é uma reação de transesterificação em que o PET reage com um glicol, comumente o etilenoglicol, gerando o bis-2-hidroxi-(tereftalato de etileno) - BHET, que é o monômero do próprio PET, conforme a Figura 3.

Figura 3 – Reação de despolimerização do PET em BHET.



Fonte: O autor

Uma análise bibliográfica realizada por Bohre et al. (2023) demonstra que a glicólise é um dos processos mais pesquisados atualmente e com mais publicações do que outros métodos. Dentre suas vantagens está que o BHET obtido pode ser diretamente inserido no processo mais comum de policondensação do PET (por derretimento) em oposição ao que ocorre com o DMT e o TPA, que ainda passam por uma etapa de conversão em BHET. Além disso, a glicólise precisa de condições de temperatura branda e baixa pressão, ou seja, em torno de 200°C e podendo ser à pressão atmosférica.

A viabilidade econômica desse processo tem sido demonstrada pela existência de diversas plantas como a PerPETual Technologies que converte 2 milhões de garrafas/dia em filamentos têxteis na Índia, Turquia e Coreia do Sul; A Jeplan Technologies alocada no Japão com plantas de reciclagem processando 22 kton/ano de garrafas e 2 kton /ano de roupas; A Ioniqa Technologies instalada na Holanda que já processa em escala piloto 10 mil toneladas/ano de garrafas e está em pretensão de

escalar industrialmente; e a Nan Ya Plastics em Taiwan que processa 216 quilotoneladas de garrafas (Hann e Connock, 2020). Sabe-se ainda que grandes empresas fazem uso desse método de reciclagem como a DuPont, Goodyear e Shell Polyester (Barot *et al.*, 2019).

A reação é feita geralmente em torno da temperatura de evaporação do etilenoglicol, 196°C e pressão atmosférica, mas existem estudos em condições supercríticas e subcríticas, que tem valores de rendimento de BHET altos, em torno de 94%, no entanto, essas condições são mais caras. Há também utilizações de micro-ondas como fonte de energia, que é quimicamente mais verde, mas menos viável industrialmente, além de perder parte do BHET produzido por vaporização (Benyathiar *et al.*, 2022).

Embora haja várias vantagens, aplicações e certa maturidade comercial, o PET reciclado (r-PET) grau alimentício ainda continua mais caro do que o PET virgem, com uma diferença de cerca de US\$ 314/ tonelada, o que tem motivado formas de redução de custos energéticos e aumento de rendimentos através do estudo de catalisadores mais apropriados (Nandi *et al.*, 2023).

2.2.1 Catalisadores aplicáveis à glicólise do PET

A pesquisa de otimização da reação de despolimerização do PET tem caminhado no sentido de explorar metodologias de obtenção do catalisador empregado, busca por melhores rendimentos de BHET, melhor biocompatibilidade e avaliação do ciclo de vida (*Life- Cycle Assessment* - LCA) desses materiais (Bohre *et al.*, 2023).

O estudo da reação em meio homogêneo foi feito utilizando catalisadores clássicos em reações de transesterificação como os acetatos e sulfatos metálicos e apesar de alcançarem rendimentos razoáveis de BHET, possuem como desvantagem uma maior contaminação do monômero obtido com metais, o que prejudica a qualidade do PET reciclado e ainda traz prejuízos ambientais (Jeya *et al.*, 2022). Semelhantemente, o uso de líquidos iônicos apesar de vantajoso com respeito a sua baixa volatilidade e alto número de reuso, depende de uma boa separação para garantir um processo ambientalmente limpo. Outras pesquisas foram ainda desenvolvidas utilizando polioxometalatos, complexos organometálicos e solventes eutéticos profundos (*deep eutetic solvents*). Estes últimos são misturas com ponto de

fusão inferior ao dos seus componentes, que são compostos orgânicos, sendo um deles doador e o outro receptor de hidrogênio (Thiyagarajan *et al.*, 2022).

Considerando as dificuldades ainda encontradas pelos catalisadores homogêneos, os materiais heterogêneos surgem como uma alternativa para redução de custos com sua separação e redução da contaminação do produto de despolimerização. Algumas propriedades têm sido bastante exploradas, como a obtenção de nanopartículas dos metais ativos (Fuentes *et al.*, 2020), o aumento de área superficial através de síntese de estruturas lamelares ou compósitos e a utilização dos íons metálicos do Zn, Mn e Fe.

Em um trabalho realizado por Alzuhairi, Khalil e Hadi (2017) foi observado que o óxido de zinco em nanopartículas apresentou desempenho superior a micropartículas, chegando ao rendimento em BHET de 90%, indicando que o tamanho de partícula é um fator importante para essa reação. A importância do tamanho de partícula foi corroborada em outro estudo (Bartolome *et al.*, 2014) com rendimento em BHET de 100% quando a reação foi catalisada utilizando nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as quais apresentaram a vantagem de facilidade na separação por serem paramagnéticas, além do excelente desempenho catalítico.

A influência da utilização de estruturas lamelares ou nanotubos associados mostrou-se bastante vantajosa como foi mostrado por trabalho de Jeong *et al.* (2021) em que foram obtidas nanofolhas de hidróxido duplo lamelares de Fe III através de um método de exfoliação, sendo obtido um rendimento do monômero de 100% em 30 minutos. Da mesma forma, em outro estudo em que o Fe_3O_4 foi incorporado em nanotubos de carbono, foi obtido 100% de rendimento em 120 min e 190°C (Al-Sabagh *et al.*, 2016). Comportamentos semelhantes envolvendo outros óxidos metálicos incorporados em estruturas lamelares ou nanotubos como o grafeno (Jin *et al.*, 2021), titânio (Lima *et al.*, 2019) e o nitreto de boro (Nabid, Bide e Jafari, 2019) demonstraram o comportamento sinérgico em compósitos para essa reação.

Outra tendência mais recente é a imobilização de líquidos iônicos em suportes formando os chamados líquidos iônicos sólidos, o que tem por objetivo resolver o problema da separação desses materiais do meio reacional, inclusive com a inclusão de óxidos paramagnéticos, como foi o caso do líquido iônico FeCl_4 metilimidazólio incorporado em sílica juntamente com o óxido de ferro II e III, que alcançou 100% do produto desejado em 12 ciclos durante 24h (Cano *et al.*, 2020).

O uso de catalisadores de óxidos mistos também é uma outra abordagem de melhoria da atividade catalítica para aproveitamento das interações eletrônicas e aumento de sítios ácidos e básicos no catalisador. A principal forma de obtenção desses óxidos para catálise da despolimerização tem sido através de precursores hidróxido duplo lamelares. Chen et al. (2014) realizaram um estudo com óxidos mistos de Zn e Al obtidos a partir de precursor hidrotalcita e obteve bons rendimentos de BHET, em torno de 80%, muito associado ao equilíbrio alcançado entre os sítios ácidos devido ao alumínio e os sítios básicos do óxido.

Aproveitando a versatilidade do precursor hidrotalcita, em outro estudo (Eshaq e Elmetwally, 2016) foi introduzido o íon magnésio juntamente ao Zn e Al e, foi observado, que essa modificação possibilitou o aumento de sítios ativos ácidos moderados, o que pareceu ser importante para a reação. Arcanjo et al. (2023) também empregaram o magnésio em precursores hidrotalcita juntamente ao ferro e alumínio, ressaltando o fator da biocompatibilidade dos óxidos formados e encontrando melhores resultados de reuso e conversão de PET para a combinação Mg-Fe.

O uso de espinélios metálicos com fórmula AB_2O_4 também vem sendo investigado na despolimerização, em especial pelas melhores áreas específicas e maiores disponibilidades de sítios ácidos (Zhang *et al.*, 2022). Em um trabalho bastante interessante, um espinélio de $CoFeO_4$ foi modificado por líquido iônico contendo grupo carboxila (Wang et al., 2021c) como surfactante, o que melhorou a interação com o etilenoglicol, com consequente aumento do rendimento de BHET e da reciclabilidade.

A utilização de zeólitas ainda é pouco explorada, embora seja um material versátil. Recentemente, Yao et al. (2022) impregnou uma zeólita SBA-15 com óxido de zinco e obteve 91% de rendimento de BHET e razoável reciclabilidade.

Com o propósito de melhorar a biocompatibilidade e a avaliação do ciclo de vida dos catalisadores empregados no processo de despolimerização, uma outra tendência é a utilização de biomassa, principalmente na forma de cinzas, como é o caso do uso da casca de laranja, composta principalmente de CaO , K_2O , SO_3 e P_2O_5 (Lalmangaihzuola *et al.*, 2021) e das folhas de bambu, composta majoritariamente de sílica, SO_3 , CaO e K_2O (Laldinpuui *et al.*, 2021). Uma das vantagens desses materiais é que eles apresentam óxidos metálicos naturalmente e ainda podem ser

usados como suporte para outros metais. Um desafio ainda encontrado é a capacidade de reuso que é baixa.

Outros materiais que têm ganhado interesse são as estruturas organometálicas (MOFs), que são estruturas cristalinas, com alta área específica e apresentam resistência térmica. As zeólitas imidazolatos (ZIFs) têm apresentado bons resultados em termos de rendimento do BHET e quantidades de reuso, principalmente quando associadas a espinélios como o de CoFe_2O_4 (Wang et al., 2021b) ou ainda quando utilizadas para imobilizar solventes eutéticos profundos (*deep eutetic solvents*) a base de acetamida e sais metálicos (Wang et al., 2021a), que acabam por funcionar como sítios ácido/base promotores da reação. Outra classe desses materiais são os metal-azolatos (MAFs) que apresentam alta porosidade. Uma constatação importante foi a influência dos tamanhos dos poros na capacidade dos dímeros de BHET difundirem e acessarem os sítios ativos (Yang et al., 2021).

Na Tabela 1, está listado um resumo dos mais recentes catalisadores heterogêneos e suas respectivas condições de reação e resultados. Al-Sabagh et al. (2016) obteve para o catalisador de Fe_2O_3 em nanotubos de carbono 100% de rendimento de BHET em 120 minutos, embora tenha precisado de uma razão de catalisador/PET alta de 5% e um maior excesso de etilenoglicol. Algo parecido foi reportado por Nabid et al (2017) que utilizaram Fe_2O_3 em N-grafeno como catalisador. Cano et al (2020) associou o ferro a um líquido iônico, na forma de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e FeCl_4 metilimidazólio, obtendo 12 ciclos de reuso com manutenção do rendimento de BHET em 100%, embora tenha necessitado 15% de razão catalisador/PET. Jin et al (2021) estudaram um catalisador de MnO_2 em grafeno e obtiveram rendimento de BHET de 100%, precisando apenas de 0,01% de catalisador, embora tenha utilizado um alta razão de etilenoglicol/PET de 18,5, o que pode indicar dificuldades em relação à difusão do etilenoglicol sobre o sólido. Materiais hidrotalcita sem calcinação de NiAl e MnAl foram utilizados por Kumari et al (2023), com menor razão de etilenoglicol/PET de 5, mas obtendo valores baixos de rendimento de BHET de 65 e 79%, respectivamente. Arcanjo et al utilizaram óxidos de MgFe como uma alternativa de material biocompatível e obtiveram rendimento de 86% de BHET, em 60 min, com baixas concentrações de catalisador e de reagentes. Por fim, como é possível perceber ainda existe espaço para a otimização das condições da reação de glicólise, principalmente na redução da concentração de catalisador/reagentes utilizados, assim como o número de ciclos de reuso.

2.3 HIDROTALCITAS

As hidrotalcitas são argilas aniônicas naturais do tipo brucita consistindo em metais divalentes e trivalentes coordenados octaetricamente por hidroxilas, formando lamelas ou folhas que se sobrepõem compensadas eletronicamente por água e ânions de compensação como o carbonato, daí sua denominação de hidróxidos duplo lamelares (HDLs). Sua descoberta remonta a 1842 na suíça, mas sua aplicação com empregos mais nobres como a catálise somente despontou a partir de 1970, recebendo o nome original de hidrotalcita devido a sua composição conter água e ter aparência semelhante ao talco. A sua forma encontrada naturalmente como mineral é $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e pode ser obtida sinteticamente com a composição $[\text{MII}_{(1-x)}\text{MIIX}(\text{OH})_2](\text{A}^{-n})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, em que MII se refere ao metal divalente, MIII ao metal trivalente, m é a quantidade de moléculas de água interlamelares, A^{-2} é o ânion de compensação e x é a fração molar do cátion metálico trivalente, que pode variar em geral de 0,17 a 0,33. (Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991).

A utilização desses materiais é bastante promissora e com diversidade de aplicações devido à capacidade de ajuste de suas propriedades através do método de síntese, das condições empregadas na síntese (pH, temperatura, tempo de envelhecimento), do ânion de compensação e metais empregados, da razão molar entre os metais (MII/MIII), dentre outras possibilidades que permitem melhores propriedades. Além disso, este material já possui características intrínsecas que o associam à sustentabilidade, como a biocompatibilidade e métodos de síntese ambientalmente mais limpos além de sua capacidade adsorvente, catalítica e semicondutora (Kumari *et al.*, 2022).

Os HDLs encontram uma ampla gama de aplicações: desde seu uso na prevenção de corrosão de estruturas de concreto agindo como sequestrantes de cloreto, por exemplo, ou ainda na obtenção de baterias, eletrodos, placas solares. Há ainda a aplicação avançada em reações de fotorredução do CO_2 em combustíveis, conversão de biomassa em biocombustíveis, no tratamento de água e de outros efluentes (Trujillano, Labajos e Rives, 2023).

Tabela 1 - Resumo dos catalisadores heterogêneos mais recentes aplicados à glicólise do PET.

(Continua)

Catalisador	Percentual mássico Catalisador/ PET (%)	Razão mássica EG/PET	Tempo (min)	T (°C)	BHET (%)	Reusos	Referência
Fe ₂ O ₃ em nanotubo de carbono	5	10	120	190	100	8	(Al-Sabagh et al., 2016)
Mg-Zn-Al (Óxidos a partir de HDL)	1	10	180	190	75	4	(Eshaq; Elmetwally, 2016)
Nano-ZnO	0,05	4	60	190	90	-	(Alzuhairi; Khalil; Hadi, 2017)
γ-Fe ₂ O ₃ em N-grafeno	10	13,3	180	195	100	5	(Nabid et al., 2017)
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ e FeCl ₄ metilimidazólio	15	10	1440	180	100	12	(Cano et al., 2020)

Fonte: O autor

Tabela 1 - Resumo dos catalisadores heterogêneos mais recentes aplicados à glicólise do PET

(Continuação).

Catalisador	Percentual mássico Catalisador/ PET (%)	Razão mássica EG/PET	Tempo (min)	T (°C)	BHET (%)	Reusos	Referência
Fe III nanofolha	0,01	18,5	30	200	100	5	(Jeong et al., 2021)
MnO ₂ em grafeno	0,01	18,5	10	200	100	5	(Jin et al., 2021)
CoFe ₂ O ₄ +ZIF	1	5	60	195	88,5	5	(Wang et al., 2021b)
Zn- MAF	1	6	240	180	81,7	5	(Yang et al., 2021)
ZnO/SBA-15	1	4	60	197	91	6	(Yao et al., 2022)
HDLs Ni-Al / Mn-Al	1	5	120	200	65/ 79	-	(Kumari et al, 2023)
Mg-Fe (Óxidos a partir de HDL	0,5	5	60	200	85,4	5	(Arcanjo et al., 2023)

Fonte: O autor

Na catálise heterogênea, esses materiais apresentam como pontos de interesse: a sua elevada área específica, principalmente após tratamento térmico, quando são obtidos óxidos mistos dos metais empregados; a sua alta estabilidade; o efeito memória de recuperação da forma de lamelas mesmo após calcinação e a disponibilidade de pontos ácidos e básicos de Brønsted-Lewis, representados nas hidroxilas ligadas aos metais (ácido de Brønsted), os cátions metálicos (ácido de Lewis) e os óxidos metálicos (base de Lewis), o que são características ajustáveis na arquitetura do catalisador (Sharma *et al.*, 2023).

2.3.1 Métodos de obtenção de materiais do tipo hidrotalcita

Uma das formas de manipular e melhorar as características interessantes das hidrotalcitas ou dos materiais derivados delas, como os óxidos mistos, é através do método de síntese, os quais são diversos, sendo os mais conhecidos: a síntese hidrotérmica, precipitação, coprecipitação, sol-gel, mecanoquímico, método da ureia, dentre outros.

O método hidrotérmico é feito em autoclave, nas temperaturas de 60-200°C sob a pressão gerada pelo próprio vapor e utilizando a solução básica contendo os metais que se deseja compor a hidrotalcita. O tempo de síntese pode variar de horas a dias e o resultado característico é a obtenção de materiais com partículas grandes (da ordem de micrômetros) e muito cristalinas. O método sol-gel consiste em converter uma solução de alcóxidos metálicos em um gel que será submetido a um tratamento térmico e depois uma hidrólise ácida para a remoção da parte orgânica. Sua grande vantagem é a possibilidade de estender a fração molar do alumínio na estrutura se comparado à precipitação (Conterosito *et al.*, 2018).

O método mecanoquímico é uma forma de síntese relativamente recente na obtenção de HDLs e consiste na trituração direta dos sais metálicos com uma base, por exemplo, o hidróxido de sódio, podendo também ser feito com pequenas quantidades de líquido. Sua vantagem é a rapidez de síntese, a necessidade de pouco ou nenhum solvente, entretanto, são obtidas hidrotalcitas com menor cristalinidade do que a partir de outros métodos (Kameliya *et al.*, 2023).

A coprecipitação é um dos métodos mais utilizados atualmente e se refere à técnica de precipitar em meio líquido os metais que se deseja introduzir no precursor utilizando uma base e o ânion de compensação que se deseja inserir entre as lamelas. Os metais são utilizados na forma de sais, em geral, nitratos e a base pode ser fraca ou forte como, por exemplo, hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio. A precipitação pode ser feita em condição de alta supersaturação ou baixa supersaturação. No primeiro caso, os reagentes são adicionados rapidamente ao vaso reacional sem o controle do pH e, no segundo caso, é feito o oposto, com a adição gota a gota das soluções. A precipitação em baixa supersaturação devido ao melhor controle de condições tem um preparo mais lento, mas que produz materiais de maior cristalinidade e alta área superficial. Há ainda as etapas de tratamento hidrotérmico, envelhecimento e lavagem para a remoção de íons indesejáveis (Chaillot, Bennici e Brendlé, 2021).

O método da ureia é um método de precipitação que se baseia na hidrólise da ureia para obter o agente precipitante, que é o carbonato, liberado de forma controlada pela reação, de forma que é mais lenta do que outros métodos de precipitação, o que colabora para a obtenção de características interessantes como maior área superficial e cristalinidade, embora possa ter grandes partículas, da ordem micrométrica. É conhecido, por exemplo, que a precipitação/coprecipitação costuma produzir agregados de placas na forma *sand-rose*, que diminuem a área superficial e porosidade, enquanto que no método da ureia as placas são formadas separadamente. Existem ainda outras formas de diminuir ainda mais a agregação de placas que é a utilização de misturas orgânico-aquosas na reação, como feito por Adachi-Pagano, Forano e Besse (2003) que utilizaram uma mistura etilenoglicol/água.

2.4 MODELOS CINÉTICOS TRADICIONALMENTE UTILIZADOS PARA DESCREVER A GLICÓLISE DO PET

Para sistemas heterogêneos sólidos existem pelo menos quatro conjuntos de modelos utilizados para descrevê-los: de difusão, de contração geométrica, o de ordem de reação e o de nucleação e crescimento. Cada um deles considera como limitante algum processo físico ou químico envolvido no sistema: O de difusão é limitado por transferência de massa pelo mecanismo de difusão; os de contração geométrica são limitados pela transferência de massa interface sólido-

fluido, o de ordem de reação é regido pela lei ação de massas e o de nucleação/crescimento depende dos processos de cristalização/recristalização (Sangalang, Bartolome e Kim, 2015). Na Tabela 2, são mostrados alguns exemplos de equações encontradas nesses conjuntos.

Tabela 2 – Exemplos de modelos cinéticos empregados para descrever sistemas heterogêneos envolvendo sólidos.

Modelo	Equação cinética*
3-D Difusão	$kt = 1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$
Contração geométrica em volume	$kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$
Ordem de reação 1	$kt = -\ln(1 - X)$
Nucleação e Crescimento – Avrami-Erofe'ev	$kt = [-\ln(1 - X)]^{1/3}$

*k = constante cinética, t = tempo, X = Conversão

Fonte: Baseado em Sangalang *et al* (2015)

A reação de glicólise feita com o PET sólido geralmente é modelada utilizando equações de primeira ordem (Chen *et al.*, 2022), entretanto, podem aparecer outros efeitos como o tempo de ativação no início da reação e limitações de transferência de massa que a equação de primeira ordem pode não conseguir englobar a depender do catalisador e temperatura de reação (Xin *et al.*, 2021). Nesses casos, é necessário recorrer a outros modelos como o de retração geométrica, os de nucleação-crescimento ou inclusive a combinação de diferentes modelos ao longo do tempo. Recentemente, também foi empregado por Arcanjo *et al.* (2023) um rede neural ANN para o ajuste matemático dos dados experimentais da glicólise utilizando catalisadores heterogêneos de MgFe.

Sangalang, Bartolome e Kim (2015) reportaram o problema do tempo de ativação que alguns sistemas de reação de glicólise apresentavam e que não eram bem descritos pelos modelos de primeira ordem. Na verdade, o uso de modelos de ordem de reação parece ser uma simplificação do fenômeno muito mais complexo envolvendo sistemas heterogêneos, ainda mais envolvendo um polímero, uma vez que há o efeito da cristalinidade e as possibilidades de forma de ataque da cadeia (aleatório ou no final da cadeia), por exemplo. Os autores

relacionaram o tempo de ativação anômalo a um processo de reorganização do polímero que é semelhante à recristalização e, portanto, é melhor descrito por um modelo de nucleação e crescimento.

Outros sistemas com outros catalisadores podem apresentar a limitação de transferência de massa na superfície do polímero como o principal mecanismo que descreve a cinética de reação. Nesses casos, é comum a recorrência ao modelo *shrinking core*, que faz parte do grupo de retração geométrica (Wang et al., 2023). Há ainda o caso em que o modelo *shrinking core* não é suficiente para explicar toda a linha do tempo da reação, principalmente nos estágios finais em que praticamente todo PET já está convertido em oligômeros solúveis no meio reacional e estes restam ser convertidos no monômero, ou seja, existe uma coexistência de sistema heterogêneo e homogêneo, conforme apontado por Javed, Fisse e Vogt (2023)

2.4.1 Modelo shrinking core ou de núcleo de retração

De acordo com o modelo *shrinking core*, a retração de volume de uma partícula esférica e, por consequência, a taxa de massa reagida e dissolvida no etilenoglicol (m_p) é proporcional à variação total do fluxo difusivo de etilenoglicol ($N_{EG,r}$) ao longo do raio da partícula (Equação 1). A proporção é mantida pelo coeficiente estequiométrico (b) do etilenoglicol em relação ao do PET ($a=1$) e a área da esfera ($A_s = 4\pi r^2$). Como o fluxo de etilenoglicol no interior do PET é zero, a variação de massa é proporcional ao fluxo na fronteira de reação.

$$\frac{dm_p}{dt} = A_s \frac{b}{a} (N_{EG,r=R} - N_{EG,r=0}) = A_s b N_{EG,r=R} \quad (1)$$

Para sistemas heterogêneos, $N_{EG,R} = k' C_{EG,R}$, em que $k' = D/r$, sendo D a difusividade do etilenoglicol e r o raio da partícula, logo podemos reescrever a equação até a forma da Equação 2, em que o raio da partícula é função do tempo:

$$\begin{aligned} \frac{dm_p}{dt} &= b A_s k' C_{EG,s} \\ \rho_p \frac{dV}{dt} &= b 4\pi r^2 \frac{D}{r} C_{EG,s} \\ \rho_p 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} &= b 4\pi r^2 \frac{D}{r} C_{EG,s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{r_0}^r r dr &= \int_0^t \frac{bD}{\rho_p} C_{EG,s} dt \\
\frac{r^2 - r_0^2}{2} &= \frac{bD}{\rho_p} C_{EG,s} t \\
r_0^2 - r^2 &= \frac{2bDC_{EG,s}}{\rho_p} t \\
1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 &= \frac{2bDC_{EG,s}}{r_0^2 \rho_p} t = kt \\
1 - r'^2 &= kt \\
r'^2 &= 1 - kt \tag{2}
\end{aligned}$$

Sabemos também que a conversão pode ser escrita como a variação de volume da partícula:

$$\begin{aligned}
X &= \rho_p \frac{\frac{4\pi}{3}(r_0^3 - r^3)}{\rho_p \frac{4\pi}{3} r_0^3} \\
X &= 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = 1 - r'^3 \\
1 - X &= r'^3 \\
r' &= (1 - X)^{\frac{1}{3}} \tag{3}
\end{aligned}$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 2, chegamos finalmente ao modelo *shrinking core*:

$$\begin{aligned}
(1 - X)^{\frac{2}{3}} &= 1 - kt \\
1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} &= kt \tag{4}
\end{aligned}$$

2.4.2 Modelo empírico de primeira ordem

Os modelos de ordem de reação são baseados na lei de ação das massas, em que a cinética é apenas limitada pela concentração dos reagentes envolvidos, em termos matemáticos, significa dizer que a taxa de reação é proporcional à concentração, conforme descrito na Equação 5 para um caso

hipotético de reação envolvendo dois reagentes com ordens de reação a e b , respectivamente

$$\frac{dA}{dt} = kA^a B^b \quad (5)$$

Nos estudos de glicólise em que é empregado o modelo de primeira ordem, recorre-se ao recurso de utilizar o etilenoglicol em excesso, de forma que sua concentração seja praticamente constante e possa ser integrada à constante de proporcionalidade k , o que resulta na Equação 6, também denominada de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{d[PET]}{dt} = -k'[PET] \quad (6)$$

Integrando ambos os lados da Equação 6, considerando os limites de integração do tempo 0 a t e de uma concentração inicial de PET até aquela obtida no tempo t , ou seja, $[PET]$, encontramos a Equação 7.

$$-\ln \frac{[PET]}{[PET]_0} = k't \quad (7)$$

Como para sólidos faz mais sentido falar-se em termos de conversão (X), podemos reorganizar a equação anterior na forma da Equação 8.

$$-\ln(1 - X) = k't \quad (8)$$

2.4.3 Modelo de crescimento-nucleação Avrami

Este modelo foi primeiramente pensado para processos de mudança de fase, em especial a cristalização. Ele parte da ideia de que a velocidade de formação dessa nova fase ou produto depende da formação de núcleos e do crescimento destes, resultando na nova fase (Avrami, 1940).

Como os núcleos ao crescerem podem se tocar e entrar no volume do outro, foi criada uma distinção entre o volume efetivo da nova fase gerada e o volume estendido, que seriam esses crescimentos dentro da própria fase. Foi admitido, então, que a relação entre a variação de volume efetivo da fase transformada (V^a) e a variação de volume estendido (V_{ext}) é proporcional à fração volumétrica de fase não transformada, ou seja:

$$dV^\alpha = \left(1 - \frac{V^\alpha}{V}\right) dV_{ext}$$

Em que V é o volume total, incluindo a fase transformada e não transformada.

Integrando, temos que:

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - e^{-\frac{V_{ext}}{V}}$$

Para substituírmos V_{ext} , admitimos que a taxa de crescimento radial de núcleo é constante e igual a G . Temos que a velocidade de crescimento, então, é:

$$v = \frac{4\pi G^3 t^3}{3}$$

Em que t é tempo.

Considerando que o número de núcleos por volume seja constante desde o início e igual a n , a taxa global seria: n/t , assim, temos que:

$$dV_{ext} = \frac{4\pi G^3 t^3}{3} \times \frac{n}{t} \times V \times dt$$

Integrando:

$$\frac{V_{ext}}{V} = \frac{4\pi n G^3 t^3}{9}$$

Substituindo na primeira expressão:

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - e^{-\frac{4\pi n G^3 t^3}{9}}$$

Chamando $V^\alpha/V = X$ e $\frac{4\pi n G^3}{9} = k$ e reorganizando a equação, temos que

$$(-\ln(1 - X))^{1/3} = kt \quad (9)$$

Assumindo que a densidade é constante X também pode ser tomado como a conversão da massa total em massa da fase transformada.

2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS, sigla em inglês), que compreende a faixa de comprimento de onda de 750 – 2500 nm ou de número de onda de 13333 – 4000 cm^{-1} , é uma técnica bastante utilizada na caracterização e quantificação de materiais e se baseia na interação da radiação com a amostra, por meio da absorção em faixas características de energia gerando resposta que reflete a composição química de seus constituintes. Dentre suas principais vantagens, pode-se destacar rapidez na aquisição de dados, bem como sua característica não destrutiva e não invasiva, o que possibilita sua aplicação para o monitoramento de processos em tempo real e em diferentes modos como online (*in-line* ou *in-situ*), e *at-line* (Andrade, de *et al.*, 2022a; Lima, De *et al.*, 2014; Sales *et al.*, 2016; Souza e Poppi, 2012). Reduz, portanto, custos e melhora o controle mesmo em condições de temperatura e pressão consideráveis, encontrando uma ampla gama de aplicações nos mais variados campos, como por exemplo: alimentos, polímeros, indústria farmacêutica, combustíveis, análises ambientais e outros (Ozaki et al, 2021).

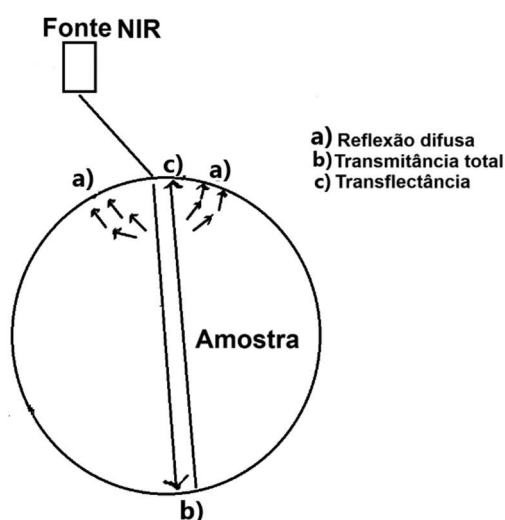
Na região NIR, a energia em geral não é suficiente para promover transições eletrônicas nas moléculas. Assim o tipo de transição possível é principalmente entre estados vibracionais. Há as transições fundamentais, que geram bandas em geral observadas no infravermelho médio, e no NIR são encontradas bandas relacionadas aos sobretons (*overtones*) e as combinações. As transições fundamentais são previstas pelo modelo de oscilador harmônico, ou seja, quando se considera que a molécula vibra semelhante a uma mola (Lei de Hooke) e são basicamente do estado de energia fundamental para estados excitados, que mostram variação do número quântico igual a 1. Os sobretons somente são explicados pelo modelo de oscilador anarmônico, em que se considera à limitação da molécula não oscilar infinitamente sem romper, e consiste nas transições entre o estado de menor energia e estados excitados, com variação do número quântico 2, 3 e etc. As combinações são modos de absorção em que dois eventos vibracionais acontecem simultaneamente numa combinação, por exemplo: $\nu_1 + \nu_2$. O grande diferencial do infravermelho próximo são as bandas de sobretons e combinações, como já mencionado, que, embora sejam sinais fracos e alargados, trazem bastante informação química sobre a

amostra, que pode ser utilizada no monitoramento de processo (Beć, Grabska e Huck, 2022).

É possível ainda dividir o espectro do NIR em três regiões: a I ($12500\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$) que está relacionada a sobretons de alta ordem e combinações, com bandas muito fracas; a II ($8500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) em que acontecem os primeiros e segundo sobretons e combinações de ligações XH ($X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$) e a III ($5500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) que possui basicamente combinações, exceto por sobretons relativos a ligações C=O (Ozaki et al, 2021).

Assim como em outras espectroscopias, a forma com que a radiação é captada durante a medida do NIR pode ser feita em diferentes modos: transmitância, transflectância, e reflexão difusa, sendo esta última a mais comum para sólidos. Na Figura 4, estão representados os diversos modos de aquisição de dados da amostra. A transmitância consiste na passagem da radiação pelo interior da amostra e captação da radiação residual em geral a 180° do feixe incidente. (Hong e Chia, 2021).

Figura 4 – Representação dos vários modos de aquisição do sinal de infravermelho próximo na técnica NIRS.



Fonte: Baseado em Hong e Chia (2021)

A transflectância consiste na passagem da radiação por todo seio da amostra até encontrar em seu final um espelho que a faz refletir e voltar novamente pelo interior da amostra. Isso equivale a obter dados com um caminho óptico duplicado. A reflexão pode ser obtida por reflexão especular, ou

seja, a radiação é captada no mesmo ângulo de incidência de forma espelhada; outro modo é a reflexão difusa propriamente dita que traz mais informação da superfície e um pouco do interior da amostra em comparação com a reflexão especular. (Pasquini, 2003).

A técnica analítica espectroscopia NIR tem chegado a um grau elevado de maturidade e deve isto ao desenvolvimento dos seus três pilares: os fundamentos das transições energéticas, a instrumentação e a quimiometria. Quanto a esses aspectos, o primeiro, ou seja, a relação entre as bandas de absorção e a real transição energética é de extrema importância para dar validade e sustentação à escolha do conjunto de comprimentos de onda que serão utilizados para a medida; a instrumentação se desenvolveu bastante em relação a miniaturização e processamento de imagem; e está baseada na tecnologia de transformada de Fourier e detectores dos semicondutores InGaAs; por fim o tratamento de dados se beneficia de técnicas multivariadas como a análise de componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), uma vez que a NIRS já foi concebida como uma técnica multivariável (Pasquini, 2018).

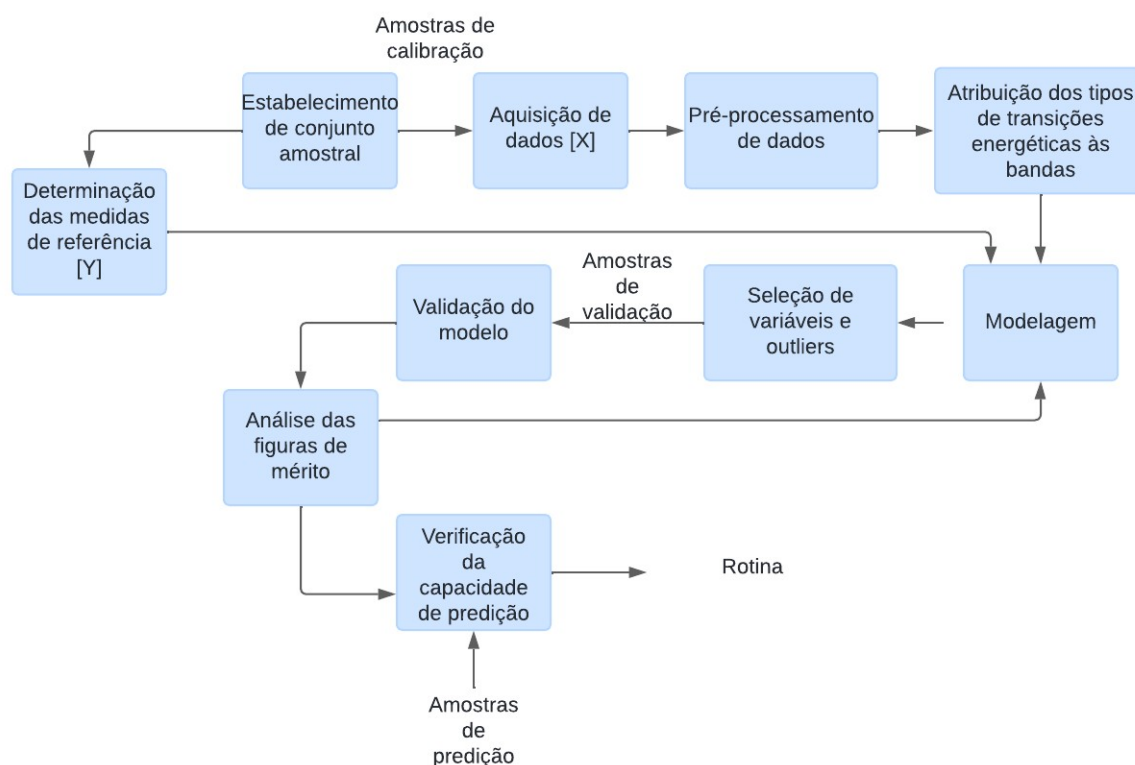
2.5.1 Análise multivariada de dados do NIR

A espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica que desde seu princípio foi associada à análise multivariada, como já mencionado. Para extrair informação confiável das medidas, faz-se necessário utilizar conjunto de variáveis (frequências/comprimentos de onda), considerando que os sinais nessa faixa de energia são altamente sobrepostos; há uma alta correlação entre as absorções em comprimento de ondas diferentes; existem as contribuições de matriz em sobreposição às do analito; assim como outras interferências que deterioram o sinal, por exemplo, variações físicas como a distribuição do diâmetro de partículas ou bolhas (Pasquini, 2018).

Assim, o desenvolvimento de um método de medição NIRS está associado a um robusto tratamento quimiométrico dos dados, incluindo a construção de modelos representativos da variabilidade das amostras na rotina de análise. Em virtude disto, foi desenvolvido pela ASTM *International* duas normas de padronização dessas práticas de análise multivariada utilizando o infravermelho.

A primeira é relativa ao desenvolvimento de modelo quantitativo, a ASTM E1655-05 - *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis* e a segunda para traçar boas práticas para modelos qualitativos, a ASTM E1790-04. De forma prática, os passos a serem seguidos no desenvolvimento de um modelo estão apontados na Figura 5 (ASTM International, 2012).

Figura 5 – Fluxograma da construção e validação de modelo multivariado para técnica NIRS.



Fonte: O autor (2025)

2.5.1.1 Determinação do conjunto de dados/ amostras e dos valores de referência

Para a construção do modelo, é necessário estabelecer conjuntos de amostras que contenham a variabilidade que será encontrada nas medidas de rotina, tanto em relação ao intervalo de concentrações e propriedades, quanto à presença de interferentes. Além disso é preciso estabelecer, em geral, três subconjuntos amostrais: de calibração, validação e predição, que serão utilizadas nos respectivos estágios que lhes dão nome.(Olivieri, 2018a)

Os seus valores de referência das amostras precisam ser definidos com precisão e exatidão, ou seja, definir com confiabilidade a matriz **Y** do modelo. Para isso, nos sistemas que for possível a construção de amostras sintéticas ou simuladas dos componentes da mistura real, estas poderão ser usadas como conjunto de calibração. Quando não for possível, como, por exemplo, em misturas complexas de petróleo, a definição dos valores de referência poderá ser realizada por um método de referência de quantificação, que tenha a sua precisão e exatidão bem definidas em validação prévia. Para a calibração, a norma ASTM 1605-05 recomenda de 30 a 50 amostras (ASTM International, 2012). Sales et al. (2019) construiu um conjunto de calibração utilizando misturas sintéticas de etanol, óleo de semente de algodão, biodiesel e glicerina para obter um método de medição desses componentes no processo de destilação reativa de biodiesel. Khodasevich e Borisevich (2021) com o objetivo de identificar e quantificar adulterações de óleo de linhaça com óleo de girassol preparou misturas desses dois óleos para serem usadas no conjunto de calibração.

Recentemente, foi proposto ainda o uso de padrões virtuais de calibração para o monitoramento da reação de transesterificação de óleo de semente de algodão, em que, a partir de dados de bibliotecas ou de medida própria, os sinais dos componentes puros podem ser combinados linearmente em diferentes proporções entre eles, reduzindo a necessidade de amostras físicas (Andrade, de *et al.*, 2022b).

2.5.1.2 Aquisição e pré-processamento dos dados

A aquisição de dados propriamente dita, corresponde à construção da matriz **X** do modelo contendo as respectivas intensidades em cada comprimento de onda para cada amostra do conjunto de calibração, seja qual for o modo de medição escolhido: transmitância, transfectância ou reflectância difusa. Em seguida, poderá ser feita a atribuição de bandas em relação aos modos e transições vibracionais, que são particulares dos analitos constituintes das amostras, que dão embasamento ao método, tais como presença de bandas relacionadas a modos vibracionais de grupamentos C-H, C=O, O-H (Ozaki, 2021).

Após isso, os dados obtidos passam pela etapa de pré-processamento que serve para remover ruídos e outras variabilidades que podem prejudicar a extração de informação realmente relevante à medida, como: ruído, espalhamento e deslocamento da linha de base. Para ser considerado adequado, esse procedimento não pode adicionar ou criar dados. Por isso, é importante ter o conhecimento das causas relacionadas a essas variabilidades, para atuar sobre elas de maneira fundamentada (Pasquini, 2003).

O pré-processamento consiste na aplicação de transformações matemáticas conhecidas que minimizem efeitos como, por exemplo, o espalhamento da radiação devido a diferenças de tamanho de partícula suspensas, o que pode ser feito pela transformação de correção de sinal multiplicativo (MSC – *Multiplicative Signal Correction*), a sua forma estendida (EMSC) ou ainda a função Variação Normal Padrão (SNV – *Standard Normal Variate*). Para casos de deslocamento de linha de base e espalhamento, também podem ser extraídas as derivadas até a 3ª ordem dos dados brutos espectrais. No entanto, o problema de aplicação das derivadas é o efeito do aumento de ruído que elas causam no sinal, desta forma, para corrigir esse efeito muitas vezes elas são aplicadas juntamente com técnicas de suavização. A lista de outros tratamentos que podem ser aplicados aos dados não se esgota (Pasquini, 2018).

2.5.1.3 Cálculo do modelo de regressão, validação e predição

a) Cálculo do modelo de regressão

Com os dados mais inteligíveis e com atribuições claras das bandas de absorção, o próximo passo é construir o modelo de regressão, que pode ser linear ou não linear a depender do tipo de relação entre os sinais espectrais e a propriedade ou quantidade a ser medida. O objetivo da modelagem linear, por exemplo, é relacionar o vetor (ou a matriz, se tem mais de uma propriedade de interesse) de medida de referência da propriedade/concentração a ser quantificada $[y]$ composta de N amostras (Equação 10) com a matriz dos espectros $[X]$ contendo f comprimentos de onda com intensidades de infravermelho medidas para N amostras. Para fazer isso, é necessário calcular o vetor $[p]$ que torna possível essa correlação e ainda um vetor de resíduos $[e]$,

que está associado às informações que não puderam ser totalmente correlacionadas e funcionam como um erro do modelo (Olivieri, 2018b).

$$[y]_{N \times 1} = [X]_{N \times f}^T [p]_{fx1} + [e]_{fx1} \quad (10)$$

Para encontrar o vetor $\mathbf{p}$, é fixada uma regra de otimização para que os valores dessa matriz sejam tais que o erro quadrático do valor predito em relação às medidas de referência seja o mínimo possível, ou seja é preciso minimizar a função da Equação 11.

$$\|e\|^2 = (Y - X^T p)^T (Y - X^T p) \quad (11)$$

Resolvendo essa equação para $\mathbf{p}$, temos que (Equação 12):

$$[p] = (XX^T)^{-1}Xy \quad (12)$$

Como, em geral, o número de variáveis f são maiores do que o número N de amostras, o posto matricial da matriz $\mathbf{XX}^T$ é deficiente, ou seja, não há independência linear suficiente para invertê-la. E ainda que f fosse menor que N , a colinearidade dos dados ainda pode trazer instabilidades ao modelo, principalmente na presença de muito ruído. Por isso, os quimiometristas começaram a fazer uso de ferramentas para a redução do número de variáveis N , para tornar o modelo com solução e estável (ASTM International, 2012).

Dentre os métodos mais utilizados para redução de variáveis e regressão linear atualmente são o MLR (Regressão linear múltipla) com seleção de variáveis, PCR (Regressão por componentes principais) e a regressão PLS (Mínimos quadrados parciais ou *partial least squares*). Quando há linearidade severa nos dados e não é possível contornar isto por meio do uso de pré-processamento ou seleção de variáveis, o método mais utilizado é a regressão de vetores suportes (SVR) ou a regressão baseada em redes neurais artificiais (ANN) (Pasquini, 2018).

Na Figura 6, está resumidamente ilustrado como os três principais métodos de regressão linear funcionam. MLR com seleção de variáveis, por exemplo, consiste em reduzir o número de variáveis a serem utilizadas para a solução do problema algébrico já apontado. A seleção de variáveis pode ser baseada na fundamentação da causa das bandas de absorção ou podem ser

utilizados algoritmos para isso. A seleção das variáveis pode promover o aumento de seletividade do conjunto de dados em relação à propriedade/concentração que se quer medir. Com a redução do número de variáveis, que não carregam informação relevante, espera-se obter um conjunto de dados menos complexo e um modelo com métricas melhores. O importante, entretanto, é que o subconjunto selecionado tenha de fato uma relação com a propriedade/análito medido. A respeito dessa etapa muito tem sido discutido sobre como tornar automático e sem viés, fazendo uso de algoritmos, embora a seleção possa ser feita pelo conhecimento do sistema e das bandas características relacionadas ao parâmetro de interesse (Araújo Gomes et al., 2022).

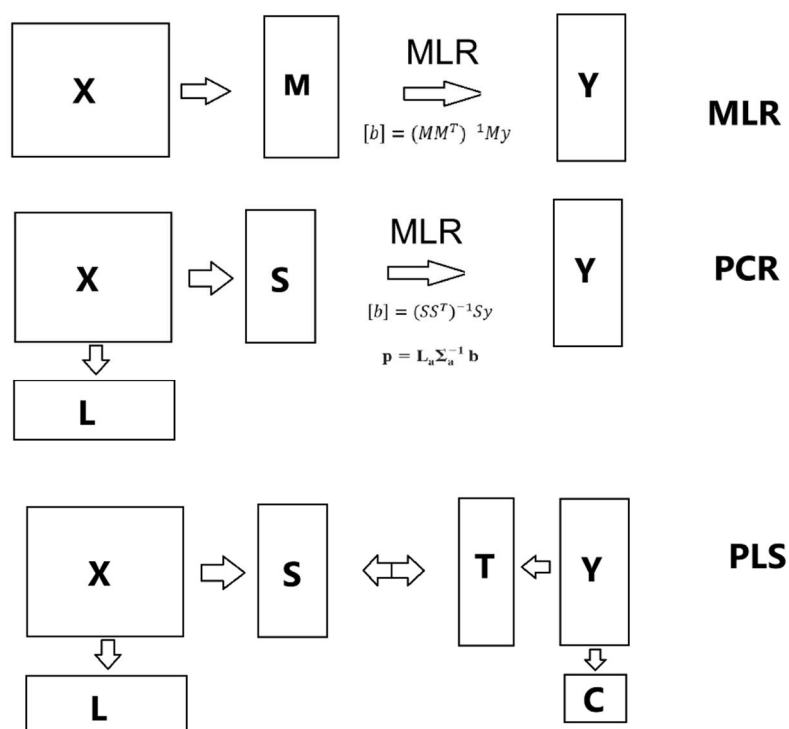
Antes de descrever os métodos de regressão multivariada, cabe uma explicação sobre um método de análise precursor, que é a análise de componentes principais (PCA). PCA, muito utilizada para análise exploratória, é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado, já que para haver a identificação dos padrões e agrupamentos de dados, não é necessário que seja dada informações prévias sobre as classes (Souza e Poppi, 2012). Ela parte da ideia de que um conjunto de dados com muitas variáveis tende a ter variáveis correlacionadas e que, portanto, para efeito de simplificação podem ser reduzidas. Para fazer isso, supõe-se que seja possível representar os dados em um novo sistema de eixos, ortogonais entre si, o que acabará por reduzir a redundância de informação, e que são combinações lineares das variáveis originais. O novo sistema de eixos, chamado de componentes principais, está na direção da variância máxima dos dados. A Equação 13 representa a decomposição dos dados, em que **D** é a matriz original de dados com *n* observações e *m* variáveis, **S** é a matriz de *scores*, **L** é a matriz de *loadings* ou pesos ou componentes principais e **e** o vetor de resíduos (Beattie e Esmonde-White, 2021).

$$D = SL^T + e \quad (13)$$

A regressão por componentes principais (PCR) (Figura 6) desdobra a matriz *X* em matrizes de escores (*scores*) e de pesos (*loadings*) através da transformação matemática da PCA. A regressão é realizada empregando os a

matriz de escores, obtendo-se o vetor **b**, que será utilizado para predições. Por último, a regressão PLS faz o desdobramento tanto da matriz **X**, quanto da matriz **Y** e resolve o problema de regressão utilizando ao mesmo tempo os escores de **X** e de **Y**, e, portanto, considerando a maior covariância possível dos dados. Hoje tem sido o método mais utilizado (Chen, 2016).

Figura 6 – Comparação entre os métodos MLR, PCR e PLS.



Fonte: O autor, baseado em Dunn (2011)

b) Validação, figuras de mérito, seleção de variáveis e outliers, e predição

A construção do modelo é feita em ciclos de análise do impacto da seleção de variáveis, na identificação/eliminação de outliers e o impacto disto nas chamadas figuras de mérito e outros indicadores da qualidade do ajuste. A cada ciclo de análise é feita a validação do modelo utilizando um subconjunto de amostras que não tenham sido utilizadas na calibração e que tenham os valores de propriedade/concentração definidos, para que possam ser confrontados com os valores preditos pelo modelo. Na validação cruzada, esse subconjunto de

amostras é adicionado ao conjunto de calibração e um novo subconjunto é retirado e assim sucessivamente (Liengard *et al.*, 2021).

Uma maneira de medir a acurácia do modelo é através da raiz da média quadrática do erro (RMSE), Equação 14. Do conceito de RMSE surgem três diferentes medidas: RMSEC, RMSECV e RMSEP, cuja diferença é a forma como é calculado o valor de y_p de predição: O primeiro usa os dados de calibração para determinar o valor predito; o segundo utiliza os dados de validação cruzada (*cross-validation*) e o terceiro utiliza somente os dados da etapa de predição (Chen *et al.*, 2018).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{P,i} - Y_{R,i})^2}{n}} \quad (14)$$

Em que $Y_{P,i}$ é a propriedade/concentração predita pelo modelo, $Y_{R,i}$ é o valor real ou conhecido daquelas. n é o número de graus de liberdade. No caso da validação, n é igual ao número de amostras de validação ou predição.

Para identificar se há amostras com algum comportamento muito excepcional à população amostral e que, portanto, foge da normalidade e precisa ser retirada do modelo, podem ser utilizadas as medidas de resíduos espectrais e do parâmetro T^2 de *Hotelling*, que combinados fornecem embasamento para determinar comportamentos anômalos sem remover a variabilidade que é necessária para a construção de um modelo robusto (Fernández Pierna *et al.*, 2003).

Por fim, com o modelo apresentando figuras de mérito adequadas, a próxima etapa é submeter o modelo a um conjunto de dados de amostras de predição para verificar novamente o modelo quanto às figuras de mérito, principalmente, a sua acurácia.

2.5.2 Monitoramento por infravermelho da reação de despolimerização do PET

A aplicação de um monitoramento da reação de despolimerização do PET por infravermelho tem como vantagens a medida não ser destrutiva, ser *online* e, portanto, menos custosa do que uma análise *offline* por HPLC, por exemplo, para o acompanhamento da conversão em processo.

O monitoramento de reações por infravermelho envolvendo o PET e o etilenoglicol foi inicialmente apontado como uma alternativa para a compreensão da reação de policondensação em 1999 (Bradley, James e Long, 1999) (a reação inversa da despolimerização). Posteriormente, essa mesma reação foi extensivamente estudada por um grupo de pesquisa japonês liderado por Yukihiro Ozaki entre 2001 e 2003, rendendo uma sequência de seis trabalhos explorando a quimiometria e uma análise mais completa dos espectros de infravermelho, o que não havia sido feito anteriormente.

Inicialmente, este estudo foi realizado utilizando espectrometria de reflectância total atenuada (ATR/IR) no infravermelho médio *in situ* na reação de policondensação catalisada por trióxido de antimônio, sendo utilizada as técnicas de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia de ressonância magnética (RMN- H^1) para calibração e mensuração do nível de oligomerização e quantificação do etilenoglicol (Amari e Ozaki, 2001). Posteriormente, um estudo com finalidade semelhante foi realizado, mas utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) (Amari e Ozaki, 2002a). Em seguida, foi aplicado ao mesmo trabalho o método de Resolução Multivariada de curvas automodelável (SMCR) (Šašić *et al.*, 2001) e a espectroscopia em 2D generalizada aos dados de ATR/MIR (Šašić, Amari e Ozaki, 2001) e em seguida aos de NIR (Amari e Ozaki, 2002b). Por fim, associaram o método SMCR ao de análise *local rank* para completar essa análise quimiométrica (Du *et al.*, 2003).

Os principais resultados destes trabalhos eram relacionados à quantificação do nível de oligomerização e mostrou-se bastante linear, utilizando a hidroxila terminal do BHET medida por espectroscopia RMN H^1 como referência para calibração para comparar com a variação de intensidade de várias bandas do espectro infravermelho médio, sendo algumas delas bastante relacionadas ao monômero do PET: 1700, 1263, 1121 e 1063 cm^{-1} . Já a qualidade do ajuste do modelo utilizado para quantificação do etilenoglicol mostrou-se inferior e mais complexa uma vez que durante o processo o etilenoglicol era retirado da reação (Amari e Ozaki, 2001).

Para o estudo da glicólise do PET, alguns trabalhos têm utilizado os espectros de infravermelho próximo para fundamentar de forma qualitativa o

mecanismo de reação, mas estes não são explorados do ponto de vista quimiométrico, apontando apenas o aumento/diminuição e deslocamentos de banda, como por exemplo, a banda da ligação intermediária entre o íon metálico e a carbonila do PET (Wang et al., 2012, Geng et al., 2015 Aayanifard et al., 2023). No entanto, ainda não foram identificados relatos na literatura do uso da espectroscopia NIR associado à quimiometria para o monitoramento da glicólise do PET no modo in-line.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, estão descritos os métodos utilizados para a obtenção e caracterização dos catalisadores e a realização das reações de despolimerização do PET, bem como as formas de acompanhamento e separação de produtos.

3.1 SÍNTESES DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A fim de obter os catalisadores de Ni, Mn e Al foram sintetizados precursores do tipo hidrotalcita a partir de dois métodos: o de coprecipitação em baixa supersaturação e o método da ureia, ambos escolhidos por terem foco no crescimento do cristal de forma lenta e controlada.

Considerando a fórmula geral de precursores tipo hidrotalcita, ou seja, $[MII_{(1-x)} MIII_x (OH)_2] (A^{-n})_{x/n.m} H_2O$, foram sintetizadas hidrotalcitas de Níquel (MII), Mn (MII) e Alumínio (MIII) nas seguintes combinações: $Ni_{0,67}Al_{0,33}$, $Mn_{0,67}Al_{0,33}$, $Ni_{0,45}Mn_{0,22}Al_{0,33}$, $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$, em que os subíndices indicam a fração molar metálica que foi incorporada na estrutura.

O valor associado ao alumínio ($x=0,33$) foi escolhido em função desta quantidade ser a que geralmente é apontada como a máxima deste metal que pode ser precipitada na hidrotalcita para o ânion de compensação carbonato (Trujillano, Labajos e Rives, 2023), considerando que estes podem funcionar como sítios ácidos da reação. Já os valores de níquel e manganês são proporções extremas desses metais, o equivalente à razão Ni/Mn de 0,5 ou 2, a fim de compreender as ações promotoras desses dois metais.

Os reagentes utilizados nas sínteses e informações de pureza e origem estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese de hidrotalcitas neste trabalho

Reagente	Fabricante	Pureza	Método de síntese
Nitrato de níquel II hexahidratado	Dinâmica	98-102%	Coprecipitação
Nitrato de manganês II tetrahidratado	Sigma-Aldrich	98%	Coprecipitação
Nitrato de alumínio nonahidratado	Dinâmica	98,5%	Coprecipitação
Hidróxido de amônio	Sigma-Aldrich	28-30%	Coprecipitação
Carbonato de amônio	Synth	99%	Coprecipitação
Hidróxido de sódio	Moderna	97%	Coprecipitação
Carbonato de sódio	Dinâmica	99,5%	Coprecipitação
Cloreto de níquel II hexahidratado	Synth	99,5%	Ureia
Cloreto de manganês II tetrahidratado	Êxodo	99,5%	Ureia
Cloreto de alumínio hexahidratado	Vetec	99,5%	Ureia
Ureia	Vetec	99,5%	Ureia
Etilenoglicol	Química Moderna	99,5%	Ureia

Fonte: O autor (2024).

3.1.1 Método de coprecipitação

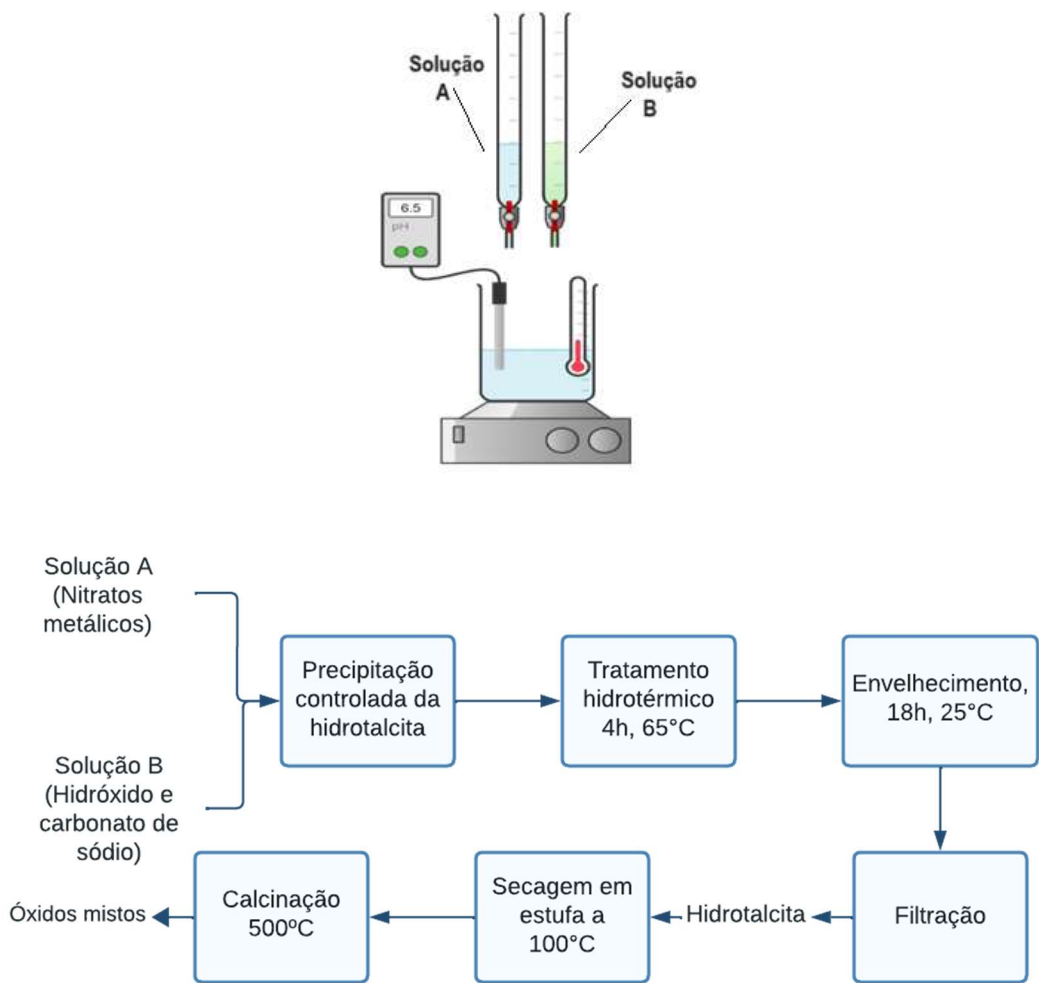
Para a coprecipitação a baixa supersaturação, foi utilizado o método descrito por Blanco et al. (2019) com adaptações, conforme demonstrado na Figura 7.

Foram preparadas duas soluções mistas denominadas A e B. A solução A constituída dos nitratos de alumínio, níquel II e manganês II dissolvidos em 100 mL de água deionizada, com uma concentração final de metais total de 0,5 mol/L, mantendo as proporções metálicas pretendidas. A solução B constituída de carbonato de amônio/sódio e hidróxido de amônio/sódio com concentração

de 0,085 e 1 mol/L, respectivamente, dissolvendo os reagentes em 100 mL de água deionizada e considerando a proporção exigida pela fórmula empírica da hidrotalcita, mas adicionando um excesso de 10% de hidróxidos para garantir a precipitação. As massas de reagentes utilizadas para a obtenção de cada precursor estão listadas na Tabela 4. Para os materiais sintetizados com precipitantes de amônio e os de sódio será adicionado à sua nomenclatura reduzida os sufixos Am e Sod, respectivamente para distingui-los., por exemplo, $\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ – Am.

Em seguida, foi montado o sistema ilustrado na Figura 7, em que o vaso reacional continha 400 mL de água deionizada e era monitorado durante todo o processo por medidor pHmetro e termômetro. Desta forma, foram adicionadas, de forma controlada, as Soluções A e B, mantendo as condições de pH $9,0 \pm 0,3$, temperatura a $65 \pm 3^\circ\text{C}$ e agitação até o consumo das soluções. Após isso, o sistema foi mantido sob agitação e mesma temperatura de síntese durante 4 horas, seguidas de 18 horas de envelhecimento do precipitado sob agitação à temperatura ambiente. As condições de precipitação e envelhecimento foram escolhidas em função do intervalo conhecido em literatura da formação de hidrotalcita para os metais Ni, Mn e Al (Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991).

Figura 7 - Sistema e fluxograma de síntese de hidrotalcita por coprecipitação.



Fonte: O autor (2024).

Para avaliar o efeito do precipitante, a base de sódio e amônio, os dois melhores catalisadores da série feita utilizando amônio, foram reproduzidos também utilizando reagentes a base de sódio

Tabela 4 – Massas dos reagentes utilizadas na síntese dos precursores hidrotalcitas por coprecipitação à baixa saturação

	Precursor	Reagente	Massa utilizada (g)
Solução A	Ni _{0,67} Al _{0,33}	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	9,7388
		Al(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	6,2839
	Mn _{0,67} Al _{0,33}	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	8,5804
		Al(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	6,2839
	Ni _{0,45} Mn _{0,22} Al _{0,33}	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6,5410
		Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	2,8175

$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	6,2839
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,1978
	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,7630
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	6,2839
Para todas as Soluções B	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,6517
	NH_4OH	13,4 (~15 mL)
	Na_2CO_3	0,8788
	NaOH	4,1237

Fonte: O autor (2024)

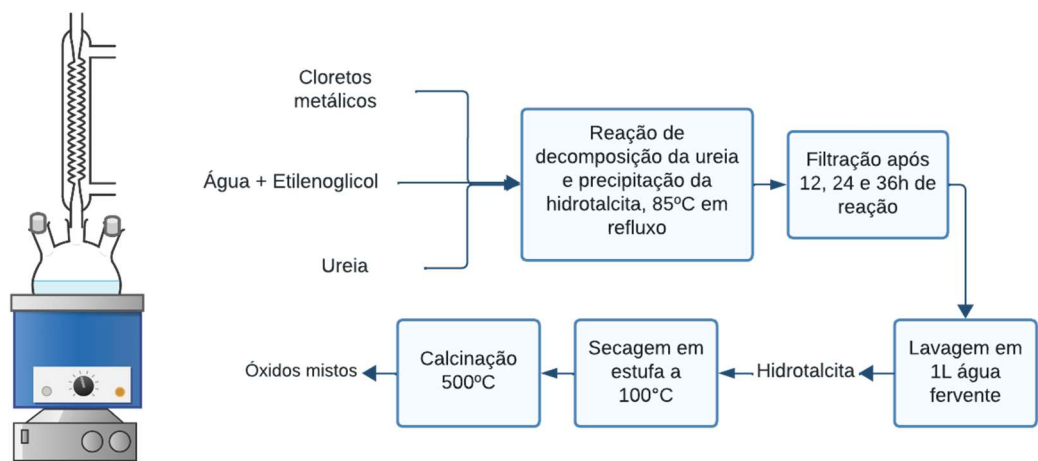
Por fim, a suspensão resultante foi filtrada em sistema a vácuo e lavada com cerca de 1L de água fervente para a eliminação de íons nitratos. O filtrado foi posto para secagem a 100°C em estufa, e em seguida, macerado e calcinado a 500°C em atmosfera de ar estático à taxa de 10°C/min. O melhor catalisador foi também calcinado a 600°C para fazer a comparação com o método da ureia.

3.1.2 Método da ureia

O método descrito a seguir foi baseado no procedimento utilizado por Adachi-Pagano, Forano e Besse (2003). O sistema montado para síntese e o fluxograma do método está representado na Figura 8.

A um balão de fundo redondo, foram adicionados 20mL de água deionizada, 80 mL de etilenoglicol e 20 mL de uma solução dos cloretos metálicos de Ni, Mn e Al (1mol/L de metais totais) considerando as frações molares de $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ e $\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$, para posterior comparação com os resultados obtidos com materiais preparados por coprecipitação. Por fim, a ureia foi adicionada ao sistema ainda sólida, considerando também uma proporção molar de Ureia/ ($\text{Ni}^{+2} + \text{Mn}^{2+} + \text{Al}^{+3}$) de 3,3. As massas de cada reagente utilizado estão listadas na Tabela 5. É importante esclarecer que a função do etilenoglicol foi a de diminuir a velocidade de formação dos cristais do precursor proporcionando melhores características à partícula.

Figura 8 - Sistema e fluxograma da síntese de hidrotalcita pelo método da ureia



Fonte: O autor (2024)

Depois disso, o sistema foi agitado até a homogeneização e, em seguida, aquecido à temperatura de refluxo, em torno de 85°C. Ao final, o precipitado foi filtrado e lavado com 1L de água fervente para a remoção dos cloretos e o precipitado foi secado em estufa a 100°C e depois calcinado a 500°C. Foram testados diferentes tempos de precipitação da hidrotalcita (12, 24 e 36h) em refluxo a fim de verificar a sua influência nas características do material.

Tabela 5 – Quantidade, origem e pureza dos reagentes utilizados na síntese dos precursor $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ e $\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$ pelo método da Ureia.

Catalisador	Reagente	Massa (g)	
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,3340	Para solução de 25 mL
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2,2377	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,0018	
$\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,7287	
	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1,0940	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,0018	
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Ureia)	3,9739	

Fonte: O autor (2024)

3.2 CARACTERIZAÇÕES DE CATALISADORES E PRECURSORES

O material precursor obtido foi analisado através das técnicas de análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de difração de raio X (DRX), ao passo que o catalisador obtido a partir do precursor foi analisado por DRX, análise química por fluorescência de energia dispersiva de raio-x (EDXF), dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃) e análise de fisissorção de N₂.

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar os intervalos característicos de temperatura de perda de massa e a temperatura mínima de formação de óxidos estáveis, para isso, 10 mg do material foi submetido a uma rampa termal de 30 a 900° C numa taxa de 10°C/min em ambiente de ar sintético em fluxo de 20 mL/min. O equipamento utilizado foi um analisador térmico da marca Netzch, modelo Jupiter STA 449 F3.

A fim de caracterizar os grupos moleculares característicos (hidroxilas, carbonatos, ligações metal-oxigênio) reportados na literatura para as hidrotalcitas foi utilizado o espectrofotômetro de infravermelho da marca Bruker, modelo Tensor 27, com o módulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em que foram feitas 32 varreduras nas regiões do espectro com números de onda entre 4000 e 500 cm⁻¹.

Espectros de difração de raio X foram obtidos utilizando o difratômetro Rigaku®, Smartlab-SE, tendo como fonte de radiação Cu K α 9 kW (λ = 1.54056 Å). O ângulo de difração foi medido no intervalo de 5° a 80°, em uma velocidade de 2°/min e incrementos de 0,02°. Essa análise foi realizada para a identificação de fases cristalinas presentes no precursor e catalisador, assim como a determinação do diâmetro médio do cristalito (D) através da Equação de Scherrer (Equação 15).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

Em que k é uma constante de forma, que pode ser aproximada a 0,9, λ é o comprimento de onda da fonte de raio x, ou seja 1,5405 Å; β é a largura a meia altura do pico difratométrico e θ é o ângulo de incidência em que houve a difração que deu origem ao pico correspondente (Kalawoun *et al.*, 2024).

Além disso, os dados do difratograma foram utilizados para o cálculo o cálculo das distâncias entre planos do cristal (d) dos precursores hidrotalcita, correspondente aos picos de difração de maior intensidade, utilizando a Lei de Bragg (Equação 16).

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (16)$$

Em que n é a ordem de deflexão e pode assumir valores inteiros positivos, λ é o comprimento de onda da fonte de difração e θ é o ângulo correspondente aos planos de difração. Assim, os parâmetros de célula a e c puderam ser calculados a partir das relações conhecidas na literatura para os diferentes sistemas cristalinos, como descrito na Tabela 6, para o caso hexagonal da rodocrosita e hidrotalcita (Equação 17) e tetragonal para a hausmanita (Equação 18), em que há uma relação entre os índices de Miller (h,k,l) do plano de difração, a distância interplanar e os parâmetros de célula. Em alguns casos, foi necessário utilizar dois planos de difração formando um sistema de equações para determinar as duas incógnitas a e c .

Tabela 6 – Equações da relação entre o índice de Miller, distância interplanar e parâmetros de célula unitária

Sistema cristalino	Relação entre índices de miller, distância interplanar e parâmetros de célula
Hexagonal	$d_{hkl}^2 = \frac{1}{(h^2+k^2+hk)a^{*2}+l^2c^{*2}}, \quad (17)$ $a^* = \frac{2}{\sqrt{3}a}, \quad c^* = \frac{1}{c}$
Tetragonal	$d_{hkl}^2 = \frac{1}{(h^2+k^2)a^{*2}+l^2c^{*2}}, \quad (18)$ $a^* = \frac{1}{a}, \quad c^* = \frac{1}{c}$

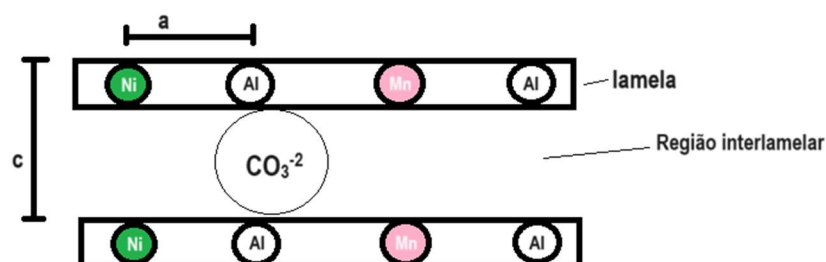
Fonte: Baseado em: (Kelly e Knowles, 2012)

Para hidrotalcitas, o parâmetro a é distância entre cátions e o c é a distância interlamelar acrescida da espessura de uma lamela, conforme representado na Figura 9 e os parâmetros a e c se resumem à Equação 19 e 20 quando utilizamos os planos 003 e 110.

$$a = 2d_{110} \quad (19)$$

$$c = 3d_{003} \quad (20)$$

Figura 9 - Representação da localização dos parâmetros de célula na estrutura da hidrotalcita



Fonte: O autor (2024)

A análise química para determinação das concentrações dos metais nos catalisadores foi realizada utilizando o equipamento EDX-720 Shimadzu sob vácuo. A área específica utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller - 1938) e o tamanho de poro pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda - 1951) foram obtidos pelo método de isoterma de adsorção e dessorção à temperatura de nitrogênio líquido. A amostra foi previamente degaseificada sob vácuo à temperatura de 300°C até pressão constante de 10µmHg e, em seguida, foram medidos 40 pontos da pressão de equilíbrio após adsorção/dessorção de N₂, sendo utilizado o instrumento ASAP 2420 da marca Micrometrics.

A análise da superfície dos materiais por espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) foi feita utilizando um espectômetro marca VSW e modelo HA100, operando com uma energia de passagem de 44 eV, uma fonte de radiação Al K α (kv = 1486,6eV) e um passo de 0,1 eV. A câmara de análise foi submetida ao vácuo pressurizada abaixo de 6.10⁻⁸mBar e o carregamento superficial foi corrigido deslocando o espectro de forma que a linha Al 2s estivesse centrada em 119 eV. Alguns picos satélites foram subtraídos usando fundo inelástico do tipo Shirley antes da deconvolução, que foi feita usando gaussianas.

A análise de TPD-NH₃ foi realizada em um Sistema analítico multipropósito SAMP3 Termolab com um detector de condutividade térmica. A curva de dessorção foi obtida em um intervalo de temperatura de 100 a 800°C, sob fluxo de hélio de 30 mL/min e rampa de aquecimento de 10°C/min.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita usando um instrumento Tescan Mira 3 FEG e as imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) foram obtidas em um microscópio JEOL JSM 2100F.

3.3 TESTES DE DESEMPENHO CATALÍTICO NA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET E ESTUDO CINÉTICO

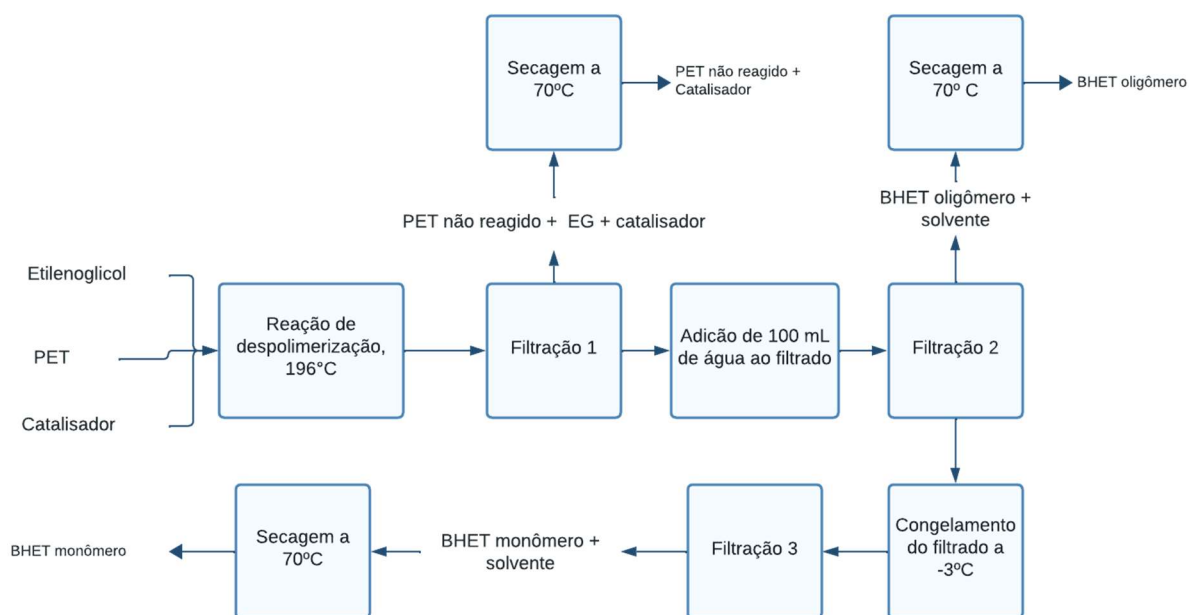
Os testes para medir a atividade catalítica foram realizados conforme representado no fluxograma da Figura 10 (Arcanjo *et al.*, 2023). Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados PET e etilenoglicol em proporção de 1/5 (m/m) e 0,5% (m/m) do catalisador em relação à massa do polímero. Após isso, o vaso reacional foi submetido a aquecimento por manta térmica até atingir a temperatura de 196°C, a temperatura de refluxo do etilenoglicol, permanecendo nessa temperatura durante a reação, sob agitação mecânica e refluxo.

O material PET utilizado nos testes foi do tipo grau garrafa transparente em condições pós-consumo em uma associação de reciclagem local do Rio de Janeiro. As garrafas foram lavadas com sabão e água, secadas e depois trituradas até tamanho de 30 mesh.

Em seguida, a mistura reacional ainda quente foi retirada do balão e submetida à filtração e lavado com 100 mL de água deionizada a 100°C para extração do etilenoglicol e produtos. O material retido (PET não reagido + catalisador + etilenoglicol residual) foi recolhido para secagem a 60°C durante 24 h (filtração 1) para a evaporação do solvente.

Devido a sua baixa solubilidade em água, o BHET-oligômero foi precipitado no líquido filtrado da reação e adicionado da água de lavagem, sendo, portanto, este submetido a uma filtração (filtração 2) e o sólido retido destinado a secagem a 60°C durante 24h. Por fim, o último filtrado retido foi congelado a cerca de -3°C para a cristalização do BHET-monômero e, em seguida, filtrado a frio e submetido à secagem em estufa também a 60°C e 24h.

Figura 10 – Fluxograma do teste de despolimerização do PET utilizando os catalisadores preparados



Fonte: O autor (2024)

A partir da pesagem do material retido na filtração 1, foi obtida a conversão de PET, de acordo com a Equação 21:

$$Conv. de PET(\%) = \frac{m_{PET,i} - m_{PET,f}}{m_{PET,i}} \times 100\%. \quad (21)$$

Em que $m_{PET,i}$ e $m_{PET,f}$ são as massas iniciais e finais de PET. Além disso, foi calculado o rendimento molar de BHET através da Equação 22.

$$Rendimento a BHET (mols) = \left[\frac{\left(\frac{M_{BHET,o}}{MM_{BHET}} \right)}{\left(\frac{M_{PET,i}}{MM_{UR-PET}} \right)} \right] * 100\% \quad (22)$$

Em que $M_{BHET,o}$ e MM_{BHET} são respectivamente a massa pesada de BHET gerada na reação (filtrações 2 e 3) e a massa molar deste, ou seja, 254 g/mol. $M_{PET,i}$ e MM_{UR-PET} são a massa de PET inicial e a massa molar da unidade básica de repetição do PET, ou seja, 192 g/mol (Anggo Krisbiantoro *et al.*, 2022).

A seletividade para os produtos da reação foi calculada conforme as Equações 23, para oligômeros e Equação 24, para monômero.

$$S_{oligômero} (\%) = \frac{\frac{m_{oligômero}}{MM_{dîmero}}}{\frac{m_{PET,i} - m_{PET,f}}{MM_{UR-PET}}} \times 100\% \quad (23)$$

$$S_{monômero} (\%) = \frac{\frac{m_{monômero}}{MM_{BHET}}}{\frac{m_{PET,i} - m_{PET,f}}{MM_{UR-PET}}} \times 100\% \quad (24)$$

A seletividade do oligômero foi calculada considerando a massa molar do dímero, ou seja, 446 g/mol (Yang *et al.*, 2024).

Os melhores catalisadores identificados no teste de desempenho de despolimerização do PET foram submetidos a variações da concentração de catalisador em relação ao PET, m/m (0,5%, 1%, 2%). Esses valores são os menores praticados na literatura (Tópico 2.3, Tabela 1).

Foi feito ainda o acompanhamento ao longo do tempo da conversão de PET e rendimento dos produtos, a fim de ajustar os dados experimentais e propor um modelo cinético compatível com estes (Tópicos 2.4.1 e 2.4.2).

3.4 TESTE DE ESTABILIDADE POR CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO E REUSO DOS CATALISADORES MAIS EFICIENTES

Para quantificar a capacidade de recuperação dos melhores catalisadores após o primeiro ciclo de reação de glicólise, utilizou-se 2% de catalisador/PET com granulometria entre 45 e 85 mesh, mantendo as outras proporções de reagentes. A maior quantidade de material foi necessária para aumentar a precisão da medida, uma vez que são apenas 200mg. Ao fim da reação, o catalisador foi retido em papel quantitativo e este foi calcinado a 500°C por 2h, para a decomposição completa do papel e carbonização de quaisquer produtos ou reagentes. A massa residual foi considerada como a massa recuperada. Com este dado e utilizando a Equação 25, foi calculada a capacidade de recuperação.

$$Recuperação de catalisador (\%) = \frac{m_{catalisador \text{ depois da reação}}}{m_{catalisador \text{ antes da reação}}} \times 100\% \quad (25)$$

Os melhores catalisadores foram submetidos ainda a ciclos de glicólise sequenciados. Para isso, após atingir a conversão total do PET, o catalisador retido na primeira filtração foi submetido à separação por centrifugação por 1 min a 10000 rpm e secado em estufa a 100 °C por 24h para posteriormente ser

utilizado em outro ciclo. Para determinar o percentual mássico real de catalisador recuperado, cerca de 5 mg do material foi submetido à análise termogravimétrica de 30 a 900°C em atmosfera de ar sintético (20mL/min). A perda de massa entre 30-500°C foi então descontada da massa total, considerando que como 500°C é a temperatura de calcinação do catalisador e o BHET tem ponto de ebulição menor que essa temperatura, a massa residual equivale a apenas ao material calcinado.

A identificação do número limite de reusos/estabilidade do catalisador para obter a conversão completa do PET foi feita baseada no tempo excessivo de reação (>3h), no decaimento de conversão (<70%) ou na perda de catalisador que impossibilitasse a continuidade do teste.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET

Os produtos de reação da despolimerização do PET foram analisados por FTIR, DSC/TGA e RMN H1, a fim de qualificar e comparar com informações características encontradas na literatura para o monômero/oligômero BHET.

As análises de FTIR e TGA/DSC foram realizadas utilizando os mesmos equipamentos citados anteriormente na caracterização dos precursores e catalisadores. A análise RMN H1 foi realizada usando um equipamento 400 MHz Varian VNMRS400, tendo os produtos de reação foram previamente dissolvidos em clorofórmio deuterado.

3.6 ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO EM SITU POR INFRAVERMELHO

Este teste foi conduzido utilizando o espectrômetro FT-NIR modelo Frontier PerkinElmer®, equipado com uma sonda de imersão de fibra ótica Hellma® com caminho óptico ajustável.

3.6.1 Determinação do caminho óptico

Foram tomadas medidas de espectros em triplicata utilizando três caminhos ópticos: 1mm, 2 mm e 5 mm. Para isso, prepararam-se 5 amostras simuladas de PET, etilenoglicol e BHET em concentrações que estivessem distribuídas em todo o intervalo de trabalho de conversão de PET: 0, 25, 50, 75 e 100% e concentração de BHET (m/m) de 0%, 3%, 6%, 9% e 12% (Tabela 7), de forma

que as misturas tivessem as proporções correspondentes dos componentes. O objetivo dessa avaliação foi verificar saturação e resolução do sinal.

Tabela 7 – Massa/volume dos reagentes e produtos para preparo das amostras sintéticas

Conversão	Concentração BHET	Massa PET (g)	Massa BHET	Volume etilenoglicol (mL)
0%	0%	10	0	90,0
25%	3%	7,5	3,3073	89,3
50%	6%	5	6,6146	88,5
75%	9%	2,5	9,9219	87,8
100%	12%	0	13,2292	87,1

Fonte: O autor (2025)

3.6.2 Monitoramento exploratório da reação de glicólise catalisada

A reação foi acompanhada por 75 min a 200°C, sob refluxo, utilizando 10g de PET, 50 mg do catalisador $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}\text{-Sod}$ e 100g de etilenoglicol. A sonda foi imersa no meio e estava conectada a um espectrômetro Frontier Perkin Elmer. A tomada de medidas pela sonda foi feita com número de acumulação de 64 espectros, o equivalente a registros a cada 20s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES

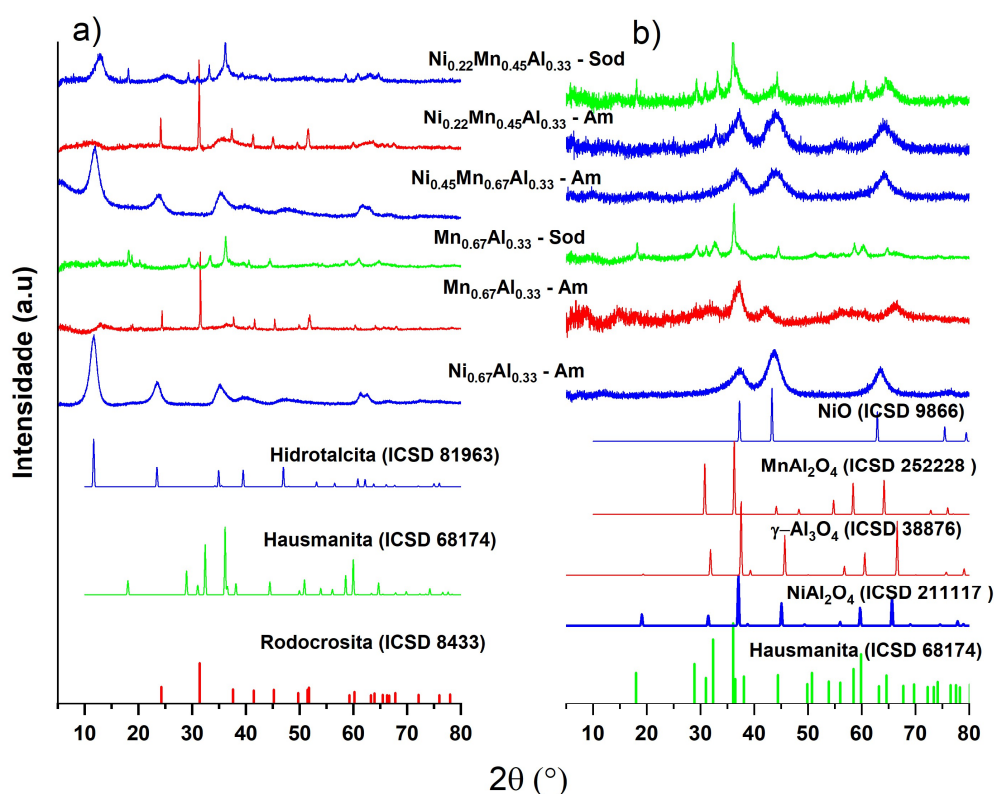
4.1.1 Materiais sintetizados por método de coprecipitação

Na Figura 11, estão representados os difratogramas dos precursores, em que pode ser observado que aqueles obtidos com precipitante de amônio apresentaram padrões de hidróxido-duplo lamelares (ICSD 81963) para as amostras contendo mais níquel, e fase rodocrosita (MnCO_3 , ICSD 8433) para os demais casos. Isso pode estar relacionado ao raio atômico do Mn^{+2} que é muito maior do que o de ocorrência natural, ou seja, o Mg^{+2} . Por causa disso, a repulsão eletrostática é aumentada no cristal, fazendo com que a rodocrosita se torne o precipitado principal em meio de base fraca. Como comparação, ao usar precipitantes mais oxidativos a base de sódio, a fase hausmanita (Mn_3O_4 , ICSD 68174) foi formada nas amostras com alto teor de manganês, o que está em consonância com o encontrado por Grand, Palmer e Frost (2010), sendo

observada ainda a presença da fase do tipo hidrotalcita quando o níquel estava presente.

Os difratogramas mostram reflexões basais de material tipo hidrotalcita em 11° (003), 23° (006), 35° (009) e reflexões não basais em 61° (110) e 62° (113). Para a rodocrosita, são verificados somente as reflexões de planos assimétricos em 24° (012), 31° (104), $37,7^\circ$ (110), $41,6^\circ$ (113), $45,4^\circ$ (202), $48,9^\circ$ (024) e $57,9^\circ$ (018). As reflexões relativas à fase hausmanita foram tanto de planos basais em $18,6^\circ$ (002), $57,9^\circ$ (006), $61,3^\circ$ (200), como também planos não basais em $28,9^\circ$ (112), $30,9^\circ$ (110), $33,5^\circ$ (023), $36,7^\circ$ (022), 45° (132) e $64,1^\circ$ (135). Os parâmetros de célula a e c (Tabela 7) foram calculados usando a lei de Bragg (Equação 16) e a relação entre os índices de Miller e as distâncias interplanares dhkl para estruturas hexagonais (rodocrosita, hidrotalcita, Equação 17) e tetragonal (hausmanita, Equação 18).

Figura 11 – Difratogramas dos precursores (a) e catalisadores(b) de Ni, Mn e Al obtidos por coprecipitação



Fonte: O autor (2024)

Os padrões de DRX dos catalisadores obtidos após calcinação a 500°C (Figura 11b) são característicos de uma mistura de NiO (ICSD 9866) e NiAl_2O_4

(ICSD 211117) para as amostras precipitadas usando carbonato/hidróxido de amônio, exceto a $\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$, que formou um espinélio de MnAl_2O_4 (ICSD 157282). Nas outras amostras, o manganês estava provavelmente dopado nos óxidos cristalinos de níquel. Os catalisadores obtidos por precipitação usando hidróxido/carbonato de sódio continuaram com a fase precursora hausmanita e o óxido de níquel também estava presente na amostra $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ -Sod. Na Tabela 8, os tamanhos de cristalito para os óxidos mistos calculados usando a equação de Sherrer (Equação 15) estavam no intervalo de 2-5 nm para óxidos de níquel e um pouco maior para Mn_3O_4 (15-30 nm). Isto indica que os materiais podem ser considerados nanocristalinos, o que pode ser relacionado ao método de síntese de coprecipitação com controle de pH (Peixoto *et al.*, 2023). Por uma razão desconhecida, o parâmetro de célula c dos materiais precipitados usando reagentes sódicos foram um pouco menores do que aquele esperado para hidrotalcita e um pouco maior para hausmanita. Apesar disso, as amostras mostraram valores próximos aqueles reportados na respectiva referência ICSD.

Tabela 8 - Resultados de DRX, tamanho de cristalito dos catalisadores e parâmetros cristalográficos dos precursores preparados.

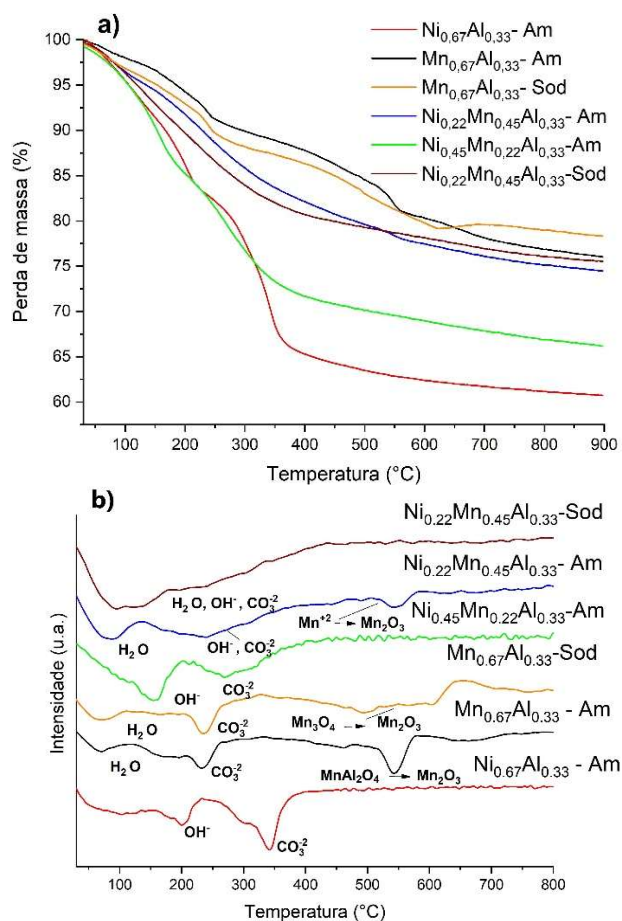
Amostra	Fase	$2\theta(^{\circ})$	Plano (hkl)	c (Å)	$2\theta(^{\circ})$	Plano (hkl)	a (Å)	Valores padrão - c; a (Å)	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ - Am	Ht*	11,7	003	22,7	61,4	110	3,0	22,8;3,05	NiO (2)
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ – Am	R*	31,6	104	15,7	37,7	110	4,8	15,6; 4,8	MnAl_2O_4 (4)
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ - Sod	Hm*	18,6	002	9,7	33,3	023	5,6	9,46;5,76	Mn_3O_4 (18)
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ – Am	R*	31,5	104	15,6	37,7	110	4,8	15,6; 4,8	NiO (2)
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ - Sod	Ht*	25,2	006	21,2	62,6	110	3,0	22,8;3,05	NiO (5) ;
	Hm*	18,6	002	9,8	33,3	023	5,6	9,46;5,76	Mn_3O_4 (26)
$\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$ - Sod	Ht*	11,8	003	22,5	61,7	110	3,0	22,8;3,05	NiO(2)

*Ht = Tipo hidrotalcita; Hm = Hausmanita, R= Rodocrosita.

Fonte: O autor (2025)

A análise termogravimétrica dos precursores preparados está representada na Figura 12 e os eventos de perda de massa descritos na Tabela 9. A perda de massa global foi de 30-40% para amostras contendo apenas fase hidrotalcita ($\text{Ni}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Am}$, $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}\text{-Am}$), enquanto que as outras tiveram perda em torno de 20-25%. Todas amostras tiveram perdas correspondentes à desidratação a 100°C e descarboxilação em 200-350°C. Amostras do tipo hidrotalcita apresentaram também uma perda de massa relativa à desidroxilação a 150-250°C (Arias *et al.*, 2021, 2022). As amostras contendo fase rodocrosita ($\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Am}$ e $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Am}$) apresentaram um evento de perda de massa em torno de 550°C que pode ser atribuído à oxidação do manganês depois de sua decomposição. A amostra contendo fase hausmanita ($\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$) apresentou um evento de perda de massa similar em 550°C relacionado à transição de fases (Mn_3O_4 , MnAl_2O_4 ou Mn^{+2}) para Mn_2O_3 (Fritsch *et al.*, 1998; Reyes *et al.*, 2020). Outra amostra com fase hausmanita ($\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$) não apresentou essa perda de massa provavelmente devido a uma maior interação entre os óxidos.

Figura 12 – Análise termogravimétrica dos precursores de Ni, Mn e Al. a) curva termogravimétrica b) Derivada da curva termogravimétrica com respectivos eventos de perda de massa.



Fonte: O autor (2024)

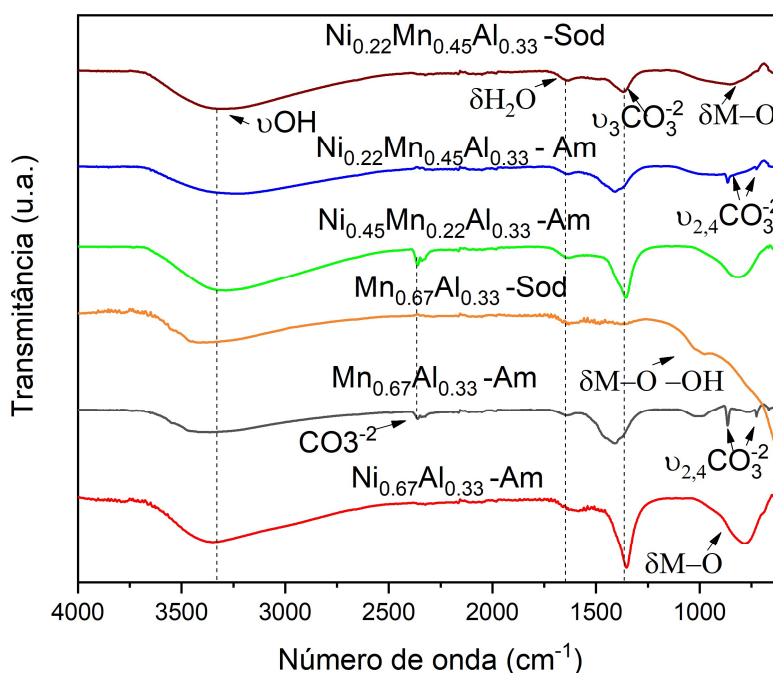
Tabela 9 – Eventos de perda de massa e respectivos valores da análise termogravimétrica dos precursores de Ni, Mn e Al preparados.

Precursor	Perda de massa total	Eventos de perda de massa
$\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{-Am}$	39%	30 -243°C (17%); 243-410°C (18%); 410-800°C (4%)
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33} - \text{Am}$	23%	30-328°C (11%); 328-588°C (9%); 588°C-800°C (3%)
$\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{- Sod}$	21%	30-320°C (13%); 320-627°C(8%)
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33} - \text{Am}$	25%	30-131°C (5%); 131-420°C (13%); 420-800°C (7%)
$\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}\text{-Sod}$	24%	30-430°C (20%) 430°C-800°C (4%)
$\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33} - \text{Am}$	33%	30-205°C (15%); 205-420°C (14%); 420-800°C (4%)

Fonte: O autor (2025)

O espectro FTIR das amostras não calcinadas (Figura 13) apresentaram bandas no intervalo 3300 -3450 cm^{-1} relacionadas ao modo de estiramento dos grupos hidroxila (νOH) da água interlamelar ou ânions das hidrotalcitas ou água fisissorvida no caso das outras fases. A banda fraca em 1600-1650 cm^{-1} é reportada como devido à vibração de dobramento HOH. A vibração de estiramento CO_3^{2-} apareceu em 1335-1400 cm^{-1} e estava mais intensa no caso das amostras que apenas formaram fase hidrotalcita ($\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$ e $\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$) (Aquino, de *et al.*, 2024; Arcanjo *et al.*, 2023). As amostras compostas de fase rodocrosita mostraram duas bandas adicionais em 855 cm^{-1} e 727 cm^{-1} relacionadas às vibrações de dobramento do carbonato no plano (ν_2) e fora do plano (ν_4), respectivamente. E, ainda, uma banda em 2350 cm^{-1} atribuída a um sobretom ou combinação encontrado em materiais carbonatados (Reyes *et al.*, 2020). Na amostra $\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}\text{-Na}$, que formou principalmente hausmanita, uma banda em torno de 1080 cm^{-1} pode ser relacionada a manganita Mn-O-(OH) que pode aparecer como uma impureza nesta fase após a fase de envelhecimento (Zhang *et al.*, 2021). Para os materiais do tipo hidrotalcita, uma banda importante apareceu em 700 – 900 cm^{-1} e pode ser referida como estiramento da ligação metal -oxigênio (M-O) (Arias *et al.*, 2021, 2022; Thomas, Ranjan e George, 2023).

Figura 13 - Análise de infravermelho médio dos precursores de Ni, Mn e Al preparados por coprecipitação.



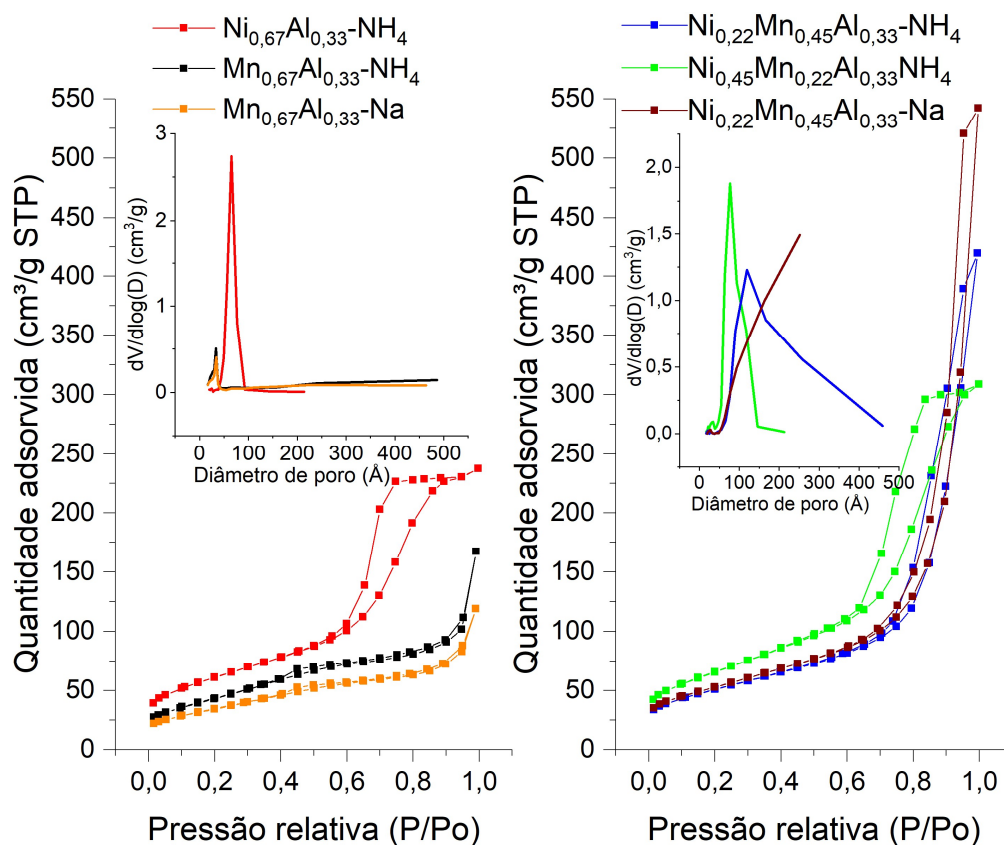
Fonte: O autor (2024)

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores. Todos mostraram uma isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, em concordância com o diâmetro de poro calculado no intervalo de 20-500 Å. Os laços de histerese foram diferentes para as amostras. Aquelas obtidas de precursores que continham apenas a fase hidrotalcita apresentaram tipo H2, que está relacionado com um sistema complexo de poros, geralmente com percolação/poro bloqueado. As amostras compostas apenas de MnAl apresentaram laço tipo H4, apontado como sendo característico de poros tipo fenda, com um estreito intervalo de diâmetro de poro. As amostras de composição $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ apresentaram laço tipo H3, relacionado a partículas de formato de placa aglomeradas com uma distribuição não uniforme de diâmetro de poro.

Os resultados das propriedades texturais e da composição química dos catalisadores estão descritos na Tabela 10. As amostras obtidas de precursor hidrotalcita tiveram área superficial maior se comparadas aquelas advindas de fase rodocrosita e hausmanita. As combinações trimetálicas tiveram maiores volume de poro e diâmetro. O diâmetro de poro foi ainda maior em materiais com maior quantidade de manganês. Parece existir uma relação entre o conteúdo de NiO vindo da fase hidrotalcita e uma maior área superficial, do que outros óxidos se beneficiam, como o Mn_3O_4 . Embora os cátions tenham sido incorporados em fases diferentes, a composição química encontrada é muito próxima da que foi originalmente pretendida para os óxidos mistos.

Na Figura 15, está ilustrada a imagem MEV da amostra $Ni_{0,22}Mn_{0,45}Al_{0,33}$ - Sod, que apresentou forma de placas aglomeradas em estruturas parecidas com flores, em concordância com a análise de adsorção/dessorção de N_2 . A análise de EDS demonstra uma boa dispersão dos metais na superfície, uma característica esperada no método de síntese por coprecipitação utilizado.

Figura 14 - Análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores preparados por coprecipitação



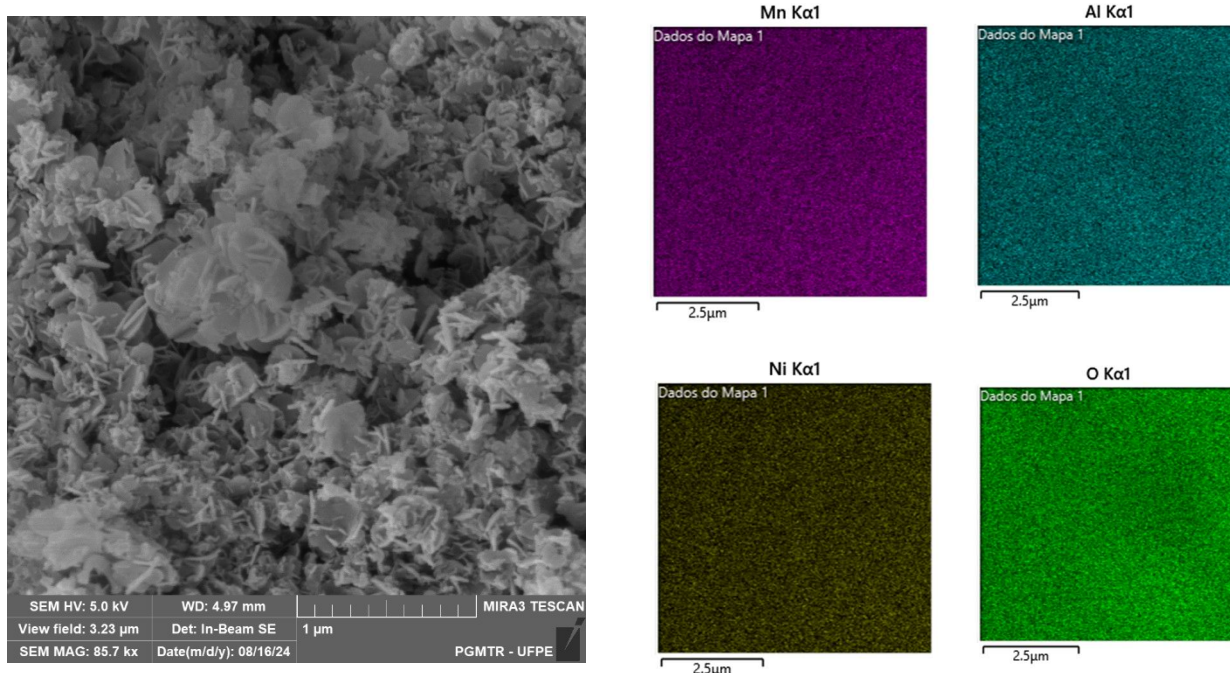
Fonte: O autor (2024)

Tabela 10 – Resultados de composição metálica (% massa) por EDXRF e área específica, volume e diâmetro de poros via análise de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores

Catalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ . g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)	Ni (%)	Mn (%)	Al (%)
Ni _{0,67} Al _{0,33} – Am	217	0,37	62	69	-	31
Mn _{0,67} Al _{0,33} – Am	160	0,26	63	-	65	35
Mn _{0,67} Al _{0,33} – Sod	126	0,18	58		70	30
Ni _{0,45} Mn _{0,22} Al _{0,33} – Am	235	0,48	73	48	19	33
Ni _{0,22} Mn _{0,45} Al _{0,33} – Am	180	0,65	142	24	42	34
Ni _{0,22} Mn _{0,45} Al _{0,33} – Sod	188	0,83	167	24	45	31

Fonte: O autor (2025)

Figura 15 - Imagem de MEV e do mapa EDS do catalisador $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ -Sod.



Fonte: O autor (2024)

A análise XPS (Figura 16) foi realizada para verificar a composição superficial e investigar as interações entre os óxidos mistos. As energias de ligação do Ni $2p_{3/2}$ e Ni $2p_{1/2}$ para todas as amostras foram aproximadamente 856 eV e 874 eV, respectivamente (Balram *et al.*, 2015), com uma diferença de energia de 18 eV entre os picos spin-órbita, indicando a presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Li *et al.*, 2015). Dois picos satélites acompanhavam os principais. Além disso, o pico Ni 3s foi observado em 113,7 eV, que pode ser atribuído a NiO (Bagus, Pacchioni e Parmigiani, 1993). Na amostra $\text{Mn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ -Sod, Mn $2p_{3/2}$ apareceu em 642 eV e o Mn $2p_{1/2}$ em 653.65 eV sugerindo a presença das espécies Mn^{+4} e Mn^{+3} (Kalubarme *et al.*, 2011). Além disso, $\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,22}\text{Al}_{0,33}$ – Am and $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ -Sod exibiram Mn $2p_{1/2}$ em 654 eV e Mn $2p_{3/2}$ em 642, o que está relacionado a Mn^{3+} como Mn_2O_3 (Chen *et al.*, 2004). A amostra $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}$ -Sod mostrou picos em 656 eV (Mn $2p_{1/2}$) e 644 eV (Mn $2p_{3/2}$), correspondentes a Mn_3O_4 (Yonekura *et al.*, 2014). Todas as amostras apresentaram energias de ligação consistentes com Al_2O_3 , com os picos Al 2s em 119 eV (Vorob'ev *et al.*, 2021), e 123 eV (Chakraborty *et al.*, 2019). Al 2s em 119 eV pode ser também associado com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, sugerindo ainda uma grande interação entre os metais (Venezia, Bertoncello e Deganello, 1995).

Em relação à energia de ligação do O 1s, $\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ teve um pico em 530.3 eV e 532.5 eV correspondentes ao oxigênio de rede (O_{lat}) (Lou *et al.*, 2014) e grupos hidroxilas (O_{OH}), respectivamente, com um pico adicional em 534 eV atribuído a oxigênio fracamente ligado ou H_2O adsorvida (Meng, Sá e Santos, 1994). $\text{Ni}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$, $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ apresentaram picos em 530.4-530.5 eV e 532 eV, os quais estão relacionados ao oxigênio de rede (Lou *et al.*, 2014) e grupos hidroxila (Meng, Sá e Santos, 1994; Polarz *et al.*, 2006). Como mostrado na Tabela 11, as superfícies de todos catalisadores estavam enriquecidas de alumínio com concentração aproximadamente o dobro da concentração global esperada. O manganês exibiu uma dificuldade significativa em migrar para a superfície, particularmente na amostra $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$. No catalisador trimetálico $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Sod, a razão $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{t}}$ estava maior do que a dos outros. $\text{O}_{\text{OH}}/\text{O}_{\text{t}}$ foi quase o mesmo em todas amostras, com exceção de $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Sod, que foi um pouco menor.

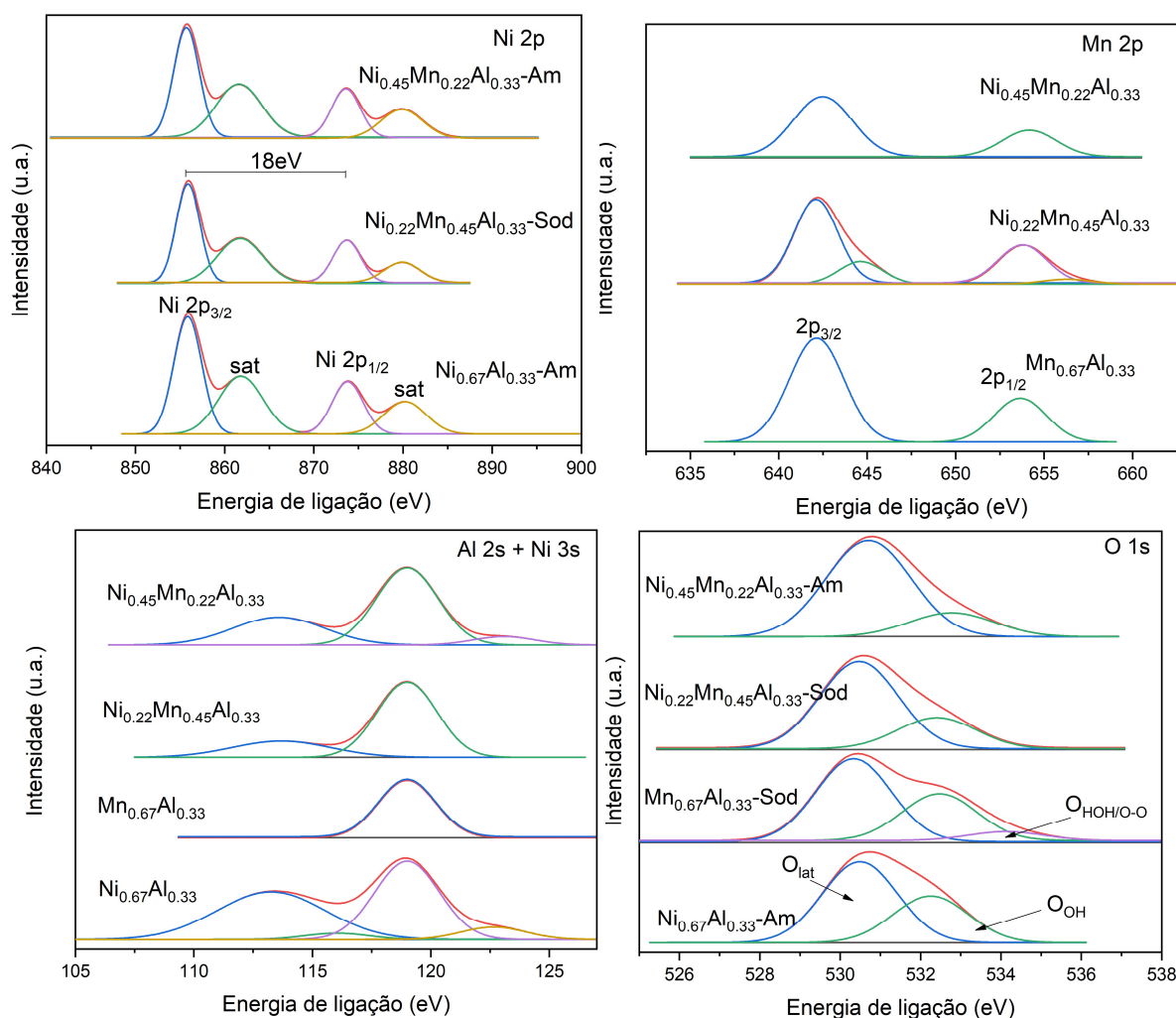
Tabela 11 – Concentração superficial atômica e razões de tipos de oxigênio baseadas nos resultados de XPS.

Catalisador	Concentração superficial atômica (%)			$\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{t}}$	$\text{O}_{\text{OH}}/\text{O}_{\text{t}}$
	Ni	Mn	Al		
$\text{Ni}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ - Am	49		51	0.63	0.37
$\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ - Sod		47	53	0.42	0.37
$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Am	31	15	54	0.64	0.36
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ - Sod	18	29	53	0.74	0.26

O_{lat} = oxigênio de rede; O_{OH} – hidróxidos;

Fonte: O autor (2025)

Figura 16 – Espectro de XPS dos catalisadores preparados.



Fonte: O autor (2024)

Para investigar a acidez superficial dos catalisadores preparados, a análise de TPD- NH_3 foi realizada. As curvas de TPD estão apresentadas na Figura 17, e já que as curvas estão na mesma escala, podem ser comparadas graficamente. Dois eventos primários de dessorção foram observados: uma em 200°C , correspondente a sítios de ácidos fracos, e outro em torno de 600°C , relacionado a sítios fortes. A intensidade dos sítios fortes aumentou com a concentração de manganês. O pico associado com sítios ácidos fracos pode ser deconvoluído em três subpicos para as amostras bimetálicas e em quatro para as trimetálicas, indicando que a interação dos metais gerou novos sítios ácidos com diferente energia. Todas as amostras (Tabela 12) exibiram acidez significativa, particularmente $\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$, e especialmente a amostra preparada usando precipitante de amônio, o que pode ser atribuído à fase formada após a

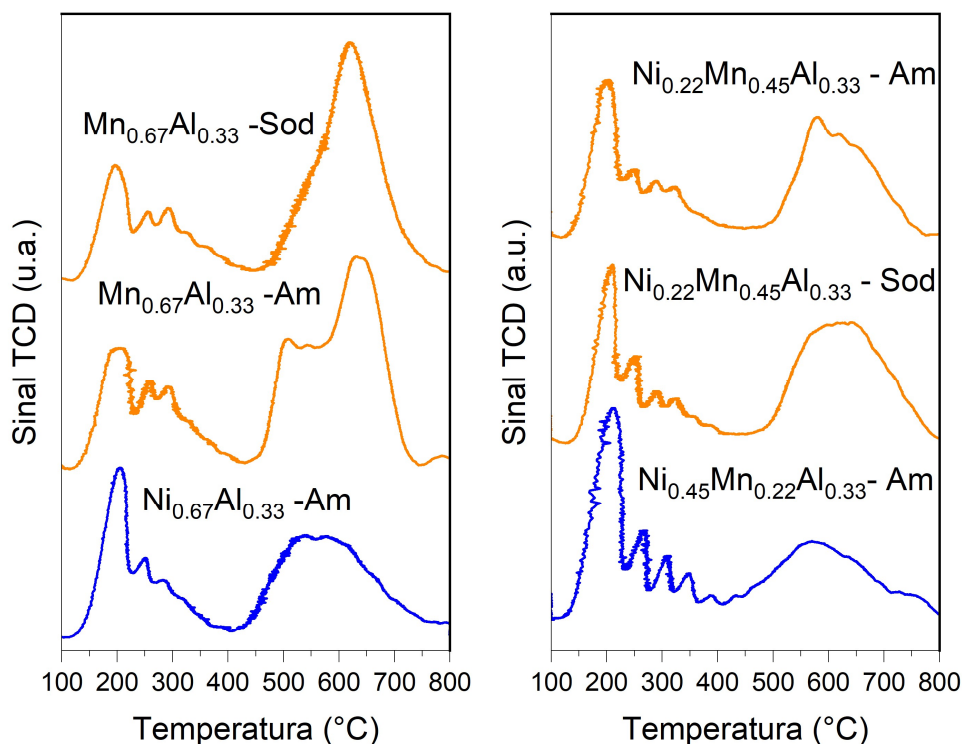
calcinação, MnAl_2O_4 . Isto destaca a influência do método de síntese, já que $\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ -Sod apresentou uma fase menos ácida, Mn_3O_4 . Já na composição $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$, o material preparado com reagentes de sódio mostrou maior acidez do que aquele preparado com precipitante de amônio. A concentração de manganês desempenhou um importante papel no aumento da acidez, como foi também reportado por Du et al. (2020).

Tabela 12 – Resultados de TPD- NH_3 para os catalisadores preparados.

Catalisadores	Acidez total (mmol/g)	Sítios fracos (mmol/g)	Sítios fortes (mmol/g)
$\text{Ni}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ - Am	3,9	1,7	2,2
$\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ -Sod	6,8	2,0	4,8
$\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ -Am	7,5	2,3	5,2
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Sod	5,8	2,1	3,6
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Am	4,5	2,0	2,5
$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Am	4,6	2,6	2,1

Fonte: O autor (2025)

Figura 17 - Curvas de TPD- NH_3 dos catalisadores preparados.

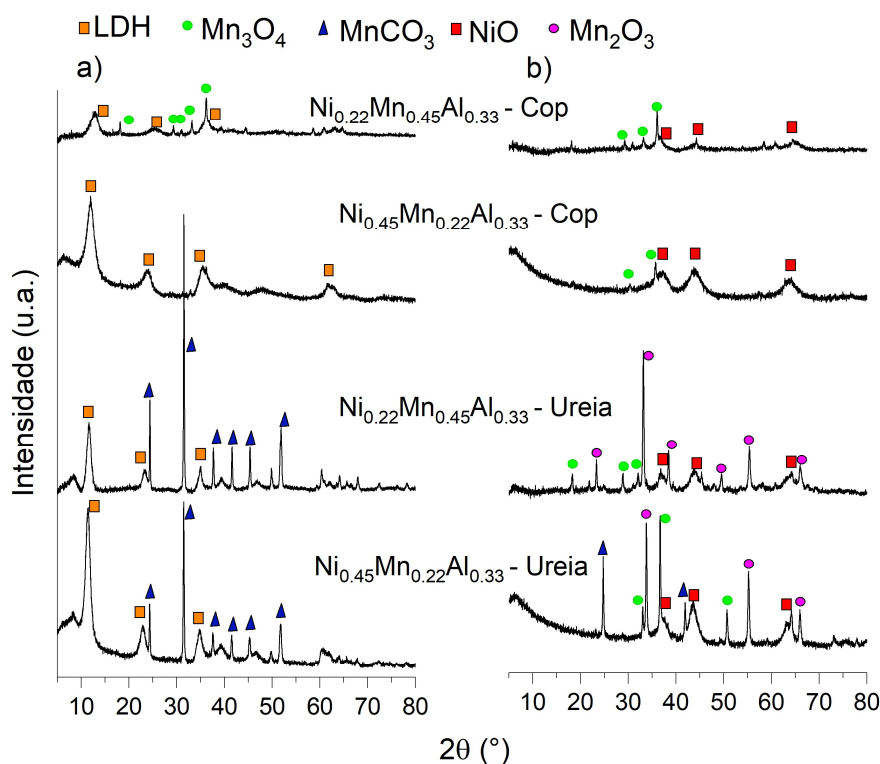


Fonte: O autor (2024)

4.1.2 Materiais sintetizados por método da ureia

As estruturas cristalinas dos precursores e catalisadores preparados pelo método da ureia foram caracterizadas por difração de raio X (DRX) e comparados aos materiais obtidos pelo método de coprecipitação com composição correspondente (Figura 18). Todos os precursores exibiram um padrão de hidróxidos duplo lamelares (LDH, ICSD 81963). As amostras sintetizadas pelo método da ureia também apresentaram fase rodocrosita bastante cristalina (MnCO_3 , ICSD 8433). Por comparação, a amostra $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ obtida por coprecipitação formou uma fase hausmanita como fase secundária (Mn_3O_4 , ICSD 68174). A única amostra que apresentou exclusivamente uma estrutura LDH foi a obtida por coprecipitação com menor conteúdo de manganês. Notavelmente, independente da razão Ni/Mn, o método da ureia precipitou manganês como uma fase adicional. Este comportamento é atribuído ao raio iônico maior do manganês comparado ao do magnésio, que é o metal tipicamente presente em LDH naturais, ou seja, hidrotalcitas. (Cao *et al.*, 2023; Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991).

Figura 18 – Difratomogramas das amostras de NiMnAl preparadas pelo método da ureia e coprecipitação correspondente.



Fonte: O autor (2024)

As reflexões correspondentes à fase LDH foram observadas em valores 2θ de 11° (003), 23° (006), 35° (009), 61° (110), e 62° (113), embora as últimas duas estavam menos definidas nas amostras com maior conteúdo de manganês. A cristalinidade relativa das amostras com maior quantidade de níquel foi também maior do que aquelas com maior quantidade de manganês. A amostra $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ – Cop apresentou reflexões da fase hausmanita em 18° (002), 29° (112), 31° (110), 33.5° (023), e 36.7° (022). Os precursores sintetizados via método da ureia mostraram reflexões associadas com rodocrosita em 24° (012), 31° (104), 37.7° (110), 41.6° (113), 45.4° (202), e 51.7° (018). Os parâmetros de célula das fases precursoras (a, c), calculados usando a lei de Bragg (Equação 20) e os resultados de DRX estão na Tabela 11.

Os difratogramas dos catalisadores estão apresentados na Figure 18b. As amostras preparadas por coprecipitação, após a calcinação a 600°C , foram identificadas como óxido de níquel (NiO, ICSD 8966) e hausmanita (Mn_3O_4 , ICSD 68174). Já os materiais sintetizados via o método da ureia foram compostos por NiO, Mn_3O_4 e Mn_2O_3 (ICSD 9091). Para a amostra $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, MnCO_3 também foi observada como uma fase residual. Todos óxidos foram nanocristalinos, como indicado pelo tamanho do cristalino calculado usando a equação de Scherrer, mostrado na Tabela 13. O tamanho do cristalito do NiO estava entre 3 a 4 nm, enquanto os óxidos de manganês tiveram tamanhos 22 e 32 nm.

Tabela 13 – Parâmetros de célula dos precursores e tamanho do cristalito dos óxidos calculados a partir do resultado de DRX

Amostra	Fase majoritária	c (Å)	a (Å)	Parâmetros de	Tamanho de cristalito (nm)
				célula de referência - c; a (Å)	
Ni _{0,45} Mn _{0,22} Al _{0,33} - Ureia	R	15,6	4,8	15,6; 4,8	Mn ₂ O ₃ (26); NiO (4); Mn ₃ O ₄ (27);
	LDH	23,3	3	22,8; 3,0	MnCO ₃ (30)
Ni _{0,22} Mn _{0,45} Al _{0,33} - Ureia	R	15,7	4,8	15,6; 4,8	Mn ₂ O ₃ (32); NiO (4); Mn ₃ O ₄ (25)
	LDH	22,7	2,98	22,8; 3,0	
Ni _{0,45} Mn _{0,22} Al _{0,33} - Cop	LDH	22,3	3,0	22,8; 3,0	NiO (2); Mn ₃ O ₄ (25)
Ni _{0,22} Mn _{0,45} Al _{0,33} - Cop	H	9,7	5,6	5,76; 9,46	NiO (4); Mn ₃ O ₄ (22)
	LDH	20,6	2,94	22,8; 3,0	

*R – Rodocrosita, LDH–Hidróxido duplo lamelar; H – Hausmanita.

Fonte: O autor (2025)

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) estão apresentados na Figura 19a. Claramente, as amostras preparadas usando o método da ureia exibiram eventos de perda de massa mais definidos comparado com aquelas amostras preparadas por coprecipitação, sugerindo uma estrutura mais ordenada. A perda de massa total foi aproximadamente 30% e tanto mais próximo desse valor quanto a amostra tivesse a fase LDH mais cristalina. A fase LDH totalmente pura, por sua vez, tem uma perda de massa em torno de 30-40% (Tabela 14). Isto é exemplificado pela Ni_{0,45}Mn_{0,22}Al_{0,33} – Cop, a única composta apenas de LDH, que exibiu perda de massa de 34%. Três eventos térmicos foram observados: um abaixo de 200°C, associado com desidroxilação e desidratação (Arias *et al.*, 2022); outro entre 200 and 400°C, relacionado a descarbonatação (Arias *et al.*, 2021); e um evento final acima de 400°C, correspondente à oxidação de Mn²⁺ a Mn³⁺, formando Mn₂O₃ ou Mn₃O₄ (Reyes *et al.*, 2020). O último evento estava apenas presente nas amostras preparadas pelo método da ureia.

O espectro de FTIR dos precursores estão mostrados na Figura 19b e indica a presença de LDH por algumas bandas características, como o modo de estiramento de hidroxilas (νOH) em $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, vibração de estiramento do carbonato em $1370\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, uma banda fraca relacionada ao dobramento de H-O-H em 1710 cm^{-1} , e algumas vibrações entre $900\text{ -}600\text{ cm}^{-1}$ que podem ser designadas à vibração metal-oxigênio (M-O) ou O-M-O (Aquino, de *et al.*, 2024) .

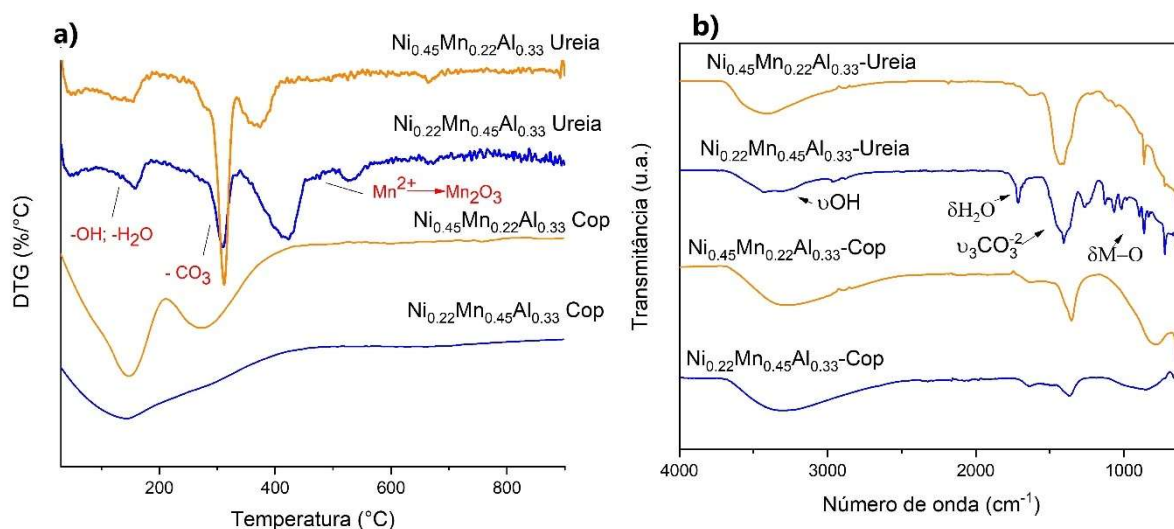
Na Figura 20, os resultados da análise de adsorção/dessorção de N_2 estão apresentados. A isoterma de todas as amostras é característica de materiais mesoporosos (Tipo IV). Os catalisadores preparados a partir do método de coprecipitação tiveram histerese H1, relacionada a partículas esféricas e poros cilíndricos. Já as amostras preparadas pelo método da ureia tiveram histerese H3, que é atribuída a partículas na forma de placas e poros tipo fenda. Em relação à distribuição de diâmetro de poro, o comportamento não apresentou tendência clara: na composição $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, o método de coprecipitação produziu material com um intervalo pequeno de diâmetro ($50\text{-}150\text{\AA}$) em oposição ao largo intervalo da amostra preparada pelo método da ureia; no caso de $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, aconteceu o contrário.

Tabela 14 – Valores de perda de massa e eventos de perda de massa dos precursores

Precursor	Perda de massa total (%)	Eventos de perda de massa
$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Ureia	30	$30\text{-}200^\circ\text{C} - 8\%$; $200\text{-}330^\circ\text{C} - 12\%$; $330\text{-}400^\circ\text{C} - 6\%$; $400 - 900^\circ\text{C} - 4\%$
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ - Ureia	29	$30\text{-}200^\circ\text{C} - 7\%$; $200 - 350^\circ\text{C} - 9\%$; $350\text{-}500^\circ\text{C} - 11\%$, $500\text{-}600 - 2\%$
$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Cop	34	$30\text{-}200^\circ\text{C} - 15\%$; $200\text{-}415^\circ\text{C} - 14\%$; $415\text{-}900^\circ\text{C} - 5\%$
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ - Cop	25	$30\text{-}450^\circ\text{C} - 21\%$; $450 - 900^\circ\text{C} - 4\%$

Fonte: O autor (2025)

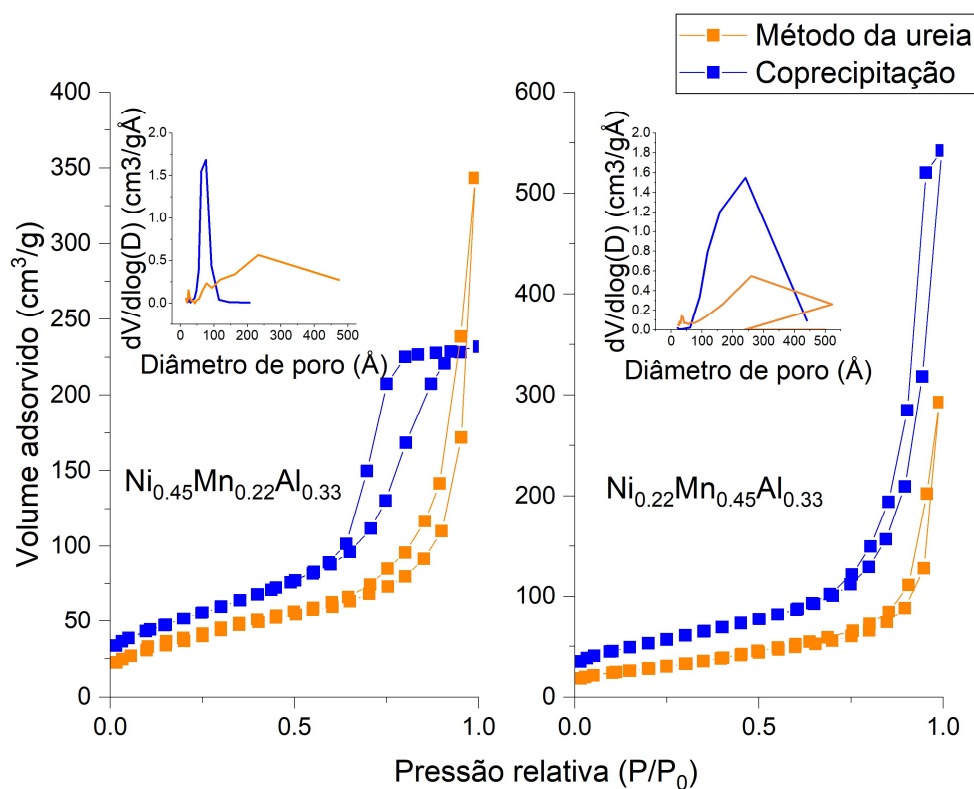
Figura 19 – Curva derivada da análise termogravimétrica (a) e espectro de FTIR dos precursores preparados



Fonte: O autor (2024)

Na Tabela 15, as propriedades texturais e a composição global metálica estão listadas. Diferentemente do que esperado e apontado pela literatura (Adachi-Pagano, Forano e Besse, 2003; Lin *et al.*, 2009), o método da ureia produziu materiais com menor área superficial do que aqueles feitos com coprecipitação. O volume de poro foi bastante similar entre eles, exceto na amostra $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Cop, que teve um valor maior. O diâmetro de poro de $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ foi mais do que duas vezes quando preparado pelo método da ureia em comparação com aquele preparado por coprecipitação. A mesma tendência não foi encontrada na outra composição estudada. A composição dos metais medidas por EDXRF foi muito próxima daquela esperada.

Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras preparadas pelo método da ureia e coprecipitação



Fonte: O autor (2024)

Tabela 15 – Propriedades texturais medidas por adsorção/dessorção de N₂ e composição química pela análise de EDXRF.

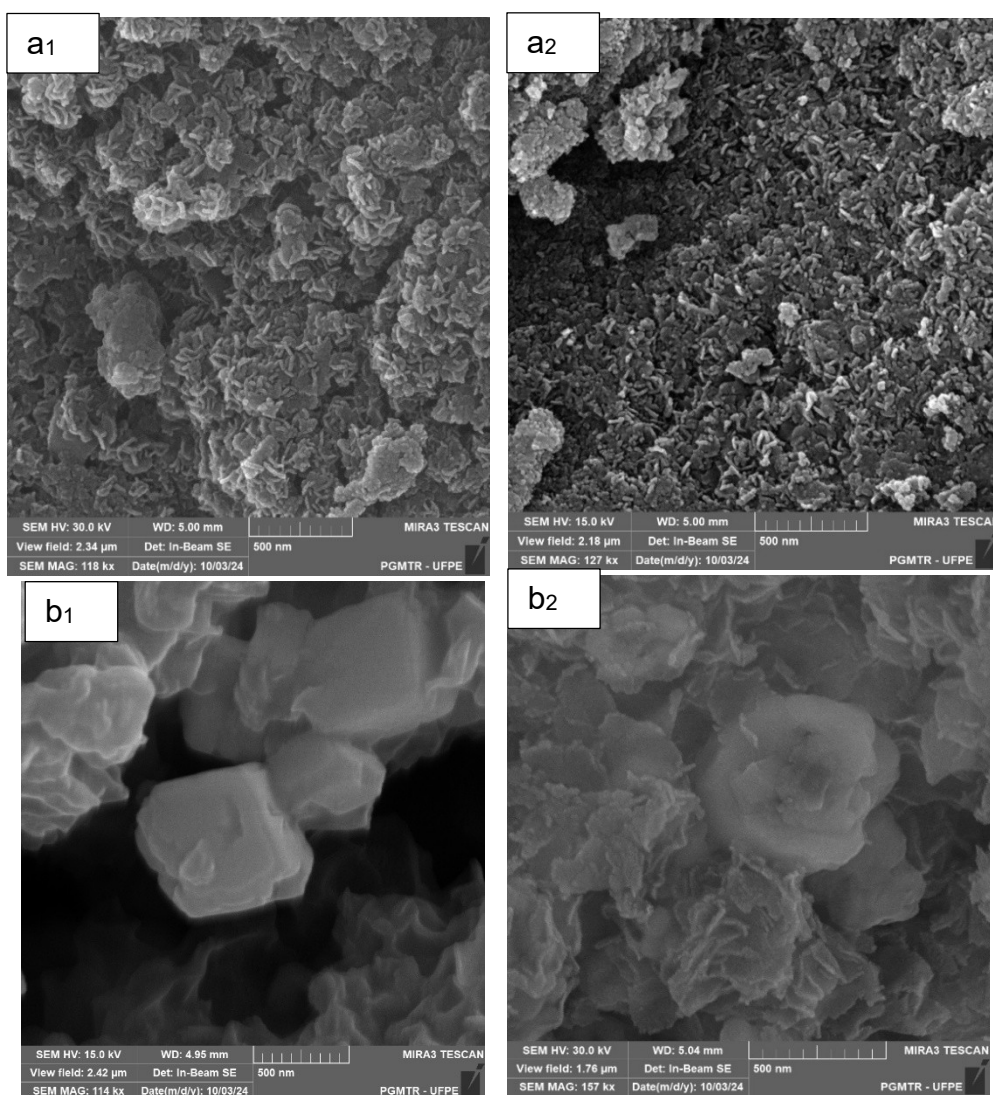
Catalisador	Área superficial ^a (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro ^b (cm ³ . g ⁻¹)	Diâmetro de poro ^b (Å)	Ni (%)	Mn (%)	Al (%)	X ^c
Ni _{0.45} Mn _{0.22} Al _{0.33} -Ureia	137	0,53	155	48	20	32	0,32
Ni _{0.45} Mn _{0.22} Al _{0.33} -Cop	187	0,48	73	48	19	33	0,33
Ni _{0.22} Mn _{0.45} Al _{0.33} -Ureia	101	0,45	166	46	25	29	0,29
Ni _{0.22} Mn _{0.45} Al _{0.33} -Cop	174	0,83	181	24	45	31	0,31

^aMétodo BET; ^b método BJH ; ^cX = [Al⁺³]/[Ni⁺², Mn⁺², Al⁺³].

Fonte: O autor (2025)

As imagens de MEV (Figura 21) revelam que as amostras preparadas por coprecipitação exibiram uma morfologia tipo flor no precursor, que persistiu no material calcinado, embora colapsada. Por comparação, os catalisadores preparados pelo método da ureia apresentaram morfologia tipo placa com característica lamelar. Mesmo durante a manipulação dos materiais em laboratório, o impacto da morfologia na densidade e dureza das amostras foi evidente. A configuração do tipo flor era mais densa e mais resistente à maceração.

Figura 21 – Imagens MEV dos óxidos mistos de $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ obtidos por coprecipitação antes (a_1) e depois (a_2) da calcinação e do método da ureia antes e depois (b_1 , b_2)



Fonte: O autor(2024)

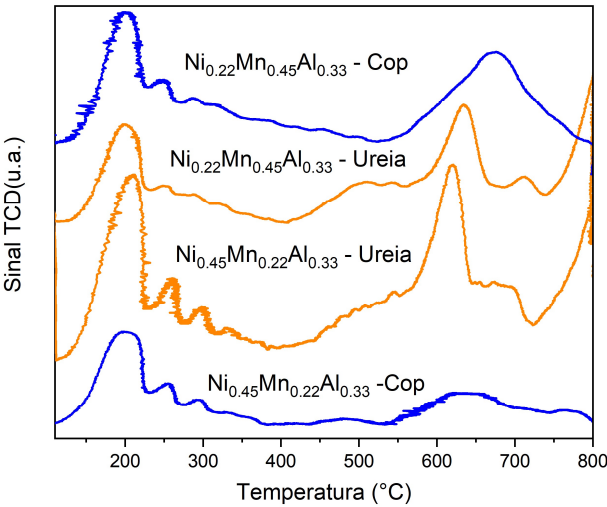
Na Tabela 16, estão os valores de acidez total e dos sítios fracos e fortes dos catalisadores preparados. A acidez total foi bastante similar entre as amostras, embora as amostras preparadas pelo método da ureia exibiram uma concentração maior de sítios ácidos fortes. Na Figura 22, estão as curvas de TPD-NH₃ dos catalisadores, que revelam duas regiões principais: uma ocorrendo abaixo de 350°C, atribuída aos sítios fracos ácidos, e outra acima de 350°C, correspondendo aos sítios fortes ácidos (Hou *et al.*, 2024). Os catalisadores preparados pelo método da ureia além do pico em torno de 600-700°C, apresentou um segundo evento em 800°C, o que os materiais preparados por coprecipitação não tiveram. Os catalisadores preparados pelo método da ureia apresentaram mais sítios ácidos fortes do que os preparados por coprecipitação.

Tabela 16– Resultados de TPD-NH₃, acidez total e dos sítios fracos e fortes

Catalisadores	Acidez total (mmol/g)	Acidez dos sítios fracos (mmol/g)	Acidez dos sítios fortes (mmol/g)
Ni _{0.45} Mn _{0.22} Al _{0.33} - Cop	3,6	2,0	1,6
Ni _{0.45} Mn _{0.22} Al _{0.33} - Ureia	3,8	1,7	2,1
Ni _{0.22} Mn _{0.45} Al _{0.33} - Cop	3,9	2,0	1,9
Ni _{0.22} Mn _{0.45} Al _{0.33} - Ureia	3,1	1,0	2,1

Fonte: O autor (2025)

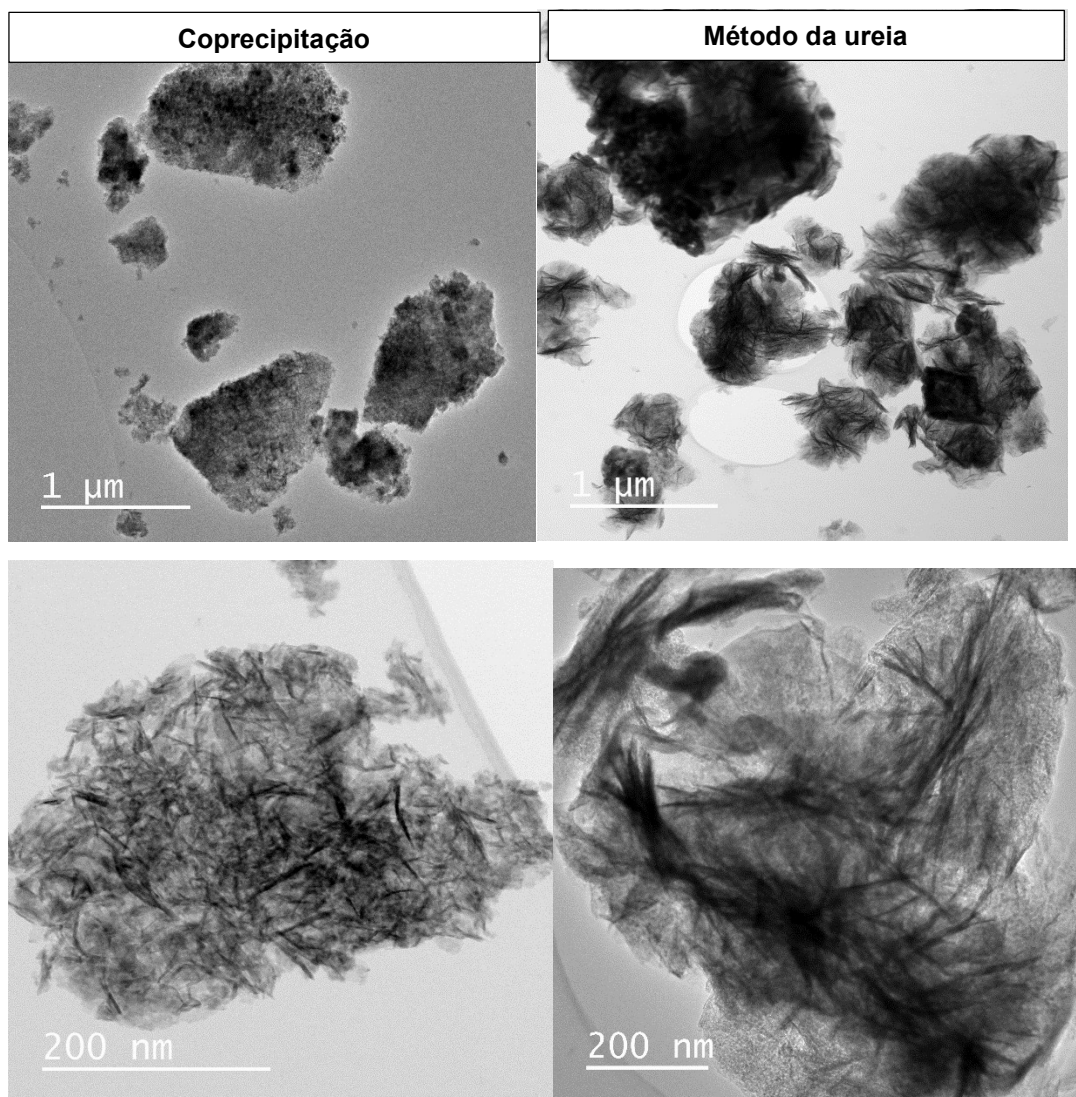
Figura 22 – Curvas TPD-NH₃ dos catalisadores preparados



Fonte: O autor (2024)

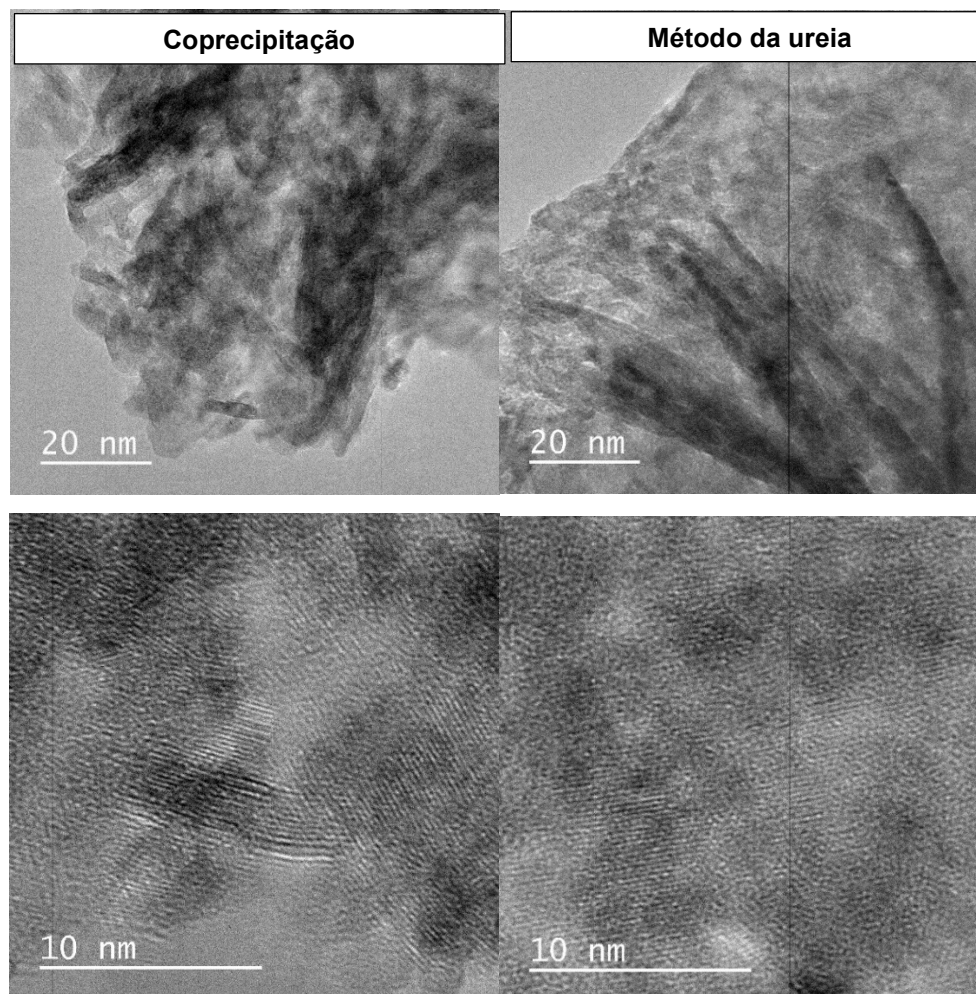
A análise de HRTEM (Figura 23) foi realizada para verificar a interação entre os óxidos mistos. Na imagem com resolução 200 nm, aparenta que a amostra obtida com o método de coprecipitação apresenta menores placas do que a amostra preparada pelo método da ureia, sendo pelo menos 3 vezes maior em largura e duas vezes maior em espessura. No caso da amostra preparada pelo método da ureia, aparecem frações não lamelares, possivelmente associadas com uma fase rica em manganês como confirmado pela análise EDS (Figura 24). A amostra da ureia também apresentou pequenos poros com tamanho médio próximo de 2-4 nm. Na resolução 10 nm e amostra preparada por coprecipitação, a imagem sugere que as folhas apresentam de 12-15 lamelas, separadas por 0,3-0,4 nm. Distâncias menores também aparecem aparentemente em nanocristais. No mapeamento EDS da amostra da ureia, é mostrado que a composição não estava inteiramente homogênea, principalmente o manganês. O alumínio e oxigênio apresentam algumas similaridades na distribuição e o níquel não é totalmente sobreponível. O mapeamento EDS da amostra de coprecipitação mostra uma uniforme distribuição dos metais (Figura 25).

Figura 23 - Imagens HRTEM das amostras $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}\text{-Cop}$ (à esquerda) e $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}\text{-Ureia}$ (à direita).



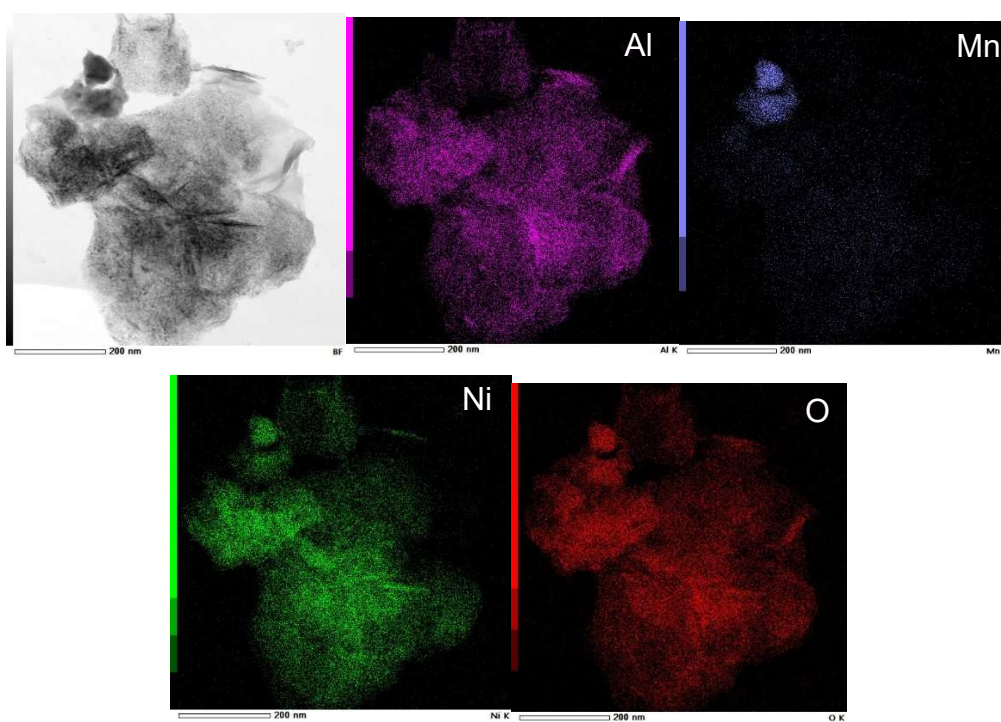
Fonte: O autor(2025)

Figura 23 - Imagens HRTEM das amostras $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Cop (à esquerda) e $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia (à direita). Continuação



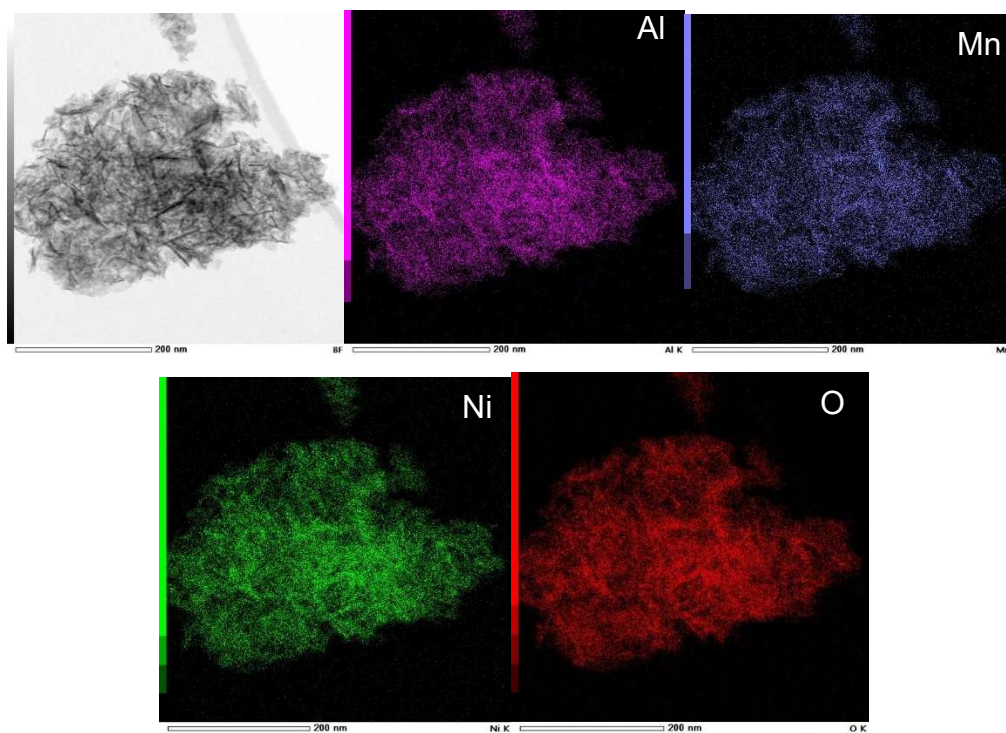
Fonte: O autor(2025)

Figura 24 – Análise HRTEM/EDS da amostra $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia.



Fonte: O autor (2025)

Figura 25 – Análise HRTEM/EDS da amostra $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Cop



Fonte: O autor (2025)

4.2 TESTES DE DESPOLIMERIZAÇÃO POR GLICÓLISE

4.2.1 Atividade dos materiais preparados por coprecipitação

Os resultados dos testes de glicólise dos catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 17. As amostras contendo mais manganês apresentaram melhor atividade catalítica. Mas embora o níquel tenha funcionado como um diluente nas amostras $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$, a conversão de PET e o rendimento de BHET permaneceu similar ao $\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$, talvez porque o $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ apresentou maiores diâmetro de poro, volume de poro e área específica, o que pode ter compensado. A importância do níquel ocorreu principalmente pela maior recuperação do catalisador após a primeira batelada de glicólise. Aqueles catalisadores contendo níquel foram quase totalmente recuperados (~96%) por filtração como mostrado na Tabela 17, enquanto a recuperação das amostras de MnAl foi de apenas 49%. Os resultados de EDX do catalisador depois do uso na reação mostraram que aqueles materiais feitos usando amônio tiveram maior redução no conteúdo de Mn do que o respectivo material feito utilizando precipitante de sódio, mas a diminuição não foi significativamente grande (<10%). Isto indica que a diminuição da recuperação em massa dos óxidos de MnAl não está apenas relacionada à dissolução do manganês, mas de todo material, considerando que a proporção dos metais foi mantida.

Tabela 17- Atividade e capacidade de recuperação após uma batelada dos catalisadores preparados.

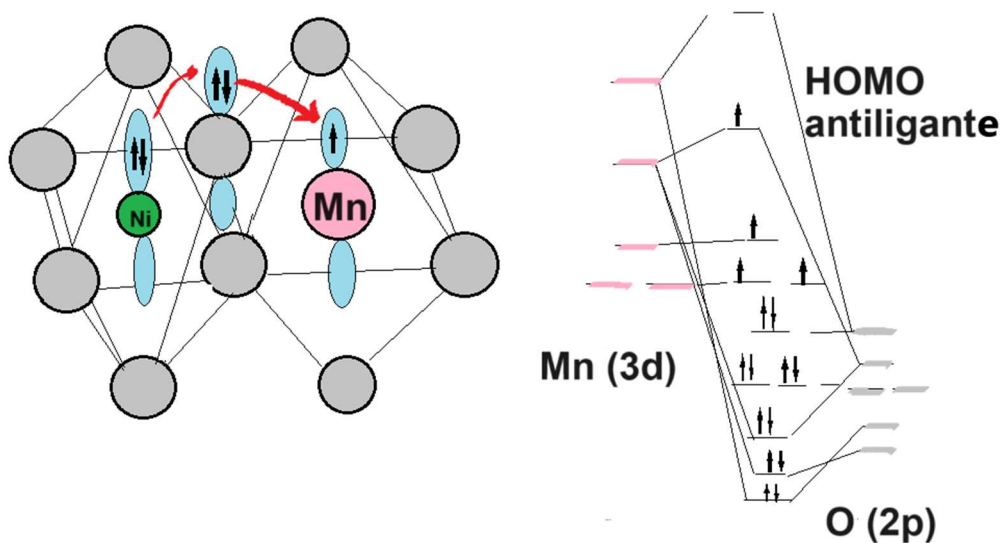
Catalisador	Conversão de PET (%)	Rendimento molar BHET (%)	Seletividade BHET oligômero (%)	Seletividade BHET monômero (%)	Recuperação após 1ª batelada (%)*	Diminuição do conteúdo de Mn (%)**
$\text{Ni}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ – Am	19	13	13%	53%	-	
$\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ - Am	100	85	5%	76%	47	9%
$\text{Mn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ -Sod	100	87	5%	79%	49	6%
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ – Am	100	87	5%	80%	93	7%
$\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Sod	100	85	5%	77%	96	4%
$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ - Am	78	66	8%	70%	-	

*40-80 mesh, 1h, 2% cat/PET, **Resultados de EDXRF após reação

A baixa recuperação dos catalisadores MnAl pode ser associada com o fato que o cátion manganês é um metal de transição Jahn-teller (JT), e já é conhecido que em meio ácido, ele é suscetível à dissolução, devido à reação de desproporcionamento como detalhado por Yaghoobnejad Asl e Manthiram (2020). No trabalho deles, os autores explicaram que metais de transição JT tem um orbital antiligante parcialmente ocupado que traz instabilidade para os compostos em que eles estão presentes, sendo parcialmente minimizado por uma distorção geométrica. Por causa disto, a reação de desproporcionamento ($\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{MnO}_2$) é induzida em meio ácido em resposta a essa instabilidade. Este pode ser o caso da reação de glicólise, uma vez que nos nossos experimentos o pH estava em torno de 5 à medida que o BHET era formado. Por outro lado, a dopagem de níquel em óxidos de manganês foi reportada por Yao et al. (2023) como capaz de suprimir o efeito JT. O mecanismo de supressão (Figura 26) é explicado pelos elétrons pareados de valência do níquel que promovem a repulsão em elétrons 2p do oxigênio vizinho e por consequência, eles doam maior densidade eletrônica para o orbital de menor energia do manganês, diminuindo proporcionalmente a força antiligante do orbital HOMO característica do efeito JT.

O melhor material considerando atividade e capacidade de recuperação foi $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ - Sod ou Am. Isto pode ser relacionado a sua alta área superficial, diâmetro/volume de poro e a promoção de estabilidade pelo conteúdo de níquel. Além disso, Ni agiu como um diluente tornando o catalisador mais barato, uma vez que a sua matéria-prima tem menos custo do que a fonte de manganês. É importante também destacar a necessidade de medir a capacidade de recuperação de catalisadores heterogêneos, uma vez que esta propriedade é proposta para estes materiais como uma vantagem. Outra otimização que foi feita no melhor catalisador foi usar precipitantes a base de sódio que apresentaram um rendimento de síntese pelo menos duas vezes maior do que aquele obtido por reagentes de amônio, devido à força alcalina que faz com que seja mais fácil manter o pH em 9,0, consumindo menos precipitante e ainda mantendo boa atividade e capacidade de recuperação.

Figura 26 – Interação eletrônica Ni e Mn e orbital molecular entre Mn-O



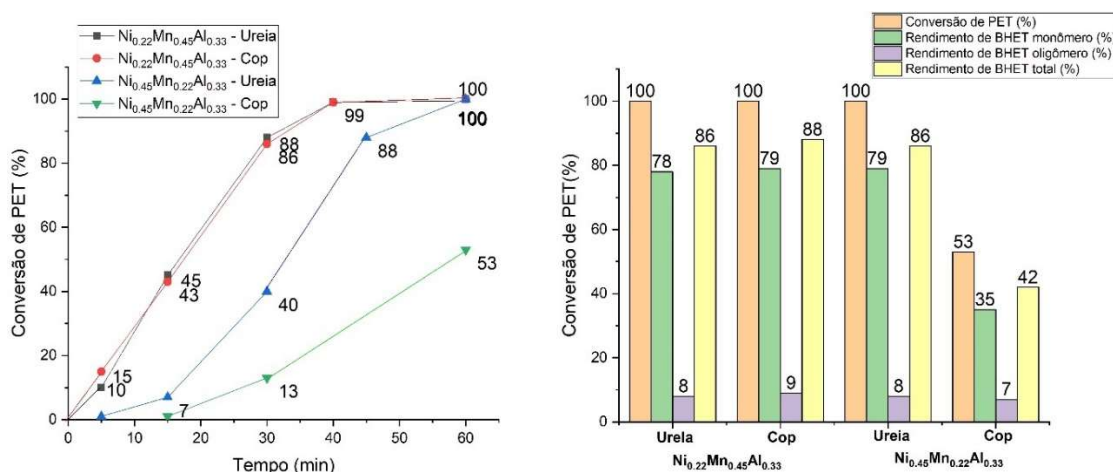
Fonte: (Yaghoobnejad Asl e Manthiram, 2020; Yao *et al.*, 2023)

4.2.2 Atividade dos materiais preparados pelo método da ureia

A reação de glicólise foi conduzida utilizando os catalisadores feitos com o método da ureia e por comparação com o da coprecipitação, como mostrado na Figura 27. O monitoramento cinético foi feito durante 60 minutos nas mesmas condições de reação para avaliar a influência do método de síntese na atividade catalítica. Para as amostras de $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$, não foi verificada nenhuma diferença significativa entre os catalisadores preparados por coprecipitação e o método da ureia. Ambos exibiram perfis cinéticos e rendimento de produtos parecidos, indicando que apesar das diferenças na textura das fases e morfologia, a proporção relativa dos metais foi o fator dominante, provavelmente atingindo um ponto ótimo de atividade. Em oposição a isso, uma diferença bastante notável foi observada para $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, com o catalisador preparado pelo método da ureia sendo significativamente mais ativo do que o coprecipitado, atingindo 100% de conversão de PET, comparado a 53% do método de coprecipitação após 60 minutos. A Fig. 27(a) mostra que o catalisador $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia apresentou uma taxa de reação menor do que os materiais $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$, mas alcançou a mesma conversão de PET e rendimento de BHET após 60 minutos de reação. Isto sugere que o método da ureia aumentou a atividade catalítica, provavelmente devido à melhor

cristalinidade e o diâmetro de poro mais largo dos seus materiais. Esta última característica, inclusive, é um fator crítico para facilitar uma difusão mais rápida e já foi apontado por Arcanjo *et al* (2023) em seus materiais.

Figure 27 – Cinética e rendimentos de produtos após 60 minutos da reação de glicólise utilizando os catalisadores preparados

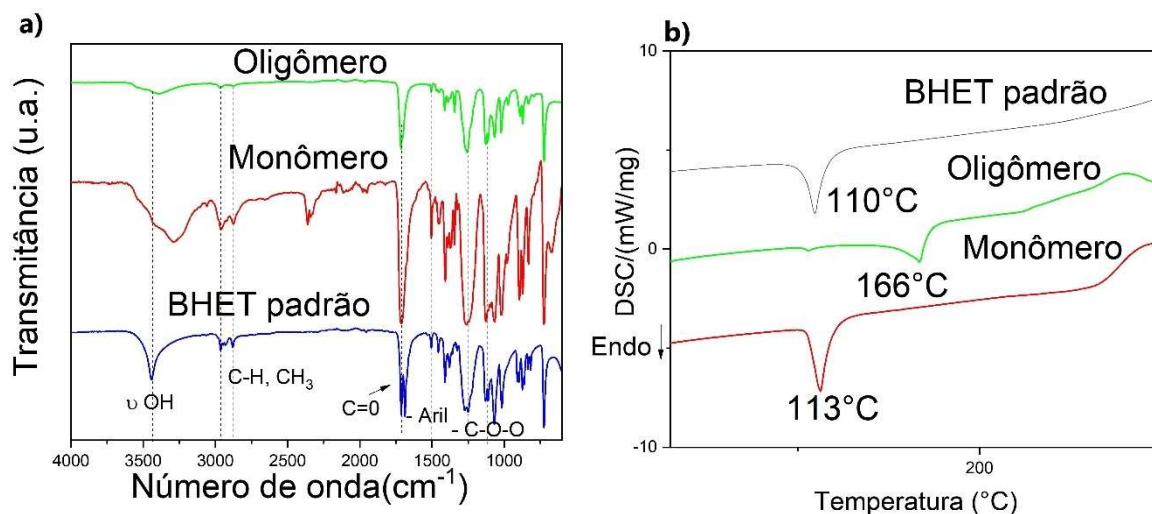


Fonte: O autor (2024)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLICÓLISE

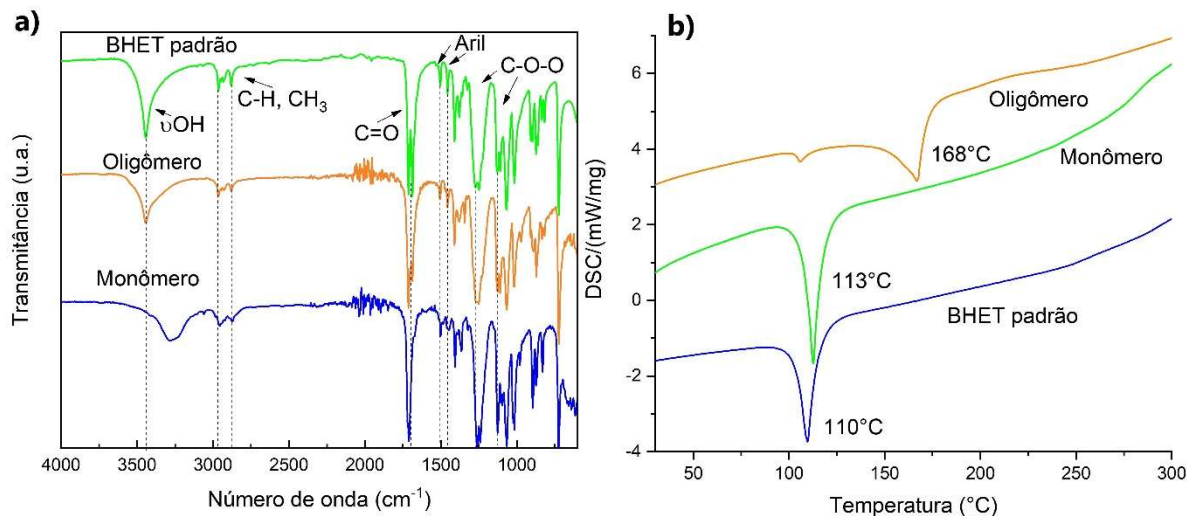
Os produtos separados na segunda e terceira filtração dos melhores materiais em termos de atividade catalítica, ou seja, $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Cop e $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia foram caracterizados por FTIR (Figuras 28a e 29a), cujo espectro exibiu bandas características de BHET, que são: a vibração de OH terminal em torno de $3600\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$, estiramento C-H de metil em 2947 e 2857 cm^{-1} , banda de C=O em 1700 cm^{-1} , uma banda relacionada ao grupo aril em 1500 cm^{-1} e outra relacionada à ligação éster ligada a estruturas não saturadas C-O-O em 1241 e 1114 cm^{-1} (Alzuhairi, Khalil e Hadi, 2017). A análise de DSC (Figuras 28b e 29b) mostrou um evento endotérmico único em 166°C para o segundo filtrado e 113°C para a terceira, valores próximos ao ponto de fusão do dímero e monômero do PET, respectivamente (Fang *et al.*, 2018). Esses resultados dão suporte à formação dos produtos pretendidos.

Figura 28 - Análise de FTIR(a) e DSC(b) dos produtos de reação usando $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ – Sod como catalisador



Fonte: O autor (2024)

Figura 29 – Espectro FTIR (a) e análise DSC(b) dos produtos obtidos da glicólise do PET usando $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Urea



Fonte: O autor (2024)

Foi realizada também análise de RMN ^1H (Figura 30) nos produtos obtidos na glicólise de PET catalisada por $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ -Sod. Os deslocamentos químicos em δ 8.0, 4.5 e 3.98 ppm estão relacionados, respectivamente aos prótons no anel aromático do BHET (H1 na fórmula estrutural de BHET na Figura 30), ao grupo metil próximo da hidroxila (H2) e ao metil próximo do grupo éster

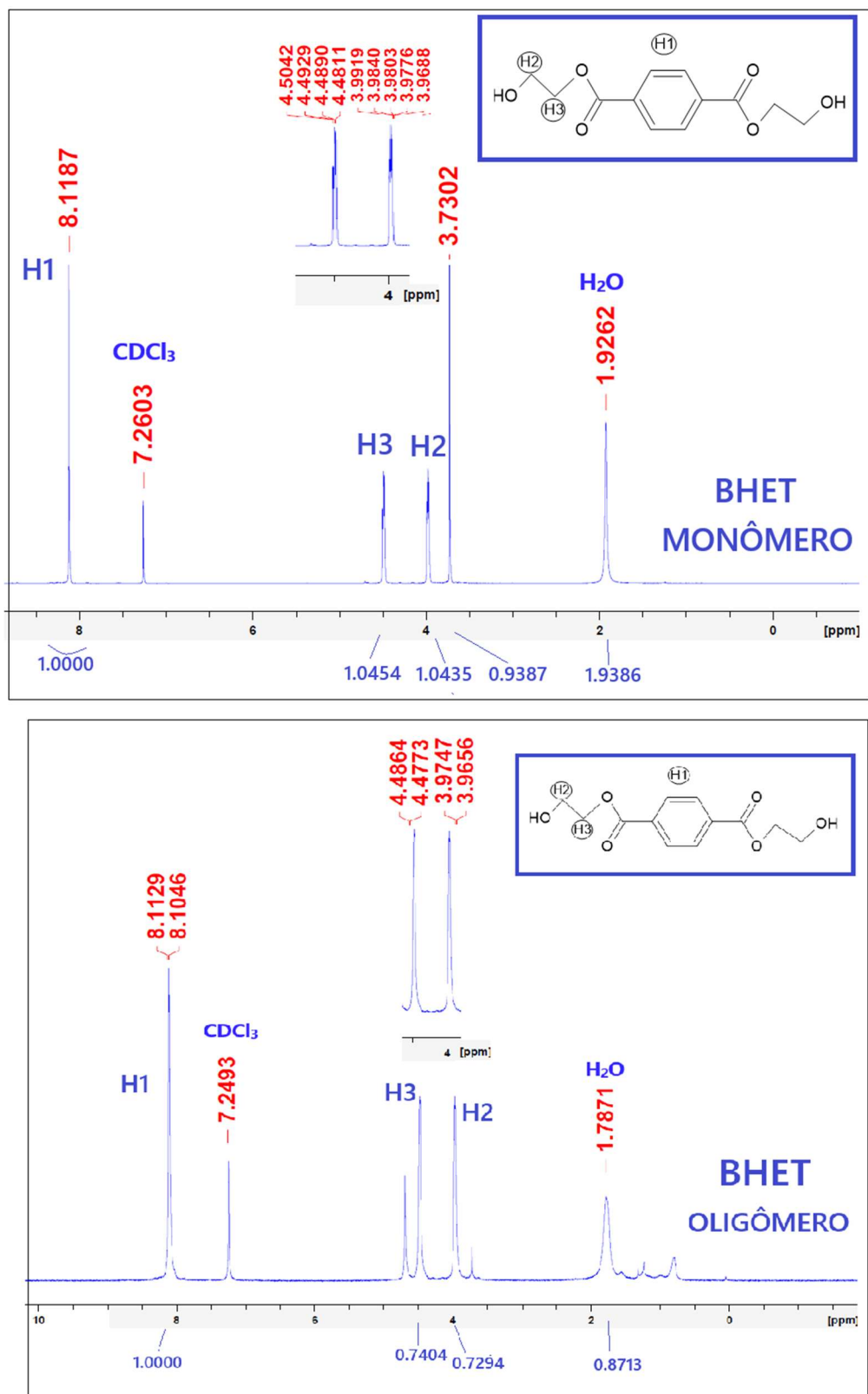
(H3) (Arcanjo *et al*, 2023). A massa molar aproximada das amostras foi medida usando a Equação 26.

$$M = \frac{I_{H1}}{I_{H2}} \times M_{Unit} + M_{et} \quad (26)$$

Em que I_{H1} e I_{H2} são as áreas integrais sobre os picos correspondentes aos prótons H1 e H2. M_{unit} é a massa molar da unidade de repetição do PET, 192 g/mol e M_{et} a massa molar do etilenoglicol terminal, 50 g/mol. A razão I_{H1}/I_{H2} é o nível de polimerização.

Os resultados mostram que a massa molar média do monômero e oligômero foi respectivamente, 234 g/mol e 313 g/mol. Esses valores estão próximos da massa molar do BHET conhecida (254 g/mol). O grau de polimerização foi 0,96 para o monômero e 1,4 para o oligômero, indicando que as duas amostras estavam mais próximas do BHET monômero do que dímero ou outros oligômeros.

Figura 30 - Espectro RMN H1 dos produtos da glicólise obtidos usando $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$ como catalisador.



Fonte: O autor (2025)

4.4 ESTUDO CINÉTICO E REUSO DOS CATALISADORES

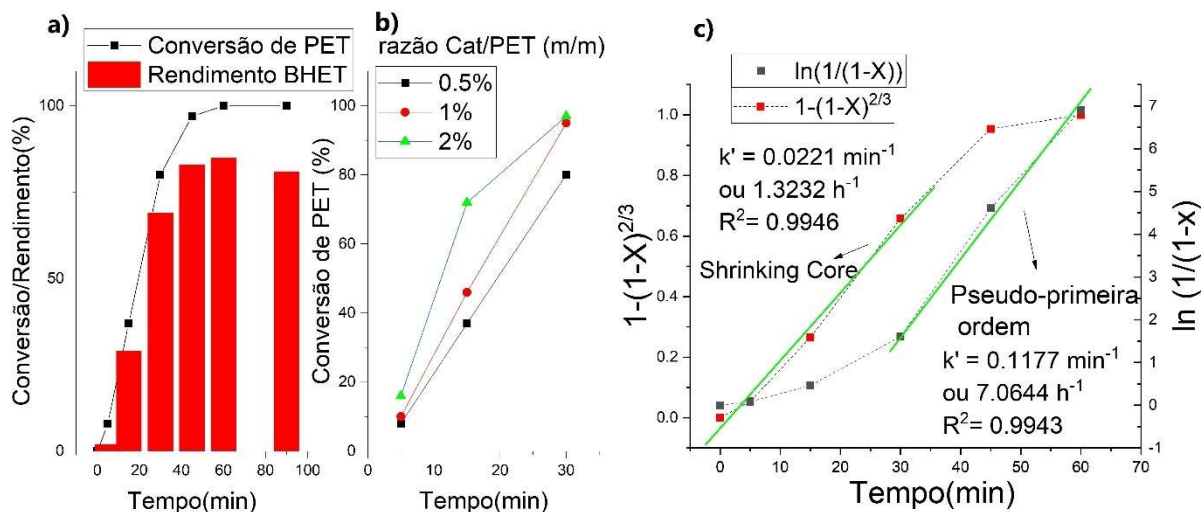
4.4.1 Cinética do catalisador obtido por coprecipitação $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$

Uma vez que o melhor catalisador da série em que foi estudada as proporções de metais foi $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$ e este foi melhor em termos de atividade, capacidade de recuperação, estabilidade e economia de síntese, por isso, um estudo cinético e de reuso foi feito com ele. A curva (Figura 31a) foi relativamente íngreme no começo da reação apresentando mais do que 70% de conversão nos primeiros 30 minutos, após o que a velocidade de reação pareceu se reduzir até alcançar a conversão total em torno de 60 min.

Como já foi reportado (Javed, Fisse e Vogt, 2023), a reação de despolimerização heterogênea pode ser caracterizada por reações consecutivas que influenciam a cinética de forma competitiva. A primeira reação é a heterogênea, a qual é limitada pela transferência de massa pelo acesso do etilenoglicol na superfície do PET, onde a reação acontece e o polímero é despolimerizado em oligômeros insolúveis. Esse passo pode ser bem representado pelo modelo de encolhimento de núcleo (*shrinking core model*). Após um certo ponto (30 minutos no presente trabalho), a reação consecutiva de oligômeros sendo quebrados em monômeros torna-se a etapa limitante e esta ocorre em meio homogêneo, podendo ser representada pelo modelo de pseudo primeira ordem. Assumindo essas hipóteses e usando os dados experimentais, ambos modelos foram bem ajustados em diferentes intervalos de tempo: o modelo *shrinking core* nos primeiros 45 min e o de pseudo-primeira ordem nos últimos 30 minutos. O fator de correlação linear foi maior do que 0,99 (Figura 31c). As constantes cinéticas estão na mesma ordem de magnitude daquelas reportadas para outros catalisadores heterogêneos (Arcanjo *et al.*, 2023; Javed, Fisse e Vogt, 2023; Yang *et al.*, 2024).

A influência da razão catalisador/PET está representada na Figura 31b e pode ser inferido que 1% é a melhor concentração, uma vez que a reação é totalmente desenvolvida depois de 30 min, sendo o aumento para 2% indiferente em relação ao aumento de velocidade.

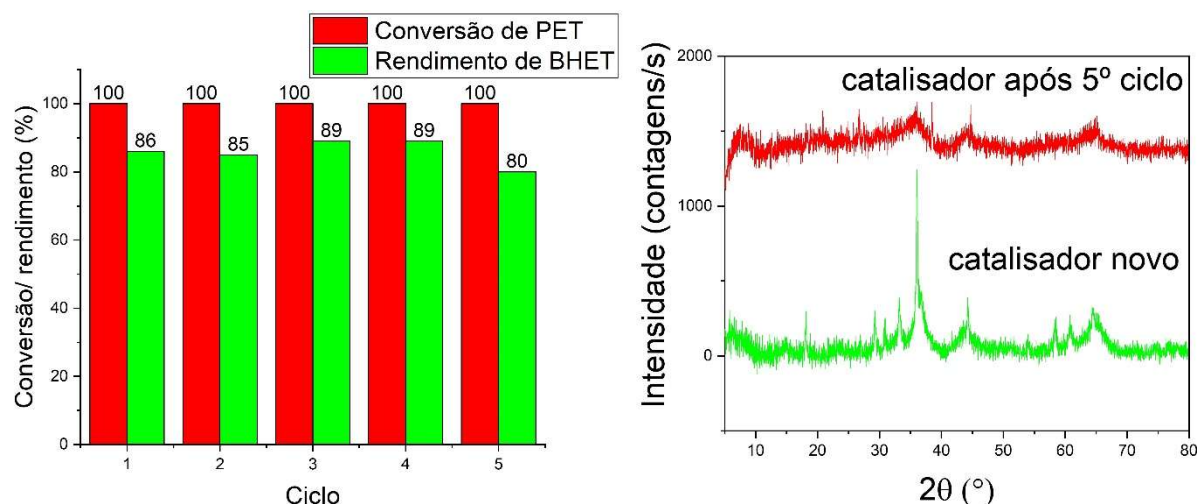
Figure 31 - Curva cinética (a) otimização da razão catalisador/ PET (m/m) (b) e modelagem linear dos pontos experimentais do catalisador $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$ (c).



Fonte: O autor (2025)

O catalisador foi testado em sua estabilidade sendo submetido a consecutivos reuso intercalados por recuperação por centrifugação. Foi possível proceder pelo menos 5 ciclos, mantendo uma conversão completa de PET e rendimento de BHET acima de 80% como mostrado na Figura 32. O catalisador usado após o quinto ciclo foi analisado por DRX e apresentou o mesmo padrão cristalográfico como NiO e Mn_3O_4 , contudo menos cristalino. A análise de EDXRF foi também realizada no catalisador reciclado. Foi mostrada uma diminuição no conteúdo de alumínio de 33% para 18%, o que pode explicar a redução no rendimento de BHET, e um aumento correspondente em Ni (31%) e Mn (51%) em porcentagens mássicas.

Figura 32 – Performance de ciclos de reuso de $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ - Sod e análise de DRX do catalisador depois do quinto ciclo.



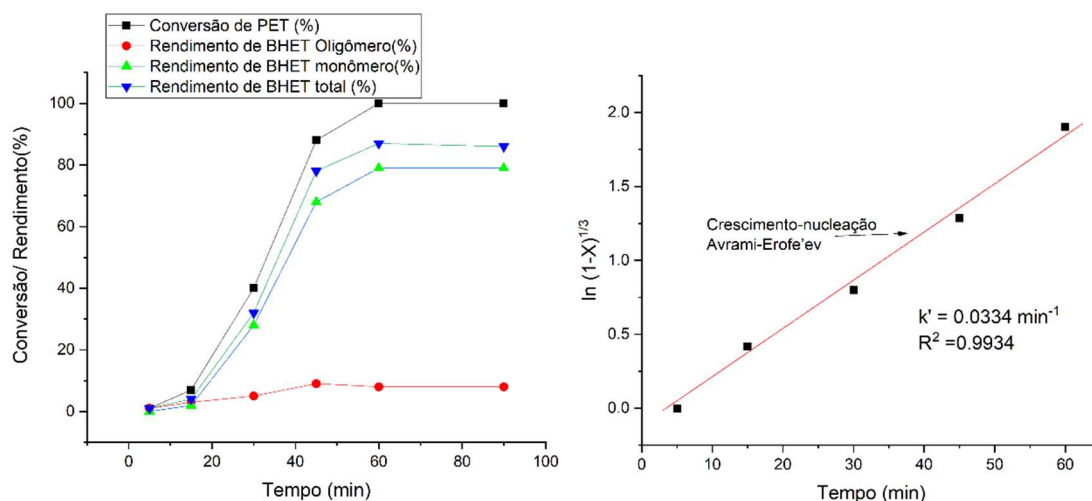
Fonte: O autor (2025)

4.4.2 Cinética do catalisador obtido pelo método da ureia $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia

Considerando a performance excelente do catalisador $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia, um estudo cinético também foi conduzido (Figura 33) na reação da glicólise do PET. Uma taxa de reação lenta foi observada durante os primeiros 15 minutos, seguidos por um aumento rápido da velocidade de reação. Depois dos 45 minutos, a taxa de reação diminuiu, atingindo a conversão completa do PET aos 60 min e um rendimento de BHET de 87%, distribuído em 79% de BHET monômero e 8% de oligômero. Este comportamento, e particularmente a fase inicial, já foi reportado por Sangalang, Bartolome e Kim (2015), que atribuíram esta fase lenta à uma competição entre uma reorganização de cadeias poliméricas e a despolimerização. A reorganização faz com que cadeias fiquem mais livres para serem atacadas ou retornarem à estrutura cristalina. O estágio subsequente de aceleração é devido à sobreposição do ataque glicolítico ao processo de reorganização de cadeia. Este fenômeno é análogo à cristalização polimérica e é bem descrito pela equação de crescimento-nucleação de Avrami-Erofe'ev (Equação 9). Como mostrado na Figura 33(b), os dados experimentais

seguiram esse modelo de crescimento-nucleação com uma constante cinética de $0,033 \text{ min}^{-1}$ e um valor de R^2 de 0,99.

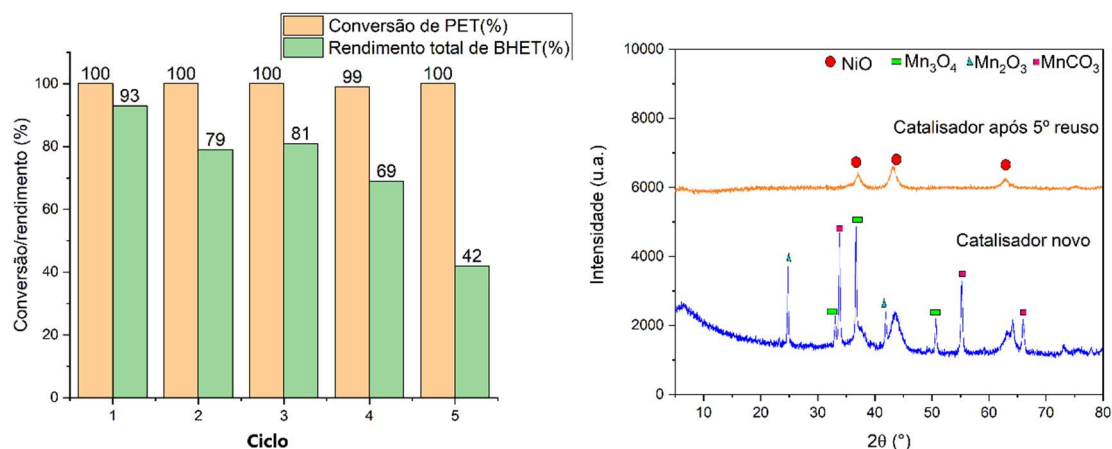
Figure 33 – Cinética da reação de glicólise usando o catalisador $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}\text{-Urea}$ e o ajuste de curva ao modelo de crescimento-nucleação



Fonte: O autor (2025)

Os testes de reuso do catalisador $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}\text{-Ureia}$ estão apresentados na Figura 34. Pode ser visto que após o 4º ciclo, embora a conversão de PET continuava completa, o rendimento de BHET reduziu para 42%, indicando uma redução na atividade catalítica. Entretanto, o catalisador foi efetivo por quatro ciclos sem calcinação, mantendo o rendimento de BHET maior do que 69%. O DRX do material reciclado após o 4º ciclo também está mostrado na Figura 34. Foi observado que apenas a fase NiO permaneceu cristalina. O decaimento da performance catalítica pode ser atribuído a perda da fase de óxido de manganês.

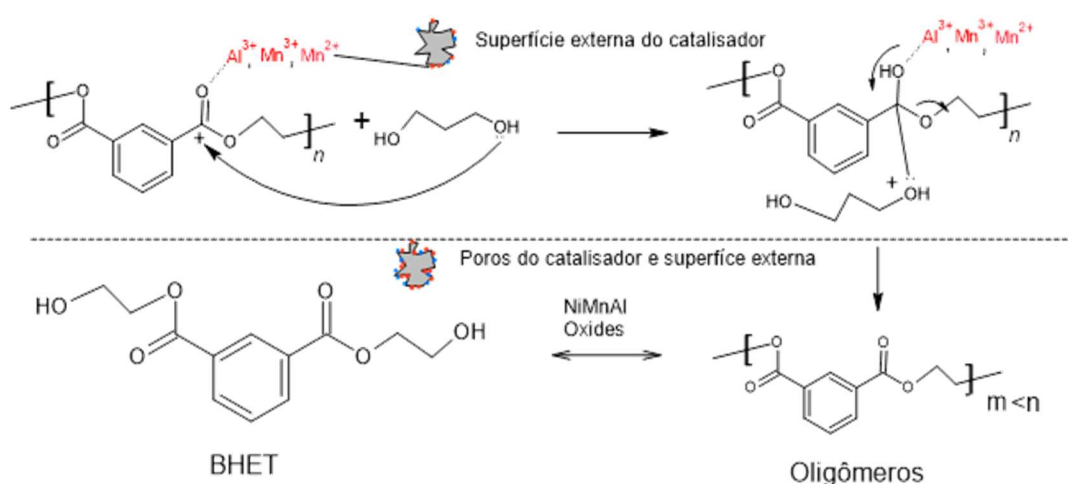
Figura 34 - Ciclos de reuso do catalisador $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia e análise de DRX comparando-o antes e após o reuso.



Fonte: O autor (2025)

Por fim, apresentamos um mecanismo para a reação de glicólise catalisada por óxidos de NiMnAl na Figura 35. Os sítios de ácido de Lewis (Al^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+}) se aproximam do oxigênio da carbonila do PET, tornando o carbono vizinho com menos elétrons disponíveis e parcialmente carregado positivamente, tornando-o suscetível a um ataque nucleofílico pela hidroxila do etilenoglicol. Esta interação leva a uma quebra da cadeia do polímero e a inserção do etilenoglicol, resultando em oligômeros de diferentes tamanhos. A reação continua até que BHET é formado e um equilíbrio é alcançado entre a concentração de oligômero e monômero (Arcanjo *et al.*, 2023).

Figura 35 – Mecanismo de reação da glicólise do PET catalisada por óxidos de NiMnAl.



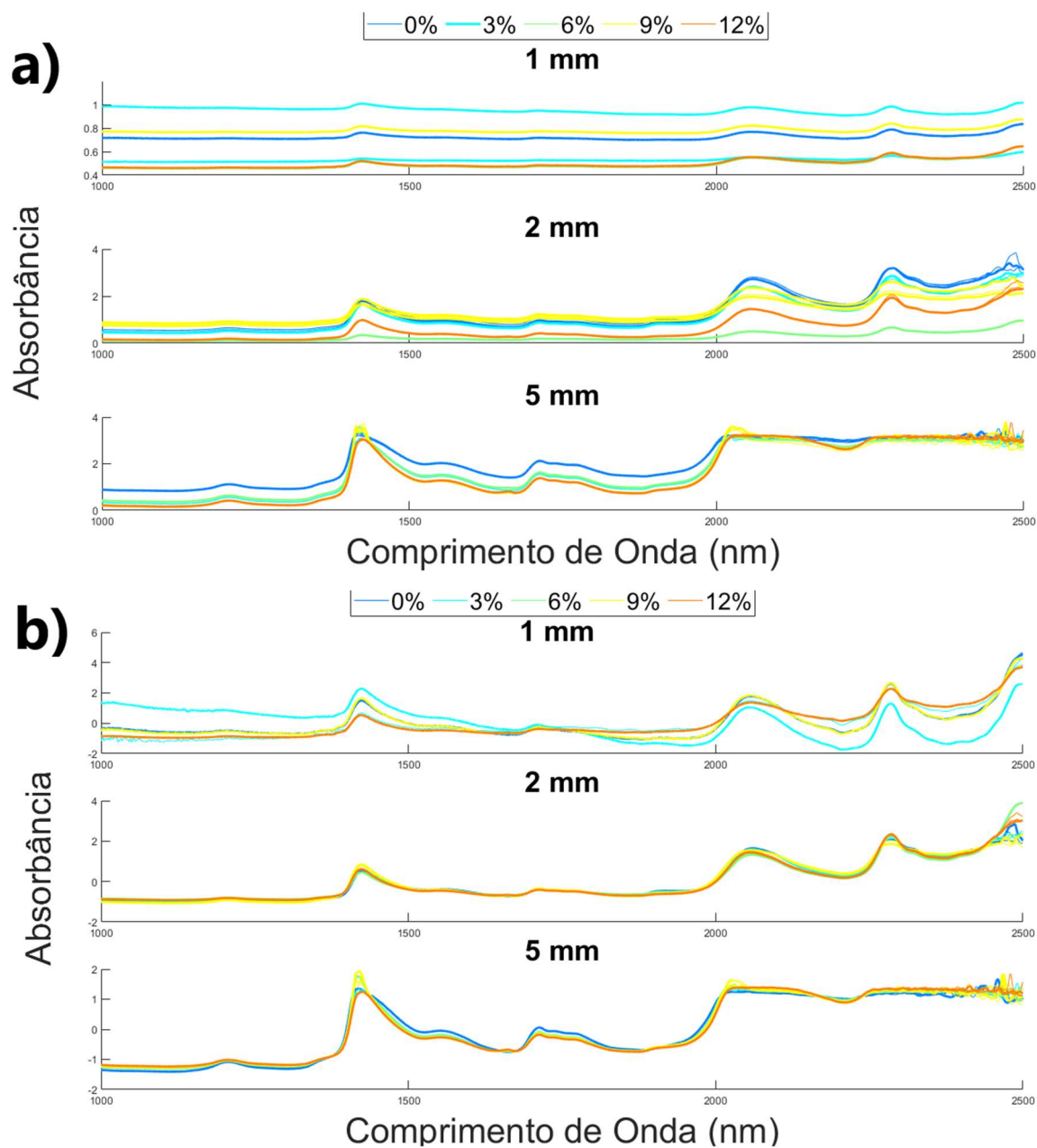
Fonte: O autor (2025)

4.5 MONITORAMENTO POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO DA REAÇÃO DE GLICÓLISE CATALISADA

4.5.1 Avaliação do caminho óptico

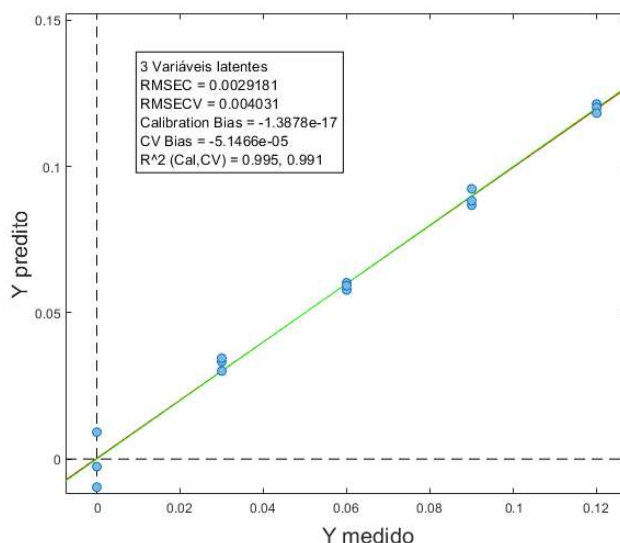
Na Figura 36a, estão apresentados os espectros brutos obtidos em diferentes caminhos ópticos e em concentrações diferentes de BHET. Há uma flutuação da linha de base, possivelmente, devido à formação de bolhas do aquecimento do etilenoglicol e o efeito físico das partículas de PET em flutuação. Na Figura 34b, também são apresentados os espectros após pré-processamento utilizando a técnica SNV. Para os espectros adquiridos utilizando o caminho óptico de 5 mm, observou-se uma saturação do sinal acima de 2000 nm, o que implica em perda de informação na região das combinações. Para os dois outros testes realizados (caminho óptico 1 e 2 mm) notou-se que as bandas de absorção estavam bem definidas e sem saturação. Neste sentido, a escolha do melhor caminho óptico a ser empregado nos experimentos seguintes foi baseada nas métricas do modelo de calibração construído para as medidas realizadas em função da concentração de BHET. O modelo construído com espectros coletados usando o caminho óptico de 2 mm precisou de apenas 3 variáveis latentes para explicar 99% da variabilidade, enquanto aquele obtido com dados espectrais adquiridos com o caminho óptico de 1 mm exigiu 5, acima do esperado considerando os componentes da mistura reacional. Além disso, os resultados de 2 mm apresentaram uma relação entre valores previstos (calculados) e reais obtidos por validação cruzada (Figura 37) e baixos valores de RMSEC (0,003) e RMSEV(0,004), e valor elevado de R^2 (0,995; 0,991).

Figura 36 – Espectros brutos no infravermelho próximo(a) e tratados pelo método SNV(b) para misturas sintéticas de BHET, PET e etilenoglicol usando diferentes caminhos ópticos.



Fonte: O autor (2025)

Figura 37 – Valores preditos versus observados para o modelo PLS preliminar construído a partir de 5 amostras sintéticas e uso de caminho óptico de 2 mm para a aquisição espectral.

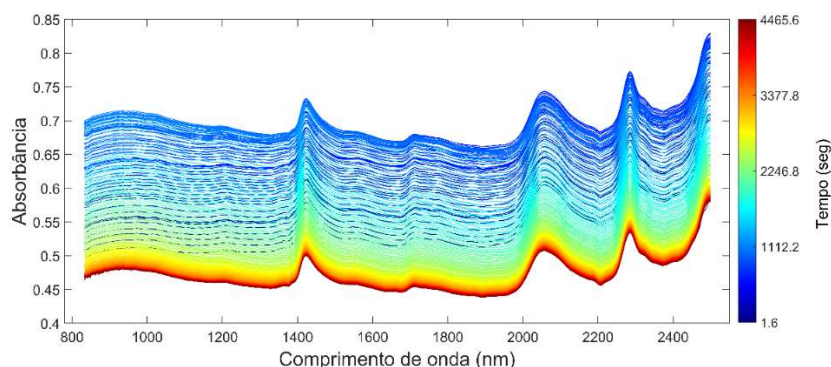


Fonte: O autor (2025)

4.5.2 Monitoramento exploratório da reação de glicólise catalisada

Na Figura 38, estão apresentados os espectros de infravermelho próximo ao longo de toda a reação catalisada por $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}\text{-Sod}$. Pode-se perceber um grande deslocamento da linha de base ao longo do tempo, possivelmente resultante do espalhamento da radiação decorrente da presença de bolhas geradas pelo aquecimento do etilenoglicol, bem como devido às partículas suspensas de PET, principalmente no início do processo. Fatores estes que tornam o meio fisicamente mais complexo em termos de aquisição de dados espectrais no NIR.

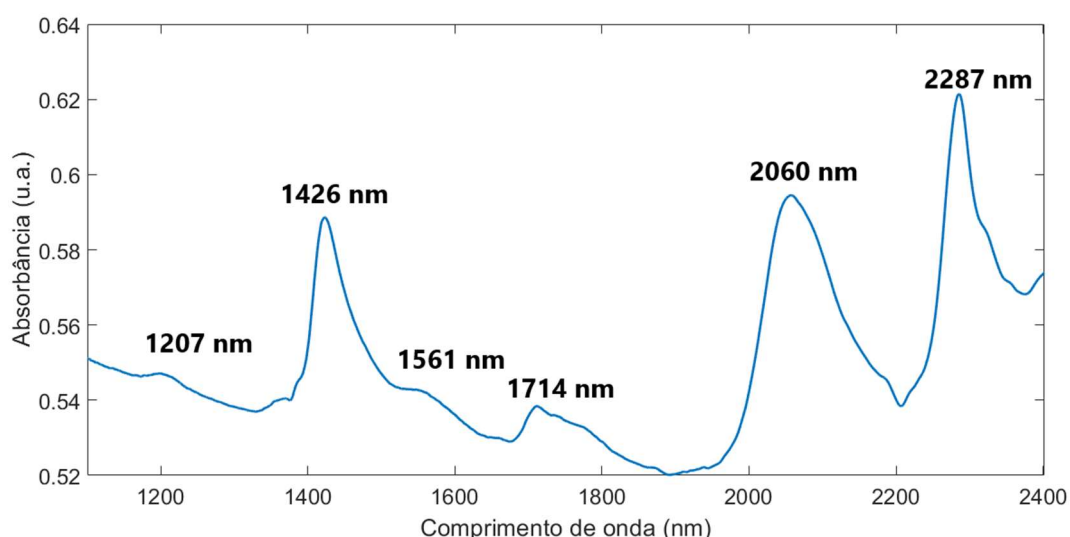
Figura 38 – Conjunto de espectros NIR obtidos a partir do monitoramento da reação de glicólise do PET catalisada por $\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,45}\text{Al}_{0,33}\text{-Sod}$ durante 75 minutos.



Fonte: O autor (2025)

Com relação às bandas encontradas nos espectros obtidos do meio reacional da glicólise do PET (Figura 39), as três bandas mais importantes foram: a banda em 1426 nm associada ao segundo sobretom da ligação O-H (Chen, Ozaki e Czarnecki, 2013), a em 2060 nm relacionada à combinação dos modos de estiramento e dobramento da ligação O-H (Amari e Ozaki, 2002a), e aquela observada em 2287 nm relativa à combinação dos modos de estiramento e dobramento da ligação metil (Meyer *et al.*, 1987). As bandas menores em 1207 nm, 1561 nm e 1714 nm podem ser associadas, respectivamente, ao segundo sobretom do grupo metil (Meyer *et al.*, 1987), ao segundo sobretom de OH de etilenoglicol-etilenoglicol ligados (Chen, Ozaki e Czarnecki, 2013) e ao primeiro sobretom de estiramento de metil (Workman Jr. e Lois Weyer, 2012).

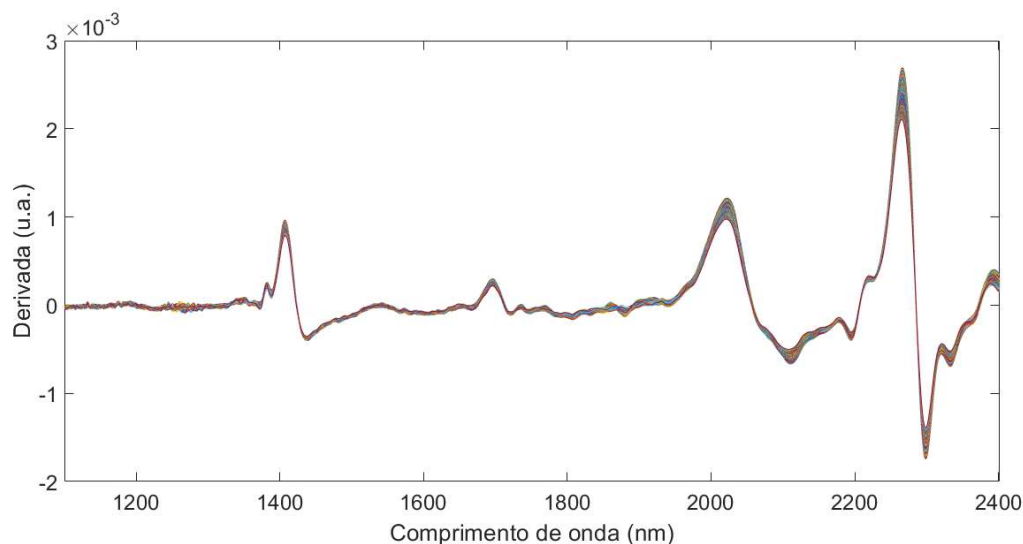
Figura 39 – Bandas características do meio reacional da glicólise. Espectro médio obtido com percurso óptico de 2mm.



Fonte: O autor (2025)

Visando compreender melhor a dinâmica da reação em batelada, foi realizada uma PCA. Para a análise exploratória dos dados espectrais, foi aplicada a primeira derivada com janela de 25 pontos e polinômio de 2ª ordem (Figura 40) e centralização na média como estratégia de pré-processamento. Observou-se que o uso da derivada foi capaz de corrigir os efeitos físicos presentes nos espectros brutos (Figura 38) de modo eficiente, evidenciando a informação das bandas mais relevantes.

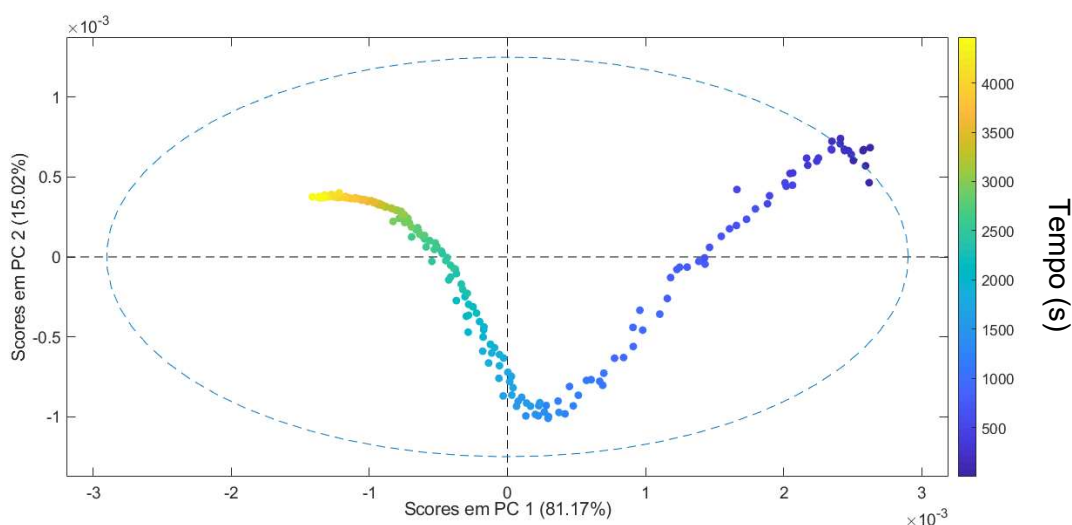
Figura 40 – Espectros pré-processados utilizando primeira derivada com filtro de suavização de Savitzky-Golay e ajuste de polinômio de 2º grau em janela de 25 pontos.



Fonte: O autor (2025)

Após a modelagem dos dados (PCA), observou-se que 96% da variabilidade dos dados foi explicada com apenas duas componentes principais, sendo 81% já na primeira componente. No gráfico de *scores* (Figura 41) a principal informação foi evidenciada por PC1 que mostrou claramente uma tendência da variabilidade em relação ao tempo.

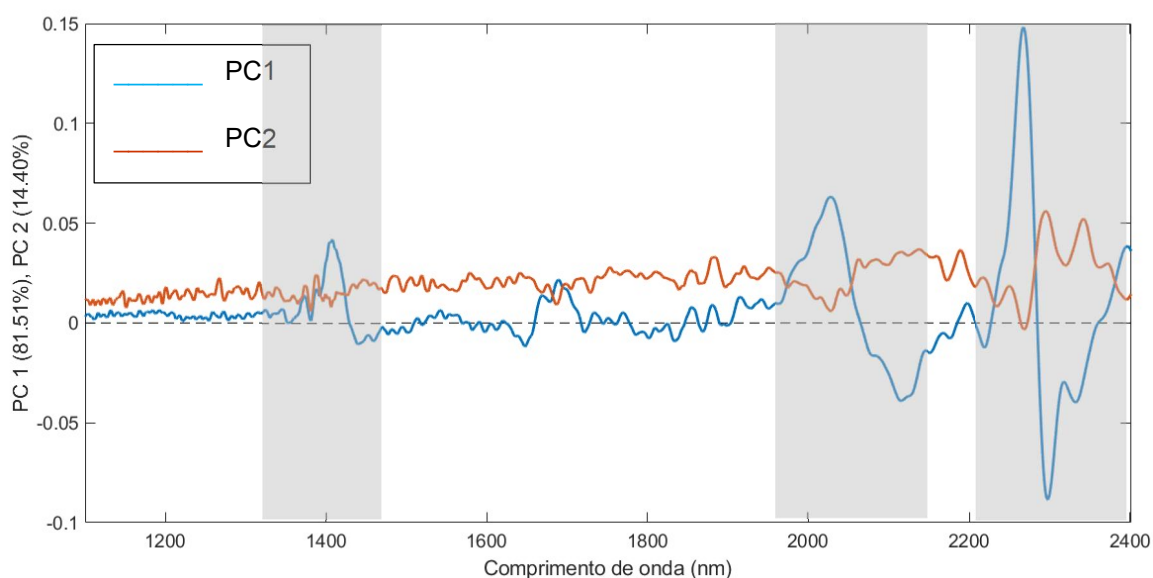
Figura 41 – Escores da análise PCA realizada nos espectros de acompanhamento da reação de glicólise. O painel de cores sinaliza o decorrer do tempo em segundos.



Fonte: O autor (2025)

Como os espectros foram derivados, a interpretação dos *loadings* (Figura 42) se torna menos intuitiva em relação aos dados espectrais brutos, mas é possível observar que a região daqueles de maior intensidade guardaram relação com as regiões das bandas que apresentaram também maior absorbância, como: 1426, 2060 e 2287 nm, das quais as duas primeiras são características da ligação O-H. Além disso, os loadings de PC1 destacaram majoritariamente a região de 2200 – 2400 nm, que é referente a combinação dos modos de estiramento e dobramento da ligação (C-H), cujo grupo torna-se mais abundante com a formação de BHET.

Figura 42 – Loadings da análise PCA dos espectros da reação monitorada de glicólise do PET.



Fonte: O autor (2025)

CONCLUSÃO

Os óxidos mistos de Ni, Mn e Al foram satisfatoriamente preparados tanto por coprecipitação, variando-se a razão Ni/Mn, quanto pelo método da ureia, formando fases precursoras de hausmanita, rodocrosita e hidróxido duplo lamelar (HDL). O conteúdo de Ni promoveu a estabilidade do catalisador em termos de capacidade de recuperação entre ciclos, mantendo o mesmo rendimento de BHET dos materiais de MnAl, mas aumentando sua recuperação por filtração de 49% para 96% em massa. O melhor catalisador considerando a variação de composição realizada foi o $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}\text{-Sod}$ com 100 % de

conversão de PET, 85% de rendimento molar de BHET e pelo menos 5 ciclos de reuso, sem necessidade de calcinação entre eles. Para este catalisador, a cinética de reação foi bem representada pela combinação de dois modelos, *shrinking core* e pseudo-primeira ordem, em diferentes intervalos de tempo, considerando a natureza complexa de reação em um processo heterogêneo-homogêneo.

As amostras preparadas pelo método da ureia exibiram alta cristalinidade e melhor dispersão comparada àquelas preparadas por coprecipitação. Outras diferenças foram observadas em características texturais e morfológicas. Nos testes de glicólise, a composição $\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.33}$ mostrou perfis cinéticos similares para ambos os métodos de síntese. Entretanto, para a combinação $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$, o método da ureia aumentou significativamente a atividade catalítica, atingindo 100% da conversão de PET e 87% de rendimento de BHET em 60 min, comparado aos 53% de conversão de PET usando catalisador de coprecipitação. Isso destaca o impacto do método de síntese na performance catalítica. O comportamento cinético de $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.33}$ -Ureia ajustou bem ao modelo de crescimento- nucleação de Avrami e o catalisador pode ser reciclado sem calcinação por 4 ciclos, mantendo conversão total de PET e rendimento de BHET acima de 69%.

As análises preliminares com amostras sintéticas mostraram que o caminho óptico de 2 mm é o mais adequado para aquisição espectral durante o monitoramento da reação de glicólise. Uma análise exploratória via PCA, mostrou que a primeira componente principal está relacionada com a evolução da reação, demonstrando o potencial da técnica, mesmo em um meio reacional complexo (presença de bolhas e material sólido disperso).

5 PERSPECTIVAS

- Aumentar o conjunto de dados espectrais na região NIR de forma a construir um modelo PLS confiável e robusto baseado em medidas espectroscópicas utilizando amostras sintéticas compostas de BHET, etilenoglicol e PET de modo a simular o meio reacional real, reduzindo dessa forma a dependência cromatográfica para determinação da

concentração de BHET, reduzindo o consumo de reagentes/insumos, custo e o tempo de análises em bancada. Validar o modelo empregando amostras retiradas durante a reação.

- Realizar o monitoramento da reação de glicólise com os melhores catalisadores preparados e confrontar os resultados medidos pelo método de referência (HPLC) com o modelo PLS construído e validado.
- Preparar de catalisadores de Ni, Mn e Al utilizando como ânion de compensação o íon tereftalato e aumentando os teores de alumínio.
- Estudar outras combinações trimetálicas para identificar outros efeitos promotores, exemplo, Zn, Mn e Al.
- Estudar catalisadores com a inserção do Ferro para verificar a possibilidade de produção de materiais ferromagnéticos, que facilitem a separação após a reação.

REFERÊNCIAS

AAYANIFARD, Z.; KHAN, A.; NAVEED, M.; SCHAGER, J.; RABNAWAZ, M. Rapid depolymerization of PET by employing an integrated melt-treatment and diols. **Polymer**, v. 265, 16 jan. 2023.

ABIPET. **Infográfico do 12º Censo da Reciclagem de PET no Brasil**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://abipet.org.br/publicacoes>>. Acesso em: 4 jan. 2024.

ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction - Control of size and morphology. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1988–1993, 1 ago. 2003.

AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F. Z.; HARDING, D. R. K.; ESHAQ, G.; ELMETWALLY, A. E. Fe₃O₄-boosted MWCNT as an efficient sustainable catalyst for PET glycolysis. **Green Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 3997–4003, 2016.

ALZUHAIRI, M. A. H.; KHALIL, B. I.; HADI, R. S. Nano ZnO Catalyst for Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate (PET). **Engineering and Technology Journal**, v. 35, n. 8, p. 831–837, 1 ago. 2017.

AMARI, T.; OZAKI, Y. Real-time monitoring of the initial oligomerization of bis(hydroxyethyl terephthalate) by attenuated total reflection/infrared spectroscopy and chemometrics. **Macromolecules**, v. 34, n. 21, p. 7459–7462, 9 out. 2001.

AMARI, T.; OZAKI, Y. Real-Time Monitoring of the Oligomerization Reaction of Bis(hydroxyethyl terephthalate) by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 3, 2002a.

_____. Generalized two-dimensional attenuated total reflection/infrared and near-infrared correlation spectroscopy studies of real-time monitoring of the initial oligomerization of bis(hydroxyethyl terephthalate). **Macromolecules**, v. 35, n. 21, p. 8020–8028, 8 out. 2002b.

ANDRADE, F. M. DE; SALES, R.; SILVA, N. C. DA; PIMENTEL, M. F. Calibration with virtual standards for monitoring biodiesel production using a miniature NIR spectrometer. **Talanta**, v. 243, 1 jun. 2022a.

_____. Calibration with virtual standards for monitoring biodiesel production using a miniature NIR spectrometer. **Talanta**, v. 243, 1 jun. 2022b.

ANGGO KRISBIANTORO, P.; CHIAO, Y. W.; LIAO, W.; SUN, J. P.; TSUTSUMI, D.; YAMAMOTO, H.; KAMIYA, Y.; C.-W. WU, K. Catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) by solvent-free mechanochemically synthesized MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu$ and Zn) spinel. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, 15 dez. 2022.

AQUINO, R. V. S. DE; LUCENA, P. G. C. DE; ARIAS, S.; LANDERS, R.; PACHECO, J. G. A.; SÁ DA ROCHA, O. R. Influence of terephthalate anion in ZnAl layered double hydroxide on lead ion removal: Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 686, 5 abr. 2024.

ARAÚJO GOMES, A. DE; AZCARATE, S. M.; DINIZ, P. H. G. D.; SOUSA FERNANDES, D. D. DE; VERAS, G. Variable selection in the chemometric treatment of food data: A tutorial review. **Food Chemistry**, v. 370, 15 fev. 2022.

ARCANJO, A. P.; LIBORIO, D. O.; ARIAS, S.; CARVALHO, F. R.; SILVA, J. P.; RIBEIRO, B. D.; DIAS, M. L.; CASTRO, A. M.; FRÉTY, R.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Chemical Recycling of PET Using Catalysts from Layered Double Hydroxides: Effect of Synthesis Method and Mg-Fe Biocompatible Metals. **Polymers**, v. 15, n. 15, p. 3274, 2 ago. 2023.

ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on unsupported mixed oxides derived from layered double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 381, p. 181–191, 1 dez. 2021.

ARIAS, S.; VASCOCELOS, D. P.; LIBÓRIO, D. DE O.; GONZALEZ, J. F.; CÂMARA, A. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**, v. 529, 1 ago. 2022.

ASTM INTERNATIONAL. **E 1655-05 - Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis**, 2012. Disponível em: <www.astm.org>

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.

BAGUS, P. S.; PACCHIONI, G.; PARMIGIANI, F. **Final state effects for the core-level XPS spectra of NiO**. [s.l.: s.n.].

BALRAM, A.; JIANG, J.; FERNÁNDEZ, M. H.; MENG, D. D. Nickel-cobalt double hydroxide decorated carbon nanotubes via aqueous electrophoretic deposition towards catalytic glucose detection. **Key Engineering Materials**, v. 654, p. 70–75, 2015.

BARNARD, E.; ARIAS, J. J. R. Chemolytic depolymerization of PET: a review. **Green Chemistry**, v. 23, n. 11, p. 3765–3789, 2021.

BAROT, A. A.; PANCHAL, T. M.; PATEL, A.; PATEL, C. M. Polyester the Workhorse of Polymers: A Review from Synthesis to Recycling. **Archives of Applied Science Research**, v. 11, n. 2, p. 1–19, 2019.

BARTOLOME, L.; IMRAN, M.; LEE, K. G.; SANGALANG, A.; AHN, J. K.; KIM, D. H. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles as an easily recoverable catalyst for the chemical recycling of PET. **Green Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 279–286, 2014.

BEATTIE, J. R.; ESMONDE-WHITE, F. W. L. **Exploration of Principal Component Analysis: Deriving Principal Component Analysis Visually Using Spectra** Applied Spectroscopy SAGE Publications Inc., , 1 abr. 2021.

BEĆ, K. B.; GRABSKA, J.; HUCK, C. W. Physical principles of infrared spectroscopy. *Em*: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier B.V., 2022. v. 98p. 1–43.

BENYATHIAR, P.; KUMAR, P.; CARPENTER, G.; BRACE, J.; MISHRA, D. K. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 12, 1 jun. 2022.

BLANCO, H.; LIMA, S. H.; OLIVEIRA RODRIGUES, V. DE; PALACIO, L. A.; COSTA FARO JR., A. DA. Copper-manganese catalysts with high activity for methanol synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 579, p. 65–74, 5 jun. 2019.

BOHRE, A.; JADHAO, P. R.; TRIPATHI, K.; PANT, K. K.; LIKOZAR, B.; SAHA, B. Chemical Recycling Processes of Waste Polyethylene Terephthalate Using Solid Catalysts. **ChemSusChem**, 2023.

BRADLEY, J. R.; JAMES, R.; LONG, T. E. Polyester chemistry: From soft drink bottles to polymeric liquid crystals. **Polymer preprints**, v. 40, p. 564, 1999.

BRASIL. CÂMARA DOS DEPUTADOS. **Projeto de Lei PL 1228/2020**. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/propostas-legislativas/2242319>>. Acesso em: 21 ago. 2023.

CANO, I.; MARTIN, C.; FERNANDES, J. A.; LODGE, R. W.; DUPONT, J.; CASADO-CARMONA, F. A.; LUCENA, R.; CARDENAS, S.; SANS, V.; PEDRO,

I. DE. Paramagnetic ionic liquid-coated SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, 1 jan. 2020.

CAO, F.; WANG, L.; ZHENG, R.; GUO, L.; CHEN, Y.; QIAN, X. Research and progress of chemical depolymerization of waste PET and high-value application of its depolymerization products. **RSC Advances**, v. 12, n. 49, p. 31564–31576, 3 nov. 2022.

CAO, S.; CAO, J.; ZHU, H.; HUANG, Y.; JIN, B.; MATERAZZI, M. Effect of CO₂ on HCl removal from syngas using normal and modified Ca-based hydrotalcites: A comparative study. **Fuel Processing Technology**, v. 252, 15 dez. 2023.

CARNIEL, A.; WALDOW, V. DE A.; CASTRO, A. M. DE. **A comprehensive and critical review on key elements to implement enzymatic PET depolymerization for recycling purposes** *Biotechnology Advances* Elsevier Inc., , 15 nov. 2021.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

CHAILLOT, D.; BENNICI, S.; BRENDLÉ, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24375–24405, 2021.

CHAKRABORTY, T.; CHAKRABORTY, A.; MAITY, S.; DAS, D.; CHATTOPADHYAY, T. Conglomerated system of Ag nanoparticles decorated Al₂O₃ supported cobalt and copper complexes with enhanced catalytic activity for oxidation reactions. **Molecular Catalysis**, v. 462, p. 104–113, 1 jan. 2019.

CHEN, F.; YANG, F.; WANG, G.; LI, W. Calcined Zn/Al hydrotalcites as solid base catalysts for glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 15 nov. 2014.

CHEN, R.; DENG, S.; CUI, T.; DUAN, S.; JIA, Q.; ZHANG, L. Progress in recycling and reutilization of waste polyethylene terephthalate. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, 2023.

CHEN, W.; DU, Y.; ZHANG, F.; ZHANG, R.; DING, B.; CHEN, Z.; XIONG, Q. Sampling error profile analysis (SEPA) for model optimization and model evaluation in multivariate calibration. **Journal of Chemometrics**, v. 32, n. 11, 1 nov. 2018.

CHEN, WENYAN; LI, M.; GU, X.; JIN, L.; CHEN, WENXING; CHEN, S. Efficient glycolysis of recycling poly(ethylene terephthalate) via combination of organocatalyst and metal salt. **Polymer Degradation and Stability**, v. 206, 1 dez. 2022.

CHEN, Y. Reference-related component analysis: A new method inheriting the advantages of PLS and PCA for separating interesting information and reducing data dimension. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 156, p. 196–202, 15 ago. 2016.

CHEN, Y.; OZAKI, Y.; CZARNECKI, M. A. Molecular structure and hydrogen bonding in pure liquid ethylene glycol and ethylene glycol-water mixtures studied using NIR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 42, p. 18694–18701, 14 nov. 2013.

CHEN, Z. W.; ZHANG, S. Y.; TAN, S.; WANG, J.; JIN, S. Z. Dependence of electronic structure on the grain size in Mn 2O₃ nanocrystals. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 78, n. 4, p. 581–584, mar. 2004.

ÇİMEN, Ö. Development of a Circular Building Lifecycle Framework: Inception to Circulation. **Results in Engineering**, v. 17, 1 mar. 2023.

CONTEROSITO, E.; GIANOTTI, V.; PALIN, L.; BOCCALERI, E.; VITERBO, D.; MILANESIO, M. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36–50, 30 jan. 2018.

DU, J.; WANG, J.; SHI, X.; SHAN, Y.; ZHANG, Y.; HE, H. Promoting effect of Mn on in situ synthesized Cu-SSZ-13 for NH₃-SCR. **Catalysts**, v. 10, n. 12, p. 1–14, 1 dez. 2020.

DU, Y.; JIANG, J.; LIANG, Y.; AMARI, T.; OZAKI, Y. Chemometric resolution of ATR-IR spectra data for polycondensation reaction of bis(hydroxyethylterephthalate) with a combination of self-modeling curve

resolution (SMCR) and local rank analysis. **Analyst**, v. 128, n. 11, p. 1320–1325, 2003.

ESHAQ, G.; ELMETWALLY, A. E. (Mg-Zn)-Al layered double hydroxide as a regenerable catalyst for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 1–6, 1 fev. 2016.

EU- EUROPEAN UNION. **Directive (EU) 2019/904 of the European parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment**. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>>. Acesso em: 21 ago. 2023.

FANG, P.; LIU, B.; XU, J.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; MA, J.; LU, X. High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 156, p. 22–31, 1 out. 2018.

FERNÁNDEZ PIERNA, J. A.; JIN, L.; DASZYKOWSKI, M.; WAHL, F.; MASSART, D. L. A methodology to detect outliers/inliers in prediction with PLS. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 68, n. 1–2, p. 17–28, 28 out. 2003.

FRITSCH, S.; SARRIAS, J.; ROUSSET, A.; KULKARNI, G. U. Low-temperature oxidation of Mn₃O₄ Hausmannite. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 8, p. 1185–1194, 1998.

FUENTES, C. A.; GALLEGOS, M. V.; GARCÍA, J. R.; SAMBETH, J.; PELUSO, M. A. Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Using Zinc and Cobalt Oxides Recycled from Spent Batteries. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 9, p. 4991–5001, 1 set. 2020.

GENG, Y.; DONG, T.; FANG, P.; ZHOU, Q.; LU, X.; ZHANG, S. Fast and effective glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 117, p. 30–36, 1 jul. 2015.

GRAND, L. M.; PALMER, S. J.; FROST, R. L. **Synthesis and thermal stability of hydrotalcites containing manganese** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **Anais...** jun. 2010

HANN, S.; CONNOCK, T. **Chemical Recycling: State of Play Report for CHEM Trust**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.eunomia.co.uk>.

HONG, F. W.; CHIA, K. S. A review on recent near infrared spectroscopic measurement setups and their challenges. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 171, 1 fev. 2021.

HOU, C.; ZHOU, X.; HU, Y.; MAO, P.; FAN, Q.; WANG, Z.; WANG, L.; ZHANG, M. Promote the efficient co-combustion of toluene & CO in Pt/CeO₂ catalyst: Orientally adjusting the oxidized SMSI to optimize acid site and oxygen vacancy. **Separation and Purification Technology**, v. 347, 11 nov. 2024.

HYUNJUNG, K.; ILYAS, S. Emergence, Chemical Nature, Classification, Environmental Impact and Analytical Challenges of Various Plastics. *Em*: HYUNJUNG, K. (Ed.). . **Microplastics: Analytical Challenges and Environmental Impacts**. Nova Iorque: CRC Press, 2023. p. 2–2.

JAVED, S.; FISSE, J.; VOGT, D. Kinetic Investigation for Chemical Depolymerization of Post-Consumer PET Waste Using Sodium Ethoxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 10, p. 4328–4336, 15 mar. 2023.

JEONG, J. M.; JIN, S. BIN; SON, S. G.; SUH, H.; MOON, J. M.; CHOI, B. G. Fast and facile synthesis of two-dimensional FeIIInanosheets based on fluid-shear exfoliation for highly catalytic glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Reaction Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 297–303, 1 fev. 2021.

JERRY WORKMAN JR.; LOIS WEYER. **Practical Guide and Spectral Atlas for interpretive Near-Infrared**. 2a. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012.

JEYA, G.; DHANALAKSHMI, R.; ANBARASU, M.; VINITHA, V.; SIVAMURUGAN, V. A short review on latest developments in catalytic depolymerization of Poly (ethylene terephthalate) wastes. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 1, 1 jan. 2022.

JIN, S. BIN; JEONG, J. M.; SON, S. G.; PARK, S. H.; LEE, K. G.; CHOI, B. G. Synthesis of two-dimensional holey MnO₂/graphene oxide nanosheets with

high catalytic performance for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate).

Materials Today Communications, v. 26, 1 mar. 2021.

KALAWOUN, H.; CIOTONEA, C.; MARINOVA, M.; GENNEQUIN, C.; DELATTRE, F. Investigation of the physico-chemical properties of Ni-Mg-Al-La catalysts from ultrasound-assisted synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 104, p. 106806, mar. 2024.

KALUBARME, R. S.; CHO, M. S.; YUN, K. S.; KIM, T. S.; PARK, C. J. Catalytic characteristics of MnO₂ nanostructures for the O₂ reduction process.

Nanotechnology, v. 22, n. 39, 30 set. 2011.

KAMELIYA, J.; VERMA, A.; DUTTA, P.; ARORA, C.; VYAS, S.; VARMA, R. S. Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. **Inorganics**, v. 11, n. 3, 1 mar. 2023.

KELLY, A.; KNOWLES, K. M. Appendix 3: Interplanar Spacings and Interplanar Angles. *Em*: **Crystallography and Crystal Defects**. [s.l.] Wiley, 2012. p. 469–472.

KHODASEVICH, M. A.; BORISEVICH, D. A. Variables Selection in the Ultraviolet, Visible and Near Infrared Range for Calibration of a Mixture of Vegetable Oils by Absorbance Spectra. **Devices and Methods of Measurements**, v. 12, n. 1, p. 75–81, 19 mar. 2021.

KHOPADE, K. V.; CHIKKALI, S. H.; BARSU, N. Metal-catalyzed plastic depolymerization. **Cell Reports Physical Science**, v. 4, n. 5, 17 maio 2023.

KUMARI, S.; SHARMA, A.; KUMAR, S.; THAKUR, A.; THAKUR, R.; BHATIA, S. K.; SHARMA, A. K. Multifaceted potential applicability of hydrotalcite-type anionic clays from green chemistry to environmental sustainability. **Chemosphere**, v. 306, 1 nov. 2022.

KUMARI, S.; SONI, S.; SHARMA, A.; SHARMA SRI GURU GOBIND SINGH COLLEGE BIKRAMJIT SINGH SEHGAL MAHARISHI MARKANDESHWAR, V.; KUMAR SHARMA, A.; SHARMA, V.; SINGH SEHGAL, B. MAICO₃ Based Layered Double Hydroxides for Catalytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(bisphenol A carbonate) Waste Materials. **Preprint Research Square**, 2023.

LALDINPUII, Z.; LALHMANGAIHZUALA, S.; PACHUAU, Z.; VANLALDINPUIA, K. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with biomass-waste derived recyclable heterogeneous catalyst. **Waste Management**, v. 126, p. 1–10, 1 maio 2021.

LALHMANGAIHZUALA, S.; LALDINPUII, Z.; LALMUANPUIA, C.; VANLALDINPUIA, K. Glycolysis of poly(Ethylene terephthalate) using biomass-waste derived recyclable heterogeneous catalyst. **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 1 dez. 2021.

LEBRETON, L.; ANDRADY, A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. **Palgrave Communications**, v. 5, n. 1, 1 dez. 2019.

LI, H.; YU, Y.; STARR, M. B.; LI, Z.; WANG, X. Piezotronic-Enhanced Photoelectrochemical Reactions in Ni(OH)₂-Decorated ZnO Photoanodes. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 17, p. 3410–3416, 16 ago. 2015.

LIENGAARD, B. D.; SHARMA, P. N.; HULT, G. T. M.; JENSEN, M. B.; SARSTEDT, M.; HAIR, J. F.; RINGLE, C. M. Prediction: Coveted, Yet Forsaken? Introducing a Cross-Validated Predictive Ability Test in Partial Least Squares Path Modeling. **Decision Sciences**, v. 52, n. 2, p. 362–392, 1 abr. 2021.

LIMA, G. R.; MONTEIRO, W. F.; TOLEDO, B. O.; LIGABUE, R. A.; SANTANA, R. M. C. Titanate Nanotubes Modified With Zinc and Its Application in Post-Consumer PET Depolymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, 1 fev. 2019.

LIMA, S. M. DE; SILVA, B. F. A.; PONTES, D. V.; PEREIRA, C. F.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. **Fuel**, v. 115, p. 46–53, 2014.

LIN, Y. K.; SU, Y. H.; HUANG, Y. H.; HSU, C. J.; HSU, Y. K.; LIN, Y. G.; HUANG, K. H.; CHEN, S. Y.; CHEN, K. H.; CHEN, L. C. Efficient hydrogen production using Cu-based catalysts prepared via homogeneous precipitation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 48, p. 9186–9194, 2009.

LOU, X.; LIU, P.; LI, J.; LI, Z.; HE, K. Effects of calcination temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 382–387, 15 jul. 2014.

MENG, L.-J.; SÁ, C. P. M.; SANTOS, M. P. Study of the structural properties of ZnO thin films by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**. [s.l: s.n.].

MEYER, G. A.; THOMPSON, ; ; M; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S. J.; KIRKBRIGHT, G. F. Determination of Crystallinity and Morphology of Fibrous and Bulk Poly(ethylene terephthalate) by Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Fresenius Z. Anal. Chem.** [s.l: s.n.].

NABID, M. R.; BIDE, Y.; JAFARI, M. Boron nitride nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles as a magnetic bifunctional catalyst for post-consumer PET wastes recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 169, 1 nov. 2019.

NANDI, S.; MAHISH, S. S.; DAS, S. K.; DATTA, M.; NATH, D. A review of various recycling methods of PET waste: an avenue to circularity. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, p. 1–21, 3 jul. 2023.

OLIVIERI, A. C. Chemometrics and Multivariate Calibration. *Em: Introduction to Multivariate Calibration*. [s.l.] Springer International Publishing, 2018a. p. 1–17.

_____. Principal Component Regression. *Em: Introduction to Multivariate Calibration*. [s.l.] Springer International Publishing, 2018b. p. 73–86.

OZAKI, Y.; CHRISTIAN HUCK, C.; SATORU TSUCHIKAWA; SØREN BALLING ENGELSEN. **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation, and Applications**. Singapore: Springer Singapore, 2021.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society** Sociedade Brasileira de Quimica, , 2003.

____. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 8–36, 5 out. 2018.

PEIXOTO, E. B.; ARAGÃO, R. N.; JESUS, J. R.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C. T. On the Structural Transition in Nanocrystalline Samples of Fe_3O_4 Grown by Co-Precipitation Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 36, n. 10–12, p. 1785–1791, 1 dez. 2023.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2022**. Belgium: [s.n.]. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>>. Acesso em: 24 set. 2023.

POLARZ, S.; STRUNK, J.; ISCHENKO, V.; BERG, M. W. E. VAN DEN; HINRICHSSEN, O.; MUHLER, M.; DRIESS, M. On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 18, p. 2965–2969, 28 abr. 2006.

QI, X.; LI, X.; YUE, W.; YIN, C.-F.; XU, Y.; HUI, N.; ZHOU, N.-Y. Composting-based degradation of poly (ethylene terephthalate) microplastics and its enhancement with exogenous PET hydrolase supplementation. **Environmental Technology & Innovation**, p. 103347, ago. 2023.

REYES, I. A.; FLORES, M.; PALACIOS, E. G.; ISLAS, H.; JUÁREZ, J. C.; REYES, M.; TEJA, A. M.; PÉREZ, C. A. Kinetics of the thermal decomposition of rhodochrosite. **Minerals**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 1 jan. 2020.

SALES, R. F.; VITALE, R.; LIMA, S. M. DE; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; FERRER, A. Multivariate statistical process control charts for batch monitoring of transesterification reactions for biodiesel production based on near-infrared spectroscopy. **Computers and Chemical Engineering**, v. 94, p. 343–353, 2 nov. 2016.

SALES, R.; SILVA, N. C. DA; SILVA, J. P. DA; FRANÇA, H. H.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L. Handheld near-infrared spectrometer for on-line monitoring of biodiesel production in a continuous process. **Fuel**, v. 254, 15 out. 2019.

SANGALANG, A.; BARTOLOME, L.; KIM, D. H. Generalized kinetic analysis of heterogeneous PET glycolysis: Nucleation-controlled depolymerization.

Polymer Degradation and Stability, v. 115, p. 45–53, 2015.

ŠAŠIĆ, S.; AMARI, T.; OZAKI, Y. Sample-sample and wavenumber-wavenumber two-dimensional correlation analyses of attenuated total reflection infrared spectra of polycondensation reaction of bis(hydroxyethylterephthalate).

Analytical Chemistry, v. 73, n. 21, p. 5184–5190, 1 nov. 2001.

ŠAŠIĆ, S.; AMARI, T.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. Polycondensation Reaction of Bis(hydroxyethylterephthalate)-Self Modeling Curve Resolution Analysis of On-Line ATR/FT-IR Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 55, n. 9, 2001.

SHARMA, A.; KUMARI, S.; SHARMA, S.; SINGH, T.; KUMAR, S.; THAKUR, A.; BHATIA, S. K.; SHARMA, A. K. Layered double hydroxides: an insight into the role of hydrotalcite-type anionic clays in energy and environmental applications with current progress and recent prospects. **Materials Today Sustainability**, v. 22, 1 jun. 2023.

SHOJAEI, B.; ABTAHI, M.; NAJAFI, M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 12, p. 2912–2938, 1 dez. 2020.

SOUZA, A. M. DE; POPPI, J. R. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte i. **Quim. Nova**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.soft82.com/get/download/>>.

THIYAGARAJAN, S.; MAASKANT-REILINK, E.; EWING, T. A.; JULSING, M. K.; HAVEREN, J. VAN. Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: Opportunities for chemicals and enzymes. **RSC Advances**, v. 12, n. 2, p. 947–970, 5 jan. 2022.

THOMAS, D.; RANJAN, R.; GEORGE, B. K. Co-Al-CO₃ layered double hydroxide: an efficient and regenerable catalyst for glycolysis of polyethylene terephthalate. **RSC Sustainability**, v. 1, n. 9, p. 2277–2286, 16 out. 2023.

TRUJILLANO, R.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Hydrotalcites, a rapid survey on the very recent synthesis and applications procedures. **Applied Clay Science**, v. 238, 15 jun. 2023.

UNITED NATIONS. DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS. **Goals 12: Ensure sustainable consumption and production patterns – Targets and Indicators**. Disponível em: <<https://sdgs.un.org/goals/goal12>>. Acesso em: 21 ago. 2023.

VEIT, D. Polyester. *Em: Fibers*. [s.l.] Springer, 2022. p. 625–648.

VENEZIA, A. M.; BERTONCELLO, R.; DEGANELLO, G. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of pumice-supported nickel catalysts. **Surface and Interface Analysis**, v. 23, n. 4, p. 239–247, 1995.

VOROB'EV, V. L.; DOBYSHEVA, L. V.; DROZDOV, A. Y.; BYKOV, P. V.; BAYANKIN, V. Y. Comparison of electron binding energies in Ni₃Al, Al, and Ni determined by X-ray photoelectron spectroscopy and quantum-mechanical calculation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 252, 1 out. 2021.

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

WANG, R.; WANG, T.; YU, G.; CHEN, X. A new class of catalysts for the glycolysis of PET: Deep eutectic solvent@ZIF-8 composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 183, 1 jan. 2021.

WANG, T.; SHEN, C.; YU, G.; CHEN, X. Fabrication of magnetic bimetallic Co–Zn based zeolitic imidazolate frameworks composites as catalyst of glycolysis of mixed plastic. **Fuel**, v. 304, 15 nov. 2021.

WANG, T.; ZHENG, Y.; YU, G.; CHEN, X. Glycolysis of polyethylene terephthalate: Magnetic nanoparticle CoFe₂O₄ catalyst modified using ionic liquid as surfactant. **European Polymer Journal**, v. 155, 15 jul. 2021.

WANG, Y.; WANG, T.; ZHOU, L.; ZHANG, P.; WANG, Z.; CHEN, X. Synergistic catalysis of ionic liquids and metal salts for facile PET glycolysis. **European Polymer Journal**, v. 201, p. 112578, dez. 2023.

XIN, J.; ZHANG, Q.; HUANG, J.; HUANG, R.; JAFFERY, Q. Z.; YAN, D.; ZHOU, Q.; XU, J.; LU, X. Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. **Journal of Environmental Management**, v. 296, 15 out. 2021.

YAGHOOBNEJAD ASL, H.; MANTHIRAM, A. Proton-Induced Disproportionation of Jahn-Teller-Active Transition-Metal Ions in Oxides Due to Electronically Driven Lattice Instability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 50, p. 21122–21130, 16 dez. 2020.

YANG, G.; WU, H.; HUANG, K.; MA, Y.; CHEN, Q.; CHEN, Y.; LIN, S.; GUO, H.; LI, Z. The Recyclable Dual-Functional Zeolite Nanocrystals Promoting the High Efficiency Glycolysis of PET. **Journal of Polymers and the Environment**, 2024.

YANG, R. X.; BIEH, Y. T.; CHEN, C. H.; HSU, C. Y.; KATO, Y.; YAMAMOTO, H.; TSUNG, C. K.; WU, K. C. W. Heterogeneous Metal Azolate Framework-6 (MAF-6) Catalysts with High Zinc Density for Enhanced Polyethylene Terephthalate (PET) Conversion. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 19, p. 6541–6550, 17 maio 2021.

YAO, H.; LIU, L.; YAN, D.; ZHOU, Q.; XIN, J.; LU, X.; ZHANG, S. Colorless BHET obtained from PET by modified mesoporous catalyst ZnO/SBA-15. **Chemical Engineering Science**, v. 248, 2 fev. 2022.

YAO, S. *et al.* High Flux and Stability of Cationic Intercalation in Transition-Metal Oxides: Unleashing the Potential of Mn t_{2g} Orbital via Enhanced π -Donation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 49, p. 26699–26710, 13 dez. 2023.

YONEKURA, D.; IWAMA, E.; OTA, N.; MURAMATSU, M.; SAITO, M.; ORIKASA, Y.; NAOI, W.; NAOI, K. Progress of the conversion reaction of Mn₃O₄ particles as a function of the depth of discharge. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 13, p. 6027–6032, 7 abr. 2014.

ZHANG, H.; CHOI, J. I.; CHOI, J. W.; JEONG, S. M.; LEE, P. S.; HONG, D. Y. A highly porous MgAl_2O_4 spinel-supported Mn_3O_4 as a reusable catalyst for glycolysis of postconsumer PET waste. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2022.

ZHANG, S.; LI, HUI; WU, Z.; POST, J. E.; LANSON, B.; ELZINGA, E. J.; LIU, Y.; LI, HAIGANG; HONG, M.; LIU, F.; YIN, H. Effects of Co doping on the structure and physicochemical properties of hausmannite (Mn_3O_4) and its transformation during aging. **Chemical Geology**, v. 582, 5 nov. 2021.