

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Lorena Conti Loffredo Luscura França da Silva**  
**Mariana Brasil Oliveira Cerne**



RECICLAGEM AVANÇADA DE PET: UMA PROSPECÇÃO  
TECNOLÓGICA

RIO DE JANEIRO

2023

Lorena Conti Loffredo Luscura França da Silva  
Mariana Brasil Oliveira Cerne

RECICLAGEM AVANÇADA DE PET: UMA PROSPECÇÃO  
TECNOLÓGICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Bettina Susanne Hoffmann, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

### CIP - Catalogação na Publicação

S586r Silva, Lorena Conti Loffredo Luscura França da  
Reciclagem Avançada de PET: Uma Prospecção  
Tecnológica / Lorena Conti Loffredo Luscura França  
da Silva. -- Rio de Janeiro, 2023.  
82 f.

Orientadora: Bettina Susanne Hoffmann.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Politereftalato de etileno. 2. Reciclagem  
Avançada. 3. Prospecção Tecnológica. I. Hoffmann,  
Bettina Susanne, orient. II. Título.

Lorena Conti Loffredo Luscura França da Silva

Mariana Brasil Oliveira Cerne

## RECICLAGEM AVANÇADA DE PET: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 19 de julho de 2023.

---

Bettina Susanne Hoffmann, D.Sc., UFRJ.

---

Débora Micheline Vaz de Miranda, M.Sc., BRASKEM

---

Estevão Freire, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro  
2023

## **AGRADECIMENTOS**

Durante não somente a construção do presente trabalho, como também durante a minha formação acadêmica, diversas pessoas foram essenciais. Por isso, agradeço:

À professora Bettina Susanne Hoffmann, pelo acompanhamento e compartilhamento de conhecimentos ao longo do projeto. Agradeço por sua paciência, por ter esclarecido inúmeras dúvidas e por nos ter guiado para a elaboração do trabalho da melhor maneira possível.

À Escola de Química, por ter oferecido um curso completo de conhecimentos robustos e professores experientes, didáticos e de destaque no mercado. Sou grata por ter tido acesso à um ambiente de amadurecimento pessoal, além do profissional.

À minha família, meus pais, Renata e Carlos, e meu irmão, Leonardo, por terem construído uma base familiar sólida, de amor e apoio durante a minha vida. Agradeço por sempre terem acreditado em mim, me levantado quando duvidei da minha capacidade e me proporcionado um lar de conforto e carinho.

Ao meu namorado, Vicente, por me ter dado amor, companheirismo e palavras motivacionais. Agradeço a força, a compreensão e os conselhos ao longo da construção do TCC. Também sou grata por ter segurado a minha mão em momentos de ansiedade e estresse.

Finalmente, agradeço aos meus colegas de faculdade, de trabalho e aos amigos de infância pelos momentos de descontração, pelas risadas que me trouxeram leveza e por acreditarem em mim.

Mariana Brasil Oliveira Cerne

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Therezinha e Paulo Henrique, que são essenciais na minha trajetória, me dando amor e suporte incondicionais em todos os momentos. Obrigada por sempre terem lutado para me dar todas as oportunidades possíveis e por me incentivarem a seguir meus sonhos. Sem vocês, nada disso teria sido possível. Agradeço ainda à minha madrinha Vera, ao meu padrinho Edson e às minhas avós, Léa e Eugênia, figuras que ajudaram a moldar quem sou, sempre com amor e carinho.

Aos meus amigos Casado, Carlos, Gustavo, Thales e Vitor, que estiveram comigo em todos os momentos, desde antes da UFRJ. Obrigada por se fazerem presentes independente da distância. Agradeço aos amigos que fiz ao longo da graduação, Bárbara, Bruno, Giovana e Hashi, pelos bons momentos, e aos meus amigos do CPII, em especial Lucas e Marina, pela presença constante em minha vida. Agradeço ainda aos amigos que a Centrale Marseille me proporcionou, em especial Luana e Mariana, que se tornou minha dupla nesse TCC e que me apoiou nessa reta final de graduação.

Agradeço ao meu namorado Miguel, pelo amor e apoio ao longo dos anos, nos bons e maus momentos. Obrigada por me acolher, me ouvir e me encorajar a seguir em frente.

Ao LQSS e, em especial, à Jaqueline Senra, por ter me iniciado na pesquisa científica, me mostrando o amor pela busca do conhecimento e me acompanhando desde o IF. Obrigada por todos os ensinamentos, científicos e de vida, pelo carinho e por fazer florescer em mim o amor pela pesquisa. Agradeço também aos meus colegas da Braskem, que me acolheram e me mostraram como ver a pesquisa e a inovação sob uma nova perspectiva.

Agradeço ao CPII, ao IFRJ e à UFRJ, instituições públicas que me ofereceram um ensino de qualidade, que me moldaram como pessoa e como profissional e que me possibilitaram transformar sonhos em realidade, provando como a educação muda vidas.

À professora Bettina Susanne Hoffmann, pela orientação deste trabalho. Obrigada pela paciência, pelos conselhos e pela confiança em mim e na Mari.

Agradeço ainda a todas as pessoas que não citei o nome, professores, funcionários e colegas, que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui. E, por fim, agradeço a mim por ter perseverado e por ter tido coragem de acreditar em mim e nos meus sonhos.

Lorena Conti Loffredo Luscura França da Silva

*“Para ser grande, sê inteiro: nada  
Teu exagera ou exclui.  
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és  
No mínimo que fazes.  
Assim em cada lago a lua toda  
Brilha, porque alta vive.”*  
(Fernando Pessoa)

## RESUMO

Conti Loffredo Luscura França da Silva , Lorena; Brasil Oliveira Cerne, Mariana. **Reciclagem Avançada de PET: Uma Prospecção Tecnológica**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O aumento crescente na utilização dos plásticos, cuja estimativa de produção é de 1,1 bilhões de toneladas em 2050, tem se mostrado um desafio para a gestão de resíduos, trazendo impactos diretos ao meio ambiente e à sociedade. Com apenas 9% dos plásticos residuais sendo destinados para a reciclagem, torna-se evidente a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de reciclagem para alcançar uma economia circular. Dentre os plásticos mais utilizados, destaca-se o politereftalato de etileno (PET), matéria-prima amplamente explorada na confecção de embalagens. Apesar da forte atuação da reciclagem mecânica na valorização de resíduos de PET, esta demonstra limitações em termos da qualidade do produto reciclado final, de modo que as tecnologias de reciclagem avançada têm se mostrado uma boa alternativa, gerando uma resina de alta pureza e com propriedades similares à virgem. Desta forma, o presente trabalho buscou desenvolver um estudo de prospecção tecnológica em reciclagem avançada de PET, visando apresentar e discutir as principais tecnologias que vêm sendo exploradas recentemente, entre os anos de 2017 e 2023. Para tal, realizou-se uma busca por artigos na base *ScienceDirect*, a fim de identificar as principais tecnologias citadas nos trabalhos mais relevantes, tendo sido identificadas oito tecnologias de maior destaque, podendo estas serem classificadas em três grupos distintos: solvólise (glicólise, aminólise, amonólise, hidrólise e metanólise), termoquímicas (pisólise e gaseificação) e enzimáticas. Após análise qualitativa dos artigos selecionados para avaliação do panorama atual de cada tecnologia, temas mais discutidos e os principais desafios, concluiu-se que as vias de glicólise, hidrólise e pirólise se mostraram as mais maduras atualmente. Em um segundo momento, utilizando o *EspaceNet*, realizou-se uma busca de patentes relacionadas às oito tecnologias identificadas anteriormente, na qual a avaliação quantitativa demonstrou que grande parte das patentes ligadas a processos de reciclagem avançada não citam explicitamente termos de reciclagem no documento. Além disso, observou-se que os processos enzimáticos vêm sendo bastante explorados, apresentando número de famílias e de publicações muito acima das demais tecnologias.

Palavras-chave: Reciclagem Avançada; Reciclagem Terciária; Politereftalato de etileno.



## ABSTRACT

Conti Loffredo Luscura França da Silva , Lorena; Brasil Oliveira Cerne, Mariana. **Reciclagem Avançada de PET: Uma Prospecção Tecnológica.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The growing increase in the use of plastics, whose estimated production is 1.1 billion tons in 2050, has proven to be a challenge for waste management, bringing direct impacts to the environment and society. With only 9% of waste plastics being recycled, it is clear that recycling technologies need to be developed to achieve a circular economy. Among the most used plastics, polyethylene terephthalate (PET) stands out, a raw material widely used in the manufacture of packaging. Despite the strong performance of mechanical recycling in the valuation of PET waste, it demonstrates limitations in terms of the quality of the final recycled product, so that advanced recycling technologies have proven to be a good alternative, generating a high purity resin with properties similar to virgin. In this way, the present work sought to develop a study of technological prospection in advanced PET recycling, aiming to present and discuss the main technologies that have been explored recently, between the years 2017 and 2023. To this end, a search for articles was carried out in the *ScienceDirect* base, in order to identify the main technologies cited in the most relevant articles. Eight technologies were identified as most prominent, which can be classified into three distinct groups: solvolysis (glycolysis, aminolysis, ammonolysis, hydrolysis and methanolysis), thermochemicals (pyrolysis and gasification) and enzymatic processes. After a qualitative analysis of the articles selected to assess the current situation of each technology, the most discussed topics and the main challenges, it was concluded that the glycolysis, hydrolysis and pyrolysis pathways are currently the most mature. In a second moment, using *EspaceNet*, a search for patents related to the eight previously identified technologies was carried out, in which the quantitative evaluation showed that most of the patents related to advanced recycling processes do not explicitly mention recycling terms in the document. In addition, it was observed that enzymatic processes have been widely explored, with a number of families and publications far above other technologies.

Key words: Advanced Recycling; Tertiary Recycling; Polyethylene terephthalate.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do PET.....	24
Figura 2 - Preformas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina (da esquerda para direita). .....	25
Figura 3 - Reação química do TPA com o EG para a formação do PET. ....	26
Figura 4 - Produção de PET pela via com tereftalato de dimetila. ....	26
Figura 5 - Representação esquemática do processo de moldagem por sopro via injeção. ....	28
Figura 6 - Gráfico comparativo da exportação e importação de PET no Brasil ao longo do tempo, entre 2017 e abril de 2023. ....	30
Figura 7 - Distribuição do resultado do Science Direct filtrado de 2017 a 2023 por tipo de publicação.....	33
Figura 8 - Distribuição dos artigos de pesquisa, encontrados no Science Direct e filtrados de 2017 a 2023, por tecnologia. ....	34
Figura 9 - Ciclo de vida simplificado de garrafas plásticas em PET.....	35
Figura 10 - Tecnologias de solvólise para reciclagem química de PET e seus produtos. ....	36
Figura 11 - Tecnologias termoquímicas de reciclagem de PET e seus produtos. ....	37
Figura 12 - Reação química da metanólise de PET.....	38
Figura 13 - Reação de glicólise de PET. ....	41
Figura 14 - Reações de hidrólise ácida, básica e neutra de PET. ....	44
Figura 15 - Amonólise de PET.....	48
Figura 16 - Aminólise de PET com etanolamina. ....	49
Figura 17 - Decomposição do PET utilizando IsPETase e MHETase. ....	58
Figura 18 - Evolução temporal do número de patentes depositadas sobre reciclagem avançada de PET.....	61
Figura 19 - Distribuição de famílias de patentes por tecnologia entre 2017 e 2023. ....	62
Figura 20 - Distribuição de resultados de famílias sem restrição temporal e com filtro de 2017 a 2023.....	62
Figura 21 - Principais IPCs por número de patentes. ....	63
Figura 22 - Principais CPCs por número de patentes.....	64
Figura 23 - Percentual de titulares de patentes por país entre 2017 e 2023. ....	65
Figura 24 - Distribuição de famílias de patentes por tecnologia entre 2017 e 2023. ....	68

Figura 25 - Distribuição de resultados de famílias sem restrição temporal e com filtro de 2017 a 2023. ....	68
---	----

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Conjunto de variáveis impactantes em um estudo prospectivo.....	18
Tabela 2 – Conjunto de palavras-chave na busca por artigos.....	21
Tabela 3 – Conjunto de palavras-chave na busca por patentes. ....	22
Tabela 4 - Aplicações de PET. ....	23
Tabela 5 - Estratégia de busca para reciclagem avançada de PET e resultados. ....	31
Tabela 6 - Resultados por amina após reação a 180-200 °C. ....	49
Tabela 7 - Estratégia 1 de busca para reciclagem avançada de PET e resultados. ....	59
Tabela 8 - Estratégia 2 de busca para reciclagem avançada de PET e resultados. ....	66
Tabela 9 - Principais observações acerca das tecnologias de reciclagem avaliadas. ....	72

## GLOSSÁRIO

BFTA	<i>Bis(furan-2-ilmetil)tereftalamida</i>
BHET	Bis-hidroxietila
BHTA	Bis-hidroxietil tereftalamida
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
COMEXSTAT	Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil.
COV	Compostos orgânicos voláteis
CPC	<i>Cooperative Patent Classification</i>
DAA	Dialil tereftalamida
DBU	<i>1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene</i>
DHTA	Dihexil tereftalamida
DMT	Tereftalato de dimetila
EG	Etileno glicol
EPO	<i>European Patent Office</i>
<i>Food grade</i>	Grau alimentício
FORTEC	Fórum Nacional de Gestores de Inovação e Transferência de Tecnologia
Inventores	Pesquisadores que desenvolvem patentes de invenção ou modelo de utilidade.(83)
IPC	<i>International Patent Classification</i>
LCC	Cutinase de composto de folha
LI	Líquido iônico
MDI	Difenil metano diisocianato
MHET	<i>Methyl-2-hydroxyethylterephthalate</i>
NCM	Nomenclaturas Comerciais do Mercosul
NP	Nanopartículas
Número de renovação	Medida do número de moléculas de substrato convertidas em produto por uma molécula de enzima por unidade de tempo, considerando que a enzima está totalmente saturada com substrato. (82)
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCR	<i>Post-consumer recycled resin</i>
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PLIs	Polilíquidos iônico
PP	Polipropileno
PROFNIT	Programa de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para a Inovação
PSSA	Poli(ácido 4-estireno-sulfônico)
RAP	Reclaimed asphalt pavement
r-PET	Politereftalato de etileno reciclado
SBS	Butadieno-estireno
SISCOMEX	Sistema Integrado de Comércio Exterior
SRF	<i>Solid Refuse Fuel</i>
Tg	Temperatura de transição vítrea

Titulares	Pessoa física ou jurídica, que tem legitimidade para proteger os direitos de propriedade intelectual. (83)
TPA	Ácido tereftálico
TPN	Tereftalonitrila

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1. Objetivo Geral .....	17
1.1.2. Objetivos Específicos .....	17
<b>2 METODOLOGIA.....</b>	<b>17</b>
2.1. O conceito da prospecção tecnológica.....	17
2.2. Definição das bases de dados para busca de artigos e patentes .....	19
2.3. Metodologia de busca de artigos.....	20
2.4. Metodologia de busca de patentes .....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
3.1. Propriedades físico-químicas e principais aplicações do PET.....	22
3.2. Estrutura molecular e cristalinidade do PET .....	24
3.3. Rotas de síntese do politereftalato de etileno.....	25
3.4. Principais processos de transformação da resina .....	27
3.5. Principais fornecedores no cenário global e visão macro do mercado .....	28
3.6. Status da reciclagem mecânica aplicada para o PET .....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
4.1. Busca por artigos.....	31
4.1.1. Resultado quantitativo das buscas .....	31
4.1.2. Resultado qualitativo das buscas .....	35
1) Tecnologias de solvólise.....	37
a) Metanólise .....	37
b) Glicólise.....	40
c) Hidrólise .....	44
d) Amonólise.....	47
e) Aminólise.....	48
2) Tecnologias termoquímicas .....	51
a) Pirólise .....	51
b) Gaseificação.....	54

3) Tecnologias Enzimáticas .....	56
4.2. Resultado quantitativo da busca por patentes .....	59
a) Estratégia de busca 1: patentes incluindo termos de reciclagem.....	59
b) Estratégia de busca 2: patentes que não necessariamente incluem termos de reciclagem .	65
4.3. <i>Overview</i> das tecnologias.....	72
<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## 1 Introdução

É de conhecimento comum que a aplicação de plásticos no dia a dia da população tem se tornado cada vez mais expressiva. Possuindo aplicações industriais, em construção civil, em embalagens e domésticas, a produção de plásticos mundial está estimada em 1,1 bilhões de toneladas em 2050. (1) No entanto, a gestão destes resíduos continua sendo tema de diversas pesquisas, visto que seus impactos negativos para o meio ambiente já foram identificados e são dificilmente reversíveis. Dados da OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) mostram que, mundialmente, 22% dos resíduos plásticos não são coletados ou são mal geridos, 49% são despejados em aterros, 19% incinerados e apenas 9% são reciclados. (2) Ou seja, a destinação do resíduo em menor porcentagem é a única que direciona para uma economia mais circular.

O descarte de polímeros em aterros não é o ideal, ocupando um espaço de terra considerável. (3) Mais de 8 milhões de toneladas de plástico são despejados nos oceanos todo ano e uma consequência relevante é a ingestão de microplásticos por centenas de espécie marinhas, ocasionando no sufocamento, infecções, redução na habilidade de nadar e lesões internas. (4, 5) Recentemente, microplásticos também foram detectados no sangue humano pela primeira vez. PET (Politereftalato de etileno) foi detectado em 50% de todos os doadores testados, seguido de poliestireno (36%) e polietileno (23%). (6) A incineração dos resíduos plásticos pode ser uma saída para a menor ocupação dos aterros e para geração de energia, mas também é prejudicial ao meio ambiente com as emissões geradas na queima. (3) Por todos esses motivos destacados, a necessidade de reciclagem de plásticos tem sido cada vez mais enfatizada e novas tecnologias têm surgido para suprir a demanda global de plásticos reciclados, usualmente chamados de PCR (*post-consumer recycled resin*).

De acordo com a *Plastics Europe*, em 2021 a produção global de plásticos para aplicação como embalagens foi a mais representativa, chegando a 44%. (7) O PET se destaca como o terceiro polímero mais explorado para confecção de embalagens, principalmente devido ao seu uso como recipiente para envase para a indústria de bebidas. (8) As características do PET justificam seu monopólio no armazenamento de bebidas por resistir às temperaturas de envase e manuseio e à pressurização interna e por manter as propriedades organolépticas e nutrientes do produto interno durante a validade identificada. (3)



Sendo um polímero termoplástico, o PET é facilmente reprocessado e sua indústria de reciclagem já é bastante eficiente se comparada a outros polímeros. (8) A tecnologia de reciclagem mais amplamente utilizada, nesse caso, é a reciclagem mecânica. Porém, sabe-se que o reprocessamento do PET ocasiona perdas em propriedades mecânicas com a degradação das suas cadeias poliméricas a cada ciclo de reciclagem. Exemplos de impactos negativos na resina polimérica são: redução da elasticidade, fragilização do polímero e redução da viscosidade. A partir do momento em que é detectado que o PET já sofreu danos irreversíveis, o mesmo é destinado para aterros sanitários. (9)

Com o aumento da produção e consumo de PET, além do reconhecimento das desvantagens da indústria de reciclagem mecânica já bem implementada mundialmente, há uma busca, cada vez maior, por tecnologias de reciclagem alternativas. As reciclagens química, térmica e enzimática são temas de diversas pesquisas para que se tornem viáveis industrialmente o quanto antes. Nesse contexto, o presente trabalho busca detectar as principais tecnologias de reciclagem avançada estudadas atualmente e suas características, além de entender o nível de maturidade das mesmas.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem por objetivo apresentar e discutir as principais tecnologias de reciclagem avançada de PET, via uma prospecção tecnológica de artigos e patentes entre os anos de 2017 e 2023.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Identificar as principais tecnologias de reciclagem avançada de PET;
- Avaliar o panorama atual de cada tecnologia, identificando os temas mais discutidos e os principais desafios enfrentados.

## **2 Metodologia**

### **2.1. O conceito da prospecção tecnológica**

Um estudo fundamentado na Prospecção Tecnológica de algum tema, tem por objetivos os citados a seguir. (11)

- i) identificação de tendências tecnológicas;

- ii) desenvolvimento de uma visão de longo prazo;
- iii) elaboração e monitoração de cenários;
- iv) mapeamento de concorrentes, potenciais parceiros e demais tipos de instituições por meio do monitoramento de atores e do mapeamento de redes de pesquisadores e de especialistas, entre outros.

Assim, a empresa pode se antecipar às inovações e às mudanças no mercado, que podem representar oportunidades ou ameaças, e se preparar para lidar com seus impactos para, em alguns casos, desenvolver e implementar inovações antes dos competidores. (11)

Segundo Antunes, Parreiras, Quintela e Ribeiro (11), diversas variáveis devem ser pré-estabelecidas ao iniciar um estudo prospectivo. Considerando a finalidade e abrangência deste trabalho, algumas variáveis de maior relevância foram selecionadas e são apresentadas na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1 - Conjunto de variáveis impactantes em um estudo prospectivo.**

<b>Classificação Geral das Variáveis</b>	<b>Variáveis utilizadas na escolha das técnicas</b>	<b>Escolha realizada</b>
Escopo	Horizonte Temporal	2017 - 2023
	Amplitude Geográfica	Global
	Nível de Detalhe	Meso
	Duração do Estudo	6 meses
	Área de Conhecimento	Reciclagem avançada do politereftalato de etileno
Condições e Recursos	Processo de decisão	Estratégico
	Recursos disponíveis	Uso da licença conferida pela UFRJ ao corpo discente para acessar bases de dados e materiais de livre acesso.

	Conhecimento Prévio	Conhecimentos adquiridos em aulas ministradas na universidade e em experiências profissionais das autoras
Técnicas	Combinação de Métodos	Busca por artigos e patentes
	Competência Metodológica	Conhecimento intermediário de pesquisa em artigos e patentes adquirido ao longo do curso e adaptação da metodologia ao longo do desenvolvimento do trabalho
Resultados Desejados	Disseminação	Disponibilização do material na base de trabalhos finais de curso da Escola de Química, UFRJ.
	Resultados Desejados	Um <i>overview</i> e um breve detalhamento das tecnologias amplamente aplicadas e de inovações com potencial aplicação para os anos que se seguem.

Fonte: Elaboração própria com base em (11).

## 2.2. Definição das bases de dados para busca de artigos e patentes

A escolha das bases de dados utilizadas deve ser feita de maneira cuidadosa e bem elaborada, visto que seus resultados possuem um impacto significativo no desenvolvimento do trabalho. Para isso, levou-se em consideração os seguintes critérios:

- Abrangência geográfica da base → é importante que a base, de início, já comporte resultados de todos os continentes.
- Volume de material → a base deve ser capaz de retornar um volume considerável de publicações para que seu resultado transmita o "*status*" do desenvolvimento global de determinado assunto.

- Relevância dos resultados → para que a pesquisa seja feita segundo fontes confiáveis, a base precisa retornar resultados já em ordem de relevância, isto é, uma ordenação que leva em consideração os números e a frequência de citações do autor e do material, o impacto da revista onde o material foi publicado, o quão próximo seu conteúdo é da pesquisa que foi feita etc.

Dito isso, abaixo estão explicitadas e justificadas as bases de dados escolhidas para a pesquisa em artigos e patentes, respectivamente.

- Artigos → Science Direct

Com mais de 19 milhões de artigos e capítulos, mais de 2.650 jornais com revisão paritária e mais de 43 mil E-Books, o Science Direct é uma plataforma bastante difundida entre pesquisadores ao redor do mundo. Esta base contém materiais voltados para a ciência e tecnologia que incluem desde conceitos teóricos a aplicações práticas estando constantemente atualizada. (12)

- Patentes → EspaceNet

EspaceNet é uma base de patentes do *European Patent Office* (EPO) com acesso gratuito, sua usabilidade é facilitada para que seja usada tanto por iniciantes quanto por especialistas da área. Essa plataforma conta com mais de 120 milhões de patentes de todo o mundo considerando documentos que datam de 1782 e é atualizada diariamente. Também é possível encontrar dados e gráficos sobre a evolução temporal de patentes depositadas por assunto, principais países, classificações, titulares e inventores mais relevantes, etc. (13)

### **2.3. Metodologia de busca de artigos**

Para que a pesquisa fosse direcionada para o assunto desejado, palavras-chave foram levantadas e combinadas com o auxílio de operadores *booleanos* (AND, OR, NOT). Além disso, a pesquisa foi feita em inglês para um resultado mais abrangente e globalizado.

Como estratégia inicial, foi realizada uma pesquisa global no tema de reciclagem química através da associação dos diversos nomes dados a tal área ao nome e sigla do polímero alvo da pesquisa, demonstrado na tabela 2. A partir da avaliação dos principais artigos do tipo *review* retornados com a pesquisa, identificou-se as tecnologias mais citadas: metanólise, glicólise, hidrólise, amonólise e aminólise. Para complementar a busca, adicionou-se mais 3

tecnologias que foram tema de artigos resultantes da pesquisa genérica: a pirólise, a gaseificação e a despolimerização enzimática.

Tais tecnologias foram posteriormente incluídas como palavras-chave, com a finalidade de realizar uma busca mais aprofundada acerca de cada uma. A adição da tecnologia foi feita restringindo a busca com o filtro de pesquisa exclusivo para o título, resumo e palavras-chave especificadas pelos autores

Em relação à faixa temporal adotada neste estudo, optou-se por avaliar as publicações compreendidas entre 2017 e 2023, uma vez que o objetivo seria mapear o cenário mais recente. Normalmente é aplicada uma janela de 5 anos prévios à data da pesquisa. No entanto, para o presente trabalho, foi levado em conta que as pesquisas foram feitas no início de 2023 e que os anos de pandemia impactaram no número de publicações em 2020 e 2021. Por isso, o filtro temporal se iniciou em 2017. Buscas atemporais foram realizadas apenas para avaliar a evolução temporal do tema.

**Tabela 2 – Conjunto de palavras-chave na busca por artigos.**

<b>Conjunto de Palavras-Chave em todos os campos dos artigos</b>	<b>Palavras-Chave adicionadas com AND em <i>Title, abstract or author-specified keywords</i></b>	<b>Filtro Temporal</b>
("Advanced Recycling" OR "Chemical Recycling" OR "Tertiary Recycling" OR "Molecular Recycling") AND (PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")	<i>Methanolysis</i> <i>Glycolysis</i> <i>Hydrolysis</i> <i>Ammonolysis</i> <i>Aminolysis</i> <i>Pyrolysis</i> <i>Gasification</i> <i>Enzyme OR Enzymatic</i>	2017-2023

Fonte: Elaboração própria.

## **2.4. Metodologia de busca de patentes**

Para a busca de patentes, primeiramente, foi selecionada a opção de se realizar uma pesquisa avançada. Cada um dos termos que haviam sido previamente aplicados na pesquisa de artigos foi buscado exclusivamente nos campos título, resumo e reivindicações.

Diferentemente da busca por artigos, todas as palavras-chave, incluindo aquelas da pesquisa global, foram filtradas para título, resumo e reivindicações como mencionado acima. Isso se deve ao fato do resultado da pesquisa global em todo o texto da patente (*All text fields*)

ter retornado resultados fora do escopo esperado. Possivelmente, os critérios de relevância aplicados pela Espacenet não são suficientemente assertivos se comparados àqueles do Science Direct.

Para uma busca específica por tipo de tecnologia, a opção de "Busca Avançada" é selecionada e o nome da tecnologia é adicionado como palavra-chave aos outros termos pelo *booleano* AND. Nesse caso, o nome da tecnologia também é buscado no título, no resumo e nas reivindicações.

Devido ao baixo número de resultados, uma segunda estratégia foi aplicada. Nela, os termos ligados à Reciclagem Avançada foram retirados e apenas as tecnologias específicas e as palavras-chave ligadas ao PET mantidas. A Tabela 3 agrupa todas as palavras-chave usadas e suas combinações.

**Tabela 3 – Conjunto de palavras-chave na busca por patentes.**

<b>Estratégia</b>	<b>Conjunto de Palavras-Chave em <i>Title, abstract or claims</i></b>	<b>Palavras-Chave adicionadas com AND em <i>Title, abstract or claims</i></b>	<b>Filtro Temporal</b>
1	("Advanced Recycling" OR "Chemical Recycling" OR "Tertiary Recycling" OR "Molecular Recycling") AND (PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")	<i>Methanolysis Glycolysis Hydrolysis Ammonolysis Aminolysis Pyrolysis Gasification</i>	2017-2023
2	(PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")	<i>Enzyme OR Enzymatic</i>	

Fonte: Elaboração própria.

### **3 Revisão bibliográfica**

#### **3.1. Propriedades físico-químicas e principais aplicações do PET**

Politereftalato de Etileno, amplamente conhecido como PET, é um poliéster termoplástico desenvolvido por Dr W. H. Carothers em 1929, porém patentado pela primeira vez por Whinfield, R. J. e Dickson, T. J. pela DuPont em 1949. (3, 14, 15)

O PET ganhou destaque por sua vasta aplicabilidade devido às suas propriedades químicas e físicas de interesse para a indústria. Dentre suas propriedades mais relevantes, encontram-se: (16, 17, 18)

- Químicas
  - Alta resistência a diversos solventes, assim como a bases e ácidos fracos. Alguns exemplos de químicos aos quais o PET é resistente: metanol, hexano, dióxido de enxofre etc.
  - Permeabilidade a gases mais baixa do que a maioria dos outros plásticos.
  - Resistente à biodegradação.
  - Estável à coloração e processamento.
- Físicas
  - Baixa absorção de água.
  - Baixo peso.
  - Alta rigidez e dureza.
  - Boa transparência.

Considerando-se as propriedades listadas acima, a aplicação do PET pode ser bastante variada. Os empregos mais usuais deste polímero estão na fabricação de filmes de embalagem, garrafas de bebidas gaseificadas, fibras têxteis e componentes estruturais de veículos (18). A Tabela 4 exemplifica de forma resumida os principais tipos de produto derivados do PET e áreas de aplicação (19):

**Tabela 4 - Aplicações de PET.**

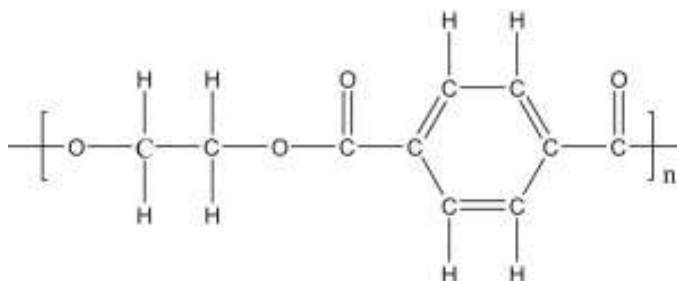
<b>Tipo de Produto</b>	Garrafas; Filmes e folhas; Outros (fibras, termoformados etc.)
<b>Áreas de Aplicação</b>	Alimentos e bebidas; Automotiva; Elétrica/eletrônica; Cuidados com a saúde; Bens de consumo.

Fonte: (19), modificada pelos autores.

### 3.2. Estrutura molecular e cristalinidade do PET

A fórmula molecular do politereftalato de etileno é  $(C_{10}H_8O_4)_n$ , tendo sua fórmula estrutural ilustrada na imagem abaixo: (20)

**Figura 1 - Fórmula estrutural do PET.**



Fonte: (20).

O politereftalato de etileno é um material amorfo ou semi-cristalino em temperatura ambiente. O PET possui temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 67 °C para o PET amorfo e 81 °C para o cristalino, com o ponto de fusão de ~256-260 °C. (3)

O polímero em questão é considerado como cristalizável devido à sua regularidade na estrutura química e geométrica. Importante destacar que polímeros com maior cristalinidade possuem maior rigidez, resistência à tração, dureza e maior resistência aos solventes, porém menor resistência ao impacto. (21)

A cristalização pode ser induzida termicamente quando o PET é aquecido acima da  $T_g$  e é resfriado de forma mais lenta, enquanto o rápido resfriamento leva ao PET completamente amorfo. Por esta via, o material se torna opaco devido à estrutura esferulítica dos agregados cristalizados de polímeros não orientados. Outra forma de se atingir a cristalinidade é por meio do estiramento do PET aquecido. Nesse caso, as cadeias poliméricas se rearranjam em paralelo e se tornam empacotadas. (21)

Na indústria de garrafas PET, um defeito comum é a cristalização a frio das pré-formas (descritas no tópico 3.1.4) e isso se dá pela irregularidade das temperaturas aplicadas. A cristalização pode ser visualmente identificada pelo esbranquiçamento e opacidade do material, ilustrado na imagem abaixo. (22)



**Figura 2 - Preformas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina (da esquerda para direita).**



Fonte: (22).

### **3.3. Rotas de síntese do politereftalato de etileno**

O politereftalato de etileno é formado a partir de uma reação de condensação entre etileno glicol (EG) e ácido tereftálico (TPA) (ambos comumente derivados do petróleo). (3)

Esse método consiste, primeiramente, na reação de esterificação a partir do aquecimento do EG e do TPA simultaneamente a 220-280 °C, , conforme apresentado na Figura 3. Tal reação é responsável pela geração do monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) e de oligômeros com liberação de água como subproduto. Para a formação de PET, os oligômeros passam pela etapa de poliesterificação, normalmente na presença de catalisador. Esta última etapa pode ser realizada sem o uso de catalisadores, no entanto, sua aplicação é frequente a fim de aumentar a velocidade da reação. (18) A síntese é finalizada por uma segunda etapa de polimerização, desta vez em estado sólido. O "pré polímero" é aquecido abaixo de seu ponto de fusão, mas acima de sua temperatura de transição vítrea e a policondensação ocorre gerando PET de maior peso molecular. (23)

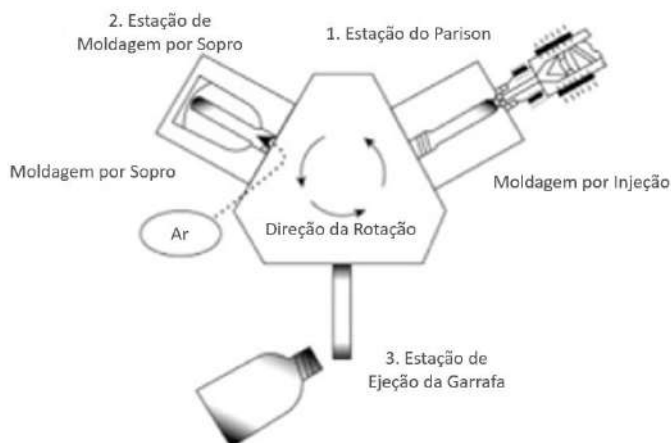


### 3.4. Principais processos de transformação da resina

Os processos usualmente aplicados na transformação da resina polimérica de PET no produto final são: extrusão, injeção, moldagem por sopro via extrusão, moldagem por sopro via injeção e extrusão de monofilamento. (15) Todas as tecnologias estão brevemente descritas abaixo.

- Extrusão → Consiste na fusão de pellets de polímero, normalmente junto a aditivos, pela ação de resistores e pelo movimento de um parafuso/rosca. O material é forçado mecanicamente a passar por uma matriz que confere um formato específico. Para finalizar, o produto é resfriado para a conservação do formato final. Para o PET, esta técnica é aplicada para a geração de filmes plásticos. (8, 24)
- Injeção → O processo se inicia com o aquecimento do material polimérico até o mesmo se fundir, de maneira bastante similar à descrita para o método de extrusão. Em seguida, o material é forçado a preencher um molde fechado e o mesmo é subsequentemente resfriado. O processo é finalizado pela abertura do molde e ejeção do produto final. (8)
- Moldagem por sopro via injeção → Neste caso, primeiramente tem-se a produção da pré-forma por injeção que segue para a unidade de sopro, capaz de moldar a pré-forma no formato desejado por ar pressurizado. A vantagem dessa técnica é a garantia do diâmetro desejado para a rosca de garrafas plásticas. (8) O processo está ilustrado na Figura 5.
- Extrusão de monofilamento → Trata-se de um processo de extrusão onde a matriz garante a geração de filamentos. Neste caso, o resfriamento é realizado de imediato em água. Outro fator de destaque é a performance do puxador, responsável pela remoção e tração do material. (24)

**Figura 5 - Representação esquemática do processo de moldagem por sopro via injeção.**



Fonte: (8) modificado.

### **3.5. Principais fornecedores no cenário global e visão macro do mercado**

Relatórios de consultoria estatísticos auxiliam no melhor entendimento do mercado de um determinado segmento. Para a indústria de fabricação e aplicação de politereftalato de etileno não é diferente e diversos relatórios foram encontrados neste sentido. (19, 25)

No material desenvolvido pela *Mordor Intelligence* (19) com período de estudo de 2017 a 2027, há a listagem de 5 principais líderes na fabricação da resina de PET. São eles:

- Indorama Ventures Public Company Limited (Tailândia)
- Far Eastern New Century Corporation (Taiwan)
- Sinopec Group (China)
- Alpek S.A.B. de C.V. (México)
- SABIC (Arábia Saudita)

Outro relatório, desta vez da *Fortune Business Insights* (25) com período de estudo de 2019-2030, adiciona ainda outros players de destaque:

- DAK Americas (Estados Unidos)
- Nan Ya Plastic Corporations (Taiwan)

- Dupont (Estados Unidos)
- Lotte Chemical Corporation (Coréia do Sul)
- Reliance Industries (Índia)
- Octal Petrochemicals (Estados Unidos)
- Jiangsu Sanfangxiang Group Co., Ltd. (China)

No entanto, pelo que a própria empresa destaca (26), a Tailandesa Indorama Ventures é a líder mundial na fabricação de politereftalato de etileno com mais de 20 plantas de produção de PET em 5 continentes. Além disso, pela rápida análise das empresas mencionadas, entende-se que há uma produção mais concentrada na Ásia e nos Estados Unidos.

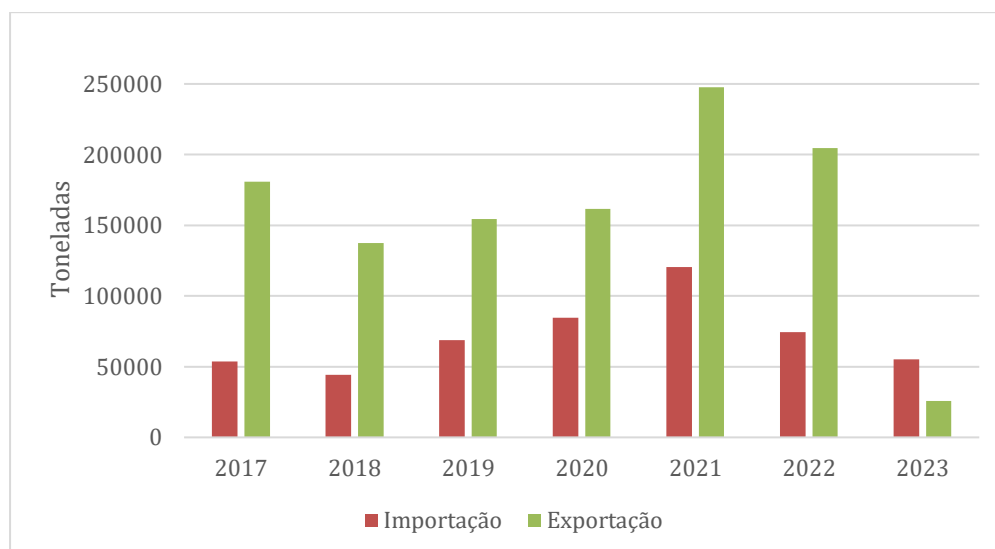
O tamanho do mercado está em torno de 48,43 bilhões de dólares e há previsão de crescimento até 91,37 bilhões de dólares em 2030 (26). No que concerne à taxa de crescimento anual composta (*CAGR*), enquanto a *Mordor Intelligence* (19) aponta um *CAGR* acima de 5% até 2027, a *Fortune Business Insights* (25) considera esta taxa em 9,5% até 2030.

Para entender as relações comerciais do Brasil no que tange a resina politereftalato de etileno, foi feita uma pesquisa no COMEXSTAT (portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil (27)). Para isso, identificou-se as Nomenclaturas Comerciais do Mercosul (NCM) referentes ao PET na página da Siscomex (Sistema Integrado de Comércio Exterior), são elas:

- 39076100: Poli(tereftalato de etileno), de um índice de viscosidade de 78 ml/g ou mais.
- 39076900: Outros poli(tereftalato de etileno).
- 39076000: Tereftalato de polietileno em forma primária.

Os valores em quilograma líquido de PET importado e exportado foram pesquisados para o período de 2017 a abril de 2023, conforme apresentado na Figura 6:

**Figura 6 - Gráfico comparativo da exportação e importação de PET no Brasil ao longo do tempo, entre 2017 e abril de 2023.**



Fonte: Elaboração própria.

Percebe-se, portanto, que há uma predominância das exportações sobre as importações, com um aumento significativo de ambas em 2021. Segundo a Circular nº 80 emitida pela Secretaria de Comércio Exterior em novembro de 2021 (84), a empresa Indorama ocupava a posição de maior produtora de resina PET no mercado doméstico em 2021, correspondendo a 56% da produção nacional.

### **3.6. Status da reciclagem mecânica aplicada para o PET**

A reciclagem mecânica é o método mais amplamente difundido de reciclagem de plásticos, particularmente para PET. (28) O processo é baseado nas seguintes etapas:

1. Seleção e separação dos artigos plásticos
2. Lavagem e secagem
3. Moagem em flocos
4. Fusão
5. Reprocessamento em pellets via extrusão

Se comparado com as tecnologias de reciclagem por solvólise, termoquímicas ou enzimáticas, a reciclagem mecânica conta com instalações mais simples e econômicas. No entanto, apesar da vantagem econômica, cada ciclo de reciclagem mecânica do PET reduz a qualidade da resina final. Isso se deve ao fato do PET ser hidrofílico e atrair umidade. A altas temperaturas, como no momento da fusão por extrusão, pode ocorrer uma reação de hidrólise

com moléculas de água e conseqüente degradação do polímero, reduzindo sua massa molecular média. (3) Essas reações indesejadas fazem com que a resina final perca propriedades mecânicas e reológicas, além de gerarem compostos orgânicos voláteis (COV), principalmente acetaldeídos. (8) Há também outras desvantagens, como a dificuldade em colorir a resina reciclada e o amarelamento/acinzentamento desta devido à oxidação (29), pontos que levam à utilização do r-PET em produtos de menor qualidade e que por vezes tem os aterros como destino final. (30)

Estudos comprovam que nos 3 primeiros ciclos de reciclagem mecânica, as mudanças nas propriedades do polímero são mais proeminentes. (85) Isso demonstra a dependência entre a cinética de degradação e o peso molecular do polímero, ou seja, quanto maior a cadeia polimérica, mais rápida é a degradação. Para promover a extensão de cadeia ou proteger as cadeias existentes, é comum a adição de aditivos durante a reciclagem ou de uma etapa de polimerização em estado sólido. No entanto, os efeitos dos aditivos adicionados, principalmente no uso final do polímero, ainda não são totalmente conhecidos. (1)

## 4 Resultados e discussões

### 4.1. Busca por artigos

Neste tópico serão abordadas as análises quantitativas e qualitativas pautadas nos resultados obtidos a partir da aplicação das metodologias descritas no tópico 2.

#### 4.1.1. Resultado quantitativo das buscas

A Tabela 5 apresenta as combinações aplicadas e a quantidade de resultados retornada por faixa temporal.

**Tabela 5 - Estratégia de busca para reciclagem avançada de PET e resultados.**

Palavras-Chave	Faixa Temporal	Número de resultados
("Advanced Recycling" OR "Chemical Recycling" OR "Tertiary Recycling" OR "Molecular Recycling") AND (PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")	NA	1888
	2017 - 2023	1298

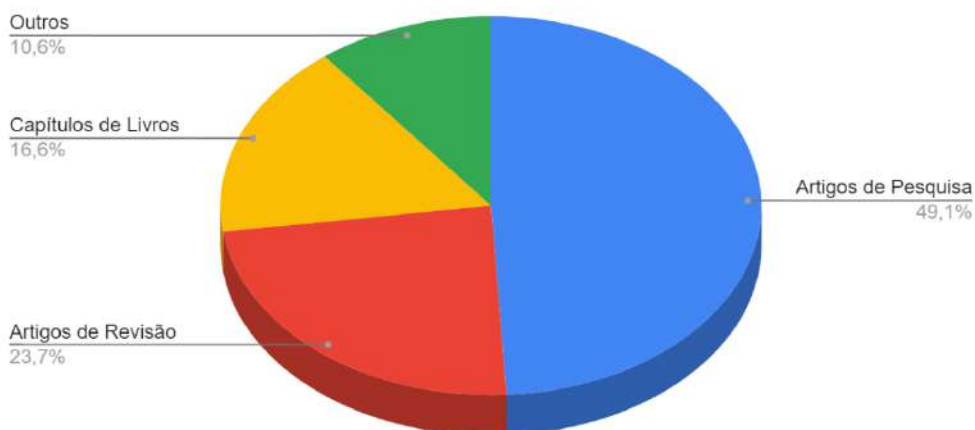
<b>Filtros aplicados no título, resumo e palavras-chave especificadas pelos autores</b>		
Glycolysis	NA	108
	2017 - 2023	69
Methanolysis	NA	26
	2017 - 2023	17
Hydrolysis	NA	94
	2017 - 2023	58
Aminolysis	NA	28
	2017 - 2023	19
Ammonolysis	NA	5
	2017 - 2023	3
Pyrolysis	NA	268
	2017 - 2023	211
Gasification	NA	74
	2017 - 2023	61
Enzymatic OR Enzyme	NA	76
	2017 - 2023	65

Fonte: Elaboração própria.



Dentro dos 1298 resultados retornados com a pesquisa global filtrada temporalmente, há diversos tipos de publicações. Na Figura 7 encontra-se a distribuição destes resultados por categoria de publicações.

**Figura 7 - Distribuição do resultado do Science Direct filtrado de 2017 a 2023 por tipo de publicação.**

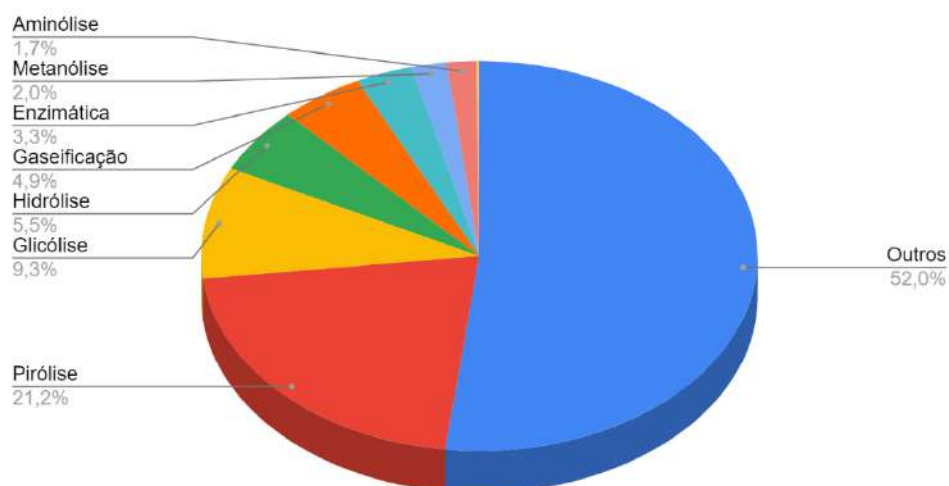


Fonte: Elaboração própria.

Percebe-se, portanto, que a maior parte das publicações consiste em pesquisas científicas. Este tipo de publicação retorna inovações que estão atualmente sendo desenvolvidas em universidades e institutos de pesquisa ao redor do mundo, o que é bastante coerente com a prospecção tecnológica buscada no presente trabalho.

Logo, para a pesquisa global prévia aos filtros por tecnologia, aplicou-se o filtro com o intuito de obter apenas resultados de "Artigos de Pesquisa" e encontrou-se um resultado de 637 artigos publicados desde 2017. Após a inclusão de cada tecnologia como palavra-chave e a aplicação do mesmo filtro de "Artigos de Pesquisa", foi possível a construção do gráfico apresentado na Figura 8.

**Figura 8 - Distribuição dos artigos de pesquisa, encontrados no Science Direct e filtrados de 2017 a 2023, por tecnologia.**



Fonte: Elaboração própria.

Avaliando os resultados quantitativos obtidos, foi possível perceber que a estratégia de busca utilizada permitiu o mapeamento de tecnologias que correspondem a 48% dos artigos de pesquisa publicados recentemente.

Apesar de não englobarem um percentual majoritário das publicações, as tecnologias selecionadas para um estudo mais aprofundado se mostraram as mais relevantes no espaço temporal avaliado. Ao realizar uma pesquisa sem considerar os termos específicos de cada tecnologia, percebe-se que:

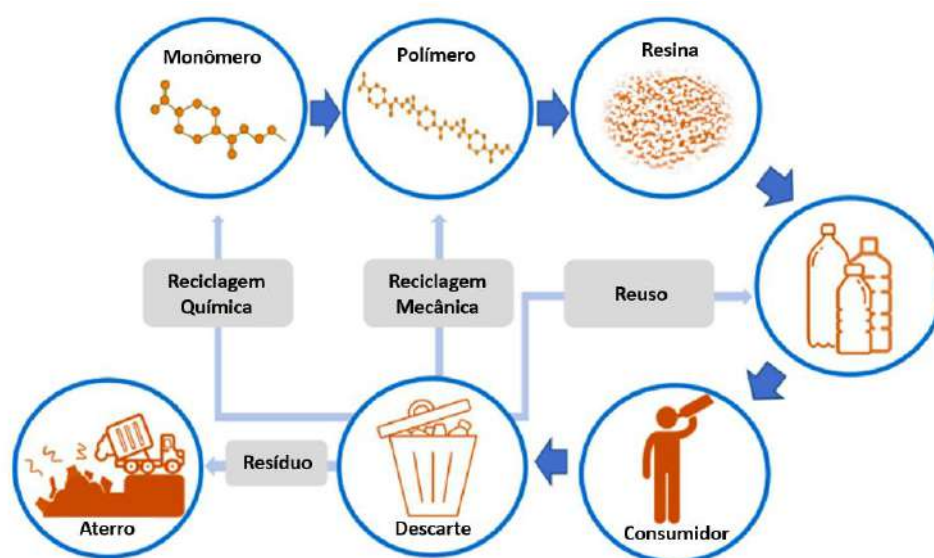
- Muitos artigos possuem um foco maior nos possíveis produtos gerados pela reciclagem e não pela tecnologia aplicada em si (provável maioria dos artigos categorizados como "outros", consideração subjetiva das autoras).
- Alguns artigos utilizam termos mais genéricos para fazer referência às tecnologias que já haviam sido destacadas. Por exemplo, uso de "alcoólise" em vez de metanólise ou "acidólise" em vez de hidrólise ácida.
- Também foram identificados artigos voltados para os impactos do uso de polímeros reciclados na etapa de transformação, como a extrusão, além de estudos sobre as propriedades da resina reciclada.

- Apesar de alguns artigos mencionarem outras tecnologias inovadoras, não foi identificada nenhuma outra tendência que justificasse a inclusão do nome desta tecnologia na busca.

#### 4.1.2. Resultado qualitativo das buscas

O PET é uma das resinas poliméricas mais aplicadas em embalagens de bens de consumo, sendo uma das maiores aplicações o seu uso em garrafas de bebidas. Após o consumo do material plástico, o resíduo possui diferentes destinações. O ciclo de vida de uma garrafa plástica em PET pode ser simplificado pela Figura 9. (3)

**Figura 9 - Ciclo de vida simplificado de garrafas plásticas em PET.**



Fonte: (3).

Dentre os polímeros mais usados em embalagens, o PET é aquele que apresenta as maiores taxas de reciclagem (29) sendo atualmente a reciclagem mecânica mais economicamente viável que as vias de reciclagem química, uma vez que esta última apresenta, dentre outros fatores, uma alta intensidade energética, algo que a torna mais cara que a resina virgem de fonte fóssil. (30)

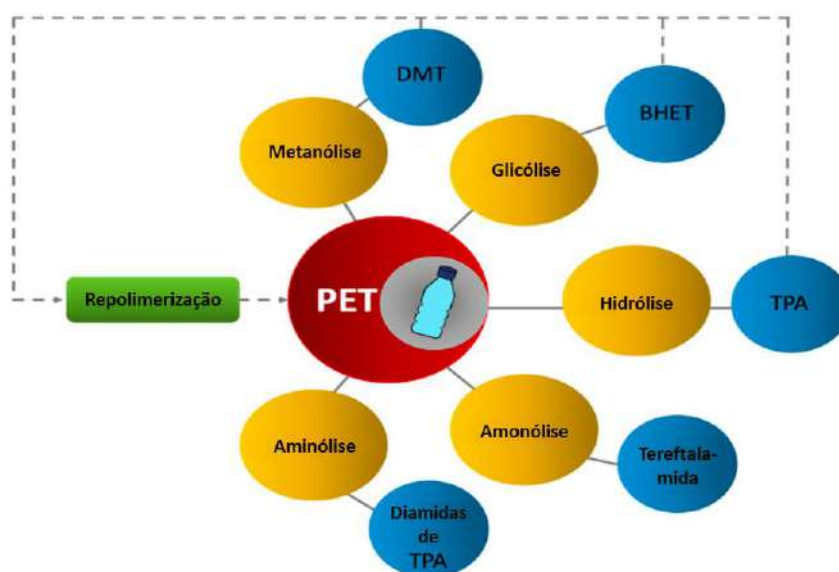
Como descrito no item 3.1.6., a reciclagem mecânica tem apresentado fatores desestimulantes para a indústria, como a perda de propriedades mecânicas da resina, conferência de tonalidade acinzentada ou amarelada, dependência de matéria-prima com alto grau de pureza etc.

Tais pontos justificam o interesse crescente no desenvolvimento de vias de reciclagem química do PET, uma vez que estas permitem a despolimerização da resina, levando à obtenção de monômeros, oligômeros e demais produtos de valor agregado, com alta pureza, gerando uma resina com propriedades similares à virgem e que atende aos requisitos de *food grade*. (29, 30) Além disso, os grupos éster presentes no PET, assim como em todos os poliésteres são suscetíveis à clivagem por reagentes químicos nucleofílicos, fazendo com que seja uma opção interessante para a reciclagem química. (31)

Esse interesse crescente pode ser visto no resultado da busca por artigos relacionados ao tema geral de reciclagem de PET, onde 69% dos resultados no ScienceDirect foram publicados nos últimos 6 anos, indicando a atualidade da questão.

Analisando os artigos de maior relevância, foi possível identificar oito tecnologias de maior destaque, podendo estas serem classificadas em três grupos distintos. O primeiro grupo, englobando glicólise, aminólise, amonólise, hidrólise e metanólise (alcoólise), corresponde às tecnologias de solvólise, devido ao emprego de solventes, também classificadas como de quimólise ou de despolimerização, uma vez que levam o polímero de volta ao monômero. (32, 33) Na Figura 10, esquema simplificado dos principais produtos de cada uma dessas 5 tecnologias atualmente aplicadas para a reciclagem química de PET. (3)

**Figura 10 - Tecnologias de solvólise para reciclagem química de PET e seus produtos.**



Fonte: (3), modificado.

O segundo grupo de tecnologias identificado corresponde aos processos termoquímicos, que consistem na conversão dos polímeros em hidrocarbonetos de cadeia curta, gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ), óleo e char através do uso de altas temperaturas. (34) Esse grupo é composto pelas tecnologias de pirólise e gaseificação, como sumarizado na Figura 11:

**Figura 11 - Tecnologias termoquímicas de reciclagem de PET e seus produtos.**



Fonte : Adaptação de (35).

Por fim, dentre os assuntos relevantes presentes nos resultados da pesquisa genérica sobre reciclagem avançada, o desenvolvimento de despolimerização enzimática foi identificado, correspondendo então ao último grupo, o de tecnologias enzimáticas. Hidrolases microbiológicas de poliésteres com a capacidade de degradar PET podem oferecer uma via promissora econômica e ambientalmente para o gerenciamento de resíduos de PET. Estudos desse tema são vistos como inovações e sua industrialização ainda é pouco explorada. (36)

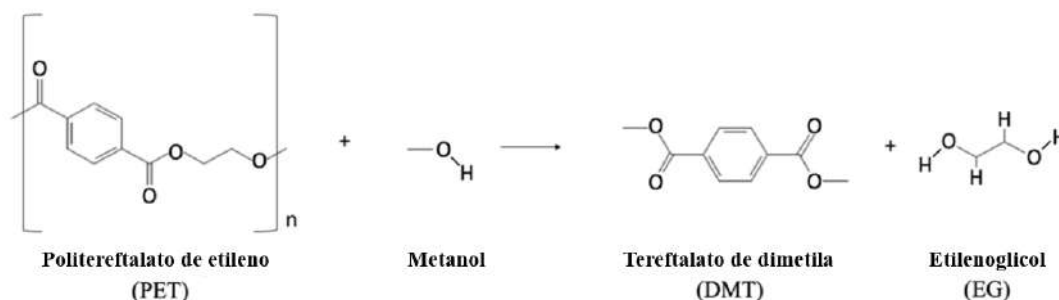
Nos tópicos a seguir encontram-se os resultados mais detalhados de cada pesquisa por tecnologia.

## 1) Tecnologias de solvólise

### a) Metanólise

A metanólise consiste na despolimerização do PET na presença de metanol, tendo como produtos reacionais majoritários o dimetil tereftalato (DMT) e o etilenoglicol (EG). O esquema reacional está descrito na Figura 12. (3)

**Figura 12 - Reação química da metanólise de PET.**



Fonte: (3), modificado.

Esta rota química de despolimerização do PET ainda apresenta uma baixa taxa de publicações quando comparada à glicólise, tendo sido observado que as pesquisas sobre metanólise por vezes são focadas na despolimerização de outros polímeros de condensação, como o policarbonato. (86) Apesar disso, são destacadas vantagens desta via frente a outras tecnologias, principalmente em relação à pureza do produto final quando utilizadas fontes de PET contendo contaminantes, como fibras naturais, aditivos e corantes. Isso se deve ao fato dos produtos gerados, o EG e o DMT serem de fácil separação por cristalização, fusão-cristalização ou, até mesmo, uma simples destilação, visto que os produtos possuem ponto de fusão de 288 °C e 198 °C, respectivamente, enquanto outros componentes possuem ponto de fusão de a partir de 400 °C (4). Com isso, enquanto na glicólise há dificuldades na recuperação do produto puro, na metanólise a geração de subprodutos coloridos contaminando o produto de interesse é evitada, de modo que mesmo que a matéria-prima seja colorida não haverá impactos na despolimerização e na purificação do DMT gerado. (37)

Tem-se que a metanólise pode ser catalítica ou supercrítica. Apesar de ambas as vias apresentarem simples operação e fácil separação do produto, a via supercrítica requer condições severas de temperatura e pressão, o que implica em um maior gasto energético, menor benefício econômico e em riscos maiores ligados à segurança. (38) Tais fatores explicam o motivo pelo qual a maioria dos artigos focam na via catalítica, uma vez que esta apresenta condições mais brandas. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores é o tópico principal das pesquisas recentes no tema.

Dentre os catalisadores utilizados atualmente para despolimerização do PET, é possível identificar catalisadores não solúveis em EG atuando de maneira heterogênea quando o PET está em seu estado fundido. Exemplos de catalisadores heterogêneos são os óxidos metálicos

(ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, etc) e os líquidos iônicos ([Bmim][Cl], [Bmim][AlCl<sub>4</sub>], etc.), com destaque aos catalisadores à base de zinco, que se mostram os mais ativos. Há também catalisadores homogêneos, como os acetatos metálicos (Zn, Mn, Co, etc.). (37, 39) No entanto, enquanto os catalisadores heterogêneos apresentam baixa atividade e necessidade de altas temperaturas reacionais, os homogêneos trazem dificuldades na sua recuperação, impactando a pureza e a qualidade do produto gerado. (37, 38). Com isso, as pesquisas têm focado em desenvolver catalisadores que sejam eficazes e de fácil recuperação e reuso, de modo a contornar a dificuldade de purificação do monômero formado e a alta demanda energética do processo. (3)

Nesse âmbito, Jiang *et al.* (37) investigou o uso de polilíquidos iônico (PLIs), também chamados de líquidos iônicos poliméricos, na metanólise do PET. Os PILs combinam as propriedades catalíticas dos líquidos iônicos com as propriedades dos polímeros, trazendo vantagens ligadas às propriedades mecânicas, estabilidade e processabilidade. Neste estudo, o autor testou o líquido iônico 1-vinil-3-acetato de etilimidazólio ([VEIm]Ac), cuja cadeia ramificada contém ligações insaturadas C=C, co-polimerizado com diferentes sais metálicos (sais de Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>), a fim de unir o poder catalítico do líquido iônico e dos metais. Em condições brandas de temperatura (170 °C) por um período de 60 minutos, o estudo conseguiu obter uma conversão de 100% do PET avaliado, com um rendimento de DMT de 89,1% ao utilizar o catalisador PLI-Zn<sup>2+</sup>, de modo a reforçar como o Zn<sup>2+</sup> de fato é um dos metais mais ativos para despolimerização do PET. O catalisador apresentou fácil recuperação através de filtração, podendo ser reutilizado por 6 ciclos.

Já Tang *et al.* (38) desenvolveu um catalisador à base de uma zeólita (NaY), modulando sua basicidade através da impregnação com diferentes teores de MgO. Nesse estudo o grupo destacou as vantagens trazidas pela utilização da zeólita, uma vez que esta apresenta sítios ácidos e básicos que podem facilitar a reação, além de possuir maior área superficial, maior tamanho de poro e maior facilidade de recuperação quando comparadas com os óxidos metálicos sozinhos. O resultado mais promissor foi com um teor de 21% de MgO em NaY, mostrando como a atividade do catalisador é diretamente proporcional a sua basicidade, resultando em uma conversão de 99% do PET e um rendimento de 91% de DMT, podendo o catalisador ser reutilizado em até 6 ciclos.

Tollini *et al.* (4) desenvolveu um estudo para melhor entender o comportamento de duplas de catalisador e cosolvente em condições brandas (temperatura ambiente e ponto de

fusão do metanol), comparativamente com PET de melhor qualidade (flocos de garrafas plásticas) e PET mais impuro (50% PET e 50% algodão). O melhor resultado foi aquele onde o carbonato de potássio foi usado como catalisador e o diclorometano como cosolvente, já que apresentou boa rendimento em DMT, mais especificamente, 71% para os flocos de garrafas e 42% para o tecido. Além disso, o monômero gerado permanece, em sua maioria, dissolvido na fase líquida, o que facilita o processo de purificação.

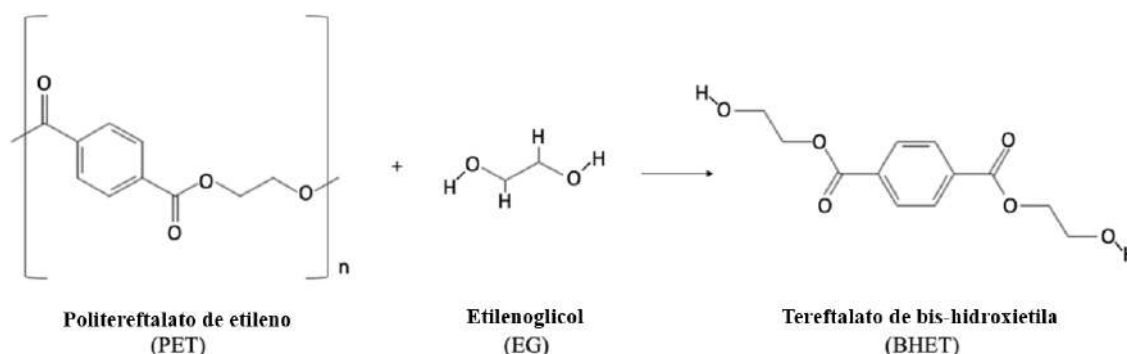
É interessante destacar como a umidade do meio interfere negativamente no resultado da metanólise. Os catalisadores podem dar prioridade à hidrólise sobre à metanólise caso o teor de umidade do meio seja relevante. Como o algodão contém diversos grupos hidroxila e a matéria-prima em forma de tecido acumula muita umidade, o PET mais impuro apresentou menor rendimento em DMT. (4)

De modo geral, as pesquisas na temática da metanólise têm demonstrado alcançar altas conversões de PET e altos rendimentos de DMT, mesmo utilizando fontes de PET mais impuras, o que se mostra uma vantagem dessa via de reciclagem. A busca por catalisadores cada vez mais ativos e com maiores ciclos de reutilização, que integrem as vantagens dos catalisadores clássicos atuais, tem se mostrado um dos principais objetos de estudo das publicações mais recentes.

## **b) Glicólise**

A glicólise de PET é um método amplamente aplicado na recuperação de resíduos de poliésteres, tendo como produto principal o monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET). (40) Sua matéria-prima principal é o PET de alta qualidade, o que pode gerar "competição" com a reciclagem mecânica. A reação ocorre pela quebra das ligações éster em presença de um glicol, geralmente o etilenoglicol, e pode ocorrer a pressão ambiente (3, 17), conforme reação esquematizada na Figura 13:



**Figura 13 - Reação de glicólise de PET.**

Fonte: (3), modificado.

A maior aplicabilidade industrial da glicólise se deve às condições de operação mais brandas do que as outras tecnologias, além da menor volatilidade do etilenoglicol (EG). (41) A glicólise é também valorizada pelo produto gerado, o monômero BHET, que pode ser usado como matéria-prima para a fabricação de resinas epóxi, resinas alquídicas, resina poliéster insaturada, dispersões de poliuretano e também para a policondensação gerando o próprio rPET. Além disso, o BHET não é tão volátil se comparado aos produtos de outras tecnologias e atóxico. (17, 42)

Hoje, algumas empresas ao redor do mundo já possuem plantas de glicólise operando, como a Eastman Chemical Company (produtora de químicos, fibras e plásticos), baseada nos EUA, que inaugurou uma planta de glicólise, além das plantas de metanólise que já possuía, com o objetivo de reciclar mais de 200.000 toneladas de resíduos plásticos por ano. Outras empresas também podem ser citadas: no ramo têxtil, tem-se a FENC (Taiwan) e a JEPLAN (Japão), há também institutos de pesquisa, como o IFPEN (França), e empresas cuja principal atividade é voltada para a reciclagem química de PET, como a PerPETual (Reino Unido) e a Poseidon Plastics (Reino Unido). (43)

Os estágios iniciais da glicólise ocorrem em meio heterogêneo, com o PET em sua forma sólida. Sendo assim, a taxa de despolimerização depende diretamente da área superficial, do inchaço e da solubilidade do PET, o que influencia na transferência de massa nas regiões de interface sólido-líquido. (41)

A maior parte dos processos de glicólise sem catalisador ocorre de forma extremamente lenta, inviabilizando sua aplicação. (16) O catalisador desempenha, portanto, um papel de destaque nas pesquisas voltadas para glicólise de PET. Os objetivos principais para as pesquisas

desenvolvidas giram em torno de atingir uma eficiência satisfatória com condições mais brandas de reação, como menor tempo reacional, menor temperatura e menor quantidade de catalisador aplicado (risco de contaminação do produto final). Alguns grupos químicos têm apresentado destaque em sua atividade catalítica, como sais metálicos, cloretos metálicos, óxidos metálicos, solventes eutéticos profundos e líquidos iônicos. (41)

O uso de acetatos metálicos como catalisadores é objeto de estudo desde 1989. Hoje, o acetato de zinco é o catalisador mais amplamente aplicado para glicólise de poliésteres e confere a melhor atividade reacional se comparado outros acetatos metálicos, como manganês, chumbo e cobalto. Para o catalisador em questão, a reação de despolimerização atinge equilíbrio após 2-3h a 196 °C e eficiência de 85,6% de BHET. Todavia, há desvantagens no uso atual de catalisadores metálicos por agravarem a poluição ambiental e aumentarem a concentração de impurezas no produto final. (40) Logo, existe uma crescente demanda por alternativas eficazes e ecologicamente corretas, que sejam facilmente separáveis da mistura reacional. (44)

Chen *et al.* (40) salienta as limitações que as inovações em catalisadores trazem para o processo, destacando a complexidade na preparação dos novos catalisadores prévia à reação de glicólise. É o caso para o uso de líquidos iônicos, nanocompósitos, nanopartículas superparamagnéticas e solventes eutéticos profundos.

Organocatalisadores têm sido objeto de estudo como uma alternativa sustentável aos catalisadores metálicos. No entanto, ao serem usados como catalisador único, a eficiência em BHET é abaixo do esperado. Chen *et al.* (40) então, propõe o uso do organocatalisador 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) com acetato de zinco como co-catalisador. Após a análise de diversos parâmetros reacionais, obteve-se como resultado ótimo a completa despolimerização do PET a 180 °C e 77 min. A razão mássica de EG/PET foi de 3:1 e a razão molar de acetato de zinco/organocatalisador de 1:2. Obteve-se 80% de recuperação do monômero BHET com pureza de 94,85%. Catalisadores compostos de organocatalisador e acetato metálico podem ser, portanto, uma opção para uma efetiva reação de glicólise sem a necessidade de um preparo prévio complexo.

Líquidos iônicos representam outra categoria explorada em pesquisas de catalisadores para glicólise. Seu funcionamento se apoia na maior facilidade de ataque entre grupamentos dos reagentes, já que os cátions atraem os grupos carbonila do PET e os ânions atraem os grupos hidroxila do EG. Como mencionado anteriormente, este tipo de catalisador demanda um

preparo sofisticado antes de ser aplicado. Zheng *et al.* (41) defende, no entanto, que líquidos iônicos (IL) possuem vantagens relevantes como a baixa volatilidade, alta capacidade catalítica e propriedades configuráveis. Usualmente, os IL aplicados são imidazólicos de base metálica, mas estudos mostram que IL com base de colina podem gerar uma eficiência de BHET igual ou melhor, podendo chegar a 85,2%, sendo ainda biodegradáveis.

Há também estudos focados no uso de catalisadores heterogêneos nanoestruturados que promovem alta seletividade e eficiência de BHET, além de possibilitarem sua reutilização. (16) É o caso da pesquisa desenvolvida por Li *et al.* (44) que desenvolveram nanopartículas magnéticas de ferrita de zinco (Zn-MNPs). Seu uso como catalisador conferiu um rendimento molar de 80% de BHET e 100% de decomposição do PET após 2h a 196 °C. Sua recuperação é facilmente realizada por decantação magnética e sua eficiência catalítica se mantém alta após 5 ciclos. Este estudo é importante, já que outros catalisadores separáveis magneticamente possuem maior custo de produção e dependem de condições mais rigorosas para garantir sua capacidade catalítica.

Krisbiantoro *et al.* (43) também desenvolveram com sucesso as ferritas metálicas de Zn, Cu, Co e Ni fazendo uso de uma técnica mecanoquímica sem solvente simples. A glicólise de PET foi realizada a 190 °C por 6h e a atividade catalítica, no caso em conversão de PET, mostrou ser correlacionada com a força de ácido de Lewis do íon metálico com a ordem de  $ZnFe_2O_4 > CuFe_2O_4 > CoFe_2O_4 > NiFe_2O_4$  (100%, 83%, 77%, 71%).

Seguindo o viés de catalisadores nanoestruturados, Najafi-Shoa *et al.* (45) apresenta um estudo de glicólise de PET catalisada por um líquido iônico à base de cobalto enxertado em grafeno. Neste estudo, obteve-se 100% de conversão de PET e 95,22% de rendimento em BHET após 3h a 190 °C.

Materiais bidimensionais têm atraído interesse em pesquisas de catalisadores heterogêneos devido à sua alta área superficial, força mecânica e excelente estabilidade térmica e química. (46) Neste sentido, Son *et al.* (16) desenvolveram um catalisador heterogêneo 2D em nanofolhas de  $MnO_2$  pelo método de intercalação e esfoliação de camadas de  $\delta$ - $MnO_2$ . Este catalisador foi capaz de atingir uma eficiência de 100% com 0,01% em massa de catalisador após 30 minutos a 200 °C. As nanofolhas de  $MnO_2$  demonstraram excelente reusabilidade após 5 ciclos, mas é importante destacar a alta complexidade de seu processo de fabricação.

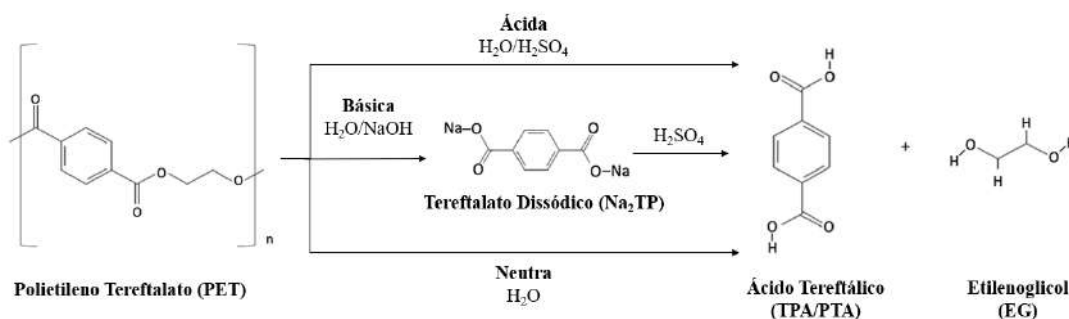
Semelhante ao trabalho descrito anteriormente, Jin *et al.* (46) conduziram a produção de nanofolhas porosas de  $\text{MnO}_2$  em óxido de grafeno, disponível em escala industrial. Sua produção é em duas etapas simples e, ao ser aplicado na glicólise de PET com 0,01% em massa de catalisador, atingiu 100% de conversão do PET após somente 10 minutos e 200 °C. Após 5 ciclos, 100% de eficiência em BHET foi alcançado.

Zeólitas, solventes eutéticos profundos, MOFs são grupos de catalisadores ainda sendo explorados e são assuntos potenciais para futuras publicações. (87)

### c) Hidrólise

A hidrólise é um processo de despolimerização do PET que gera como produtos o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG), podendo se dar, principalmente, por 3 vias: ácida, básica ou neutra. A Figura 14 ilustra as reações ocorridas em cada via.

**Figura 14 - Reações de hidrólise ácida, básica e neutra de PET.**



Fonte: Adaptado de (3).

Atrás apenas da glicólise, a hidrólise foi a tecnologia de solvólise de PET que mais apresentou publicações recentes. Uma das vantagens apresentadas por essa tecnologia é o potencial de ser utilizada para tratar resíduos complexos de PET, apresentando alta tolerância a aditivos e corantes em solução aquosa. (47) Dessa forma, a hidrólise é aplicável tanto para PET incolor quanto para PET colorido, de modo a levar ambos a conversões similares. (48)

Todas as principais vias de hidrólise citadas anteriormente foram observadas dentre os estudos mais relevantes atualmente, no entanto, a maioria destes estava relacionada à hidrólise básica. Segundo Li *et al.* (47), esta via de hidrólise tem ganhado atenção devido ao baixo custo e fácil operação. Usualmente ela é realizada através do emprego de catalisadores alcalinos como

NaOH ou KOH, tendo este último sido utilizado no recente estudo desenvolvido por Wang *et al.* (49).

Observou-se que o desenvolvimento de catalisadores não tem sido o enfoque dos trabalhos recentes em hidrólise básica, de modo que grande parte dos estudos se baseou no uso de hidróxidos, como KOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou carbonatos, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com exceção do estudo de Han *et al.* (50), que realizou a síntese de “*carbon dots*”, compósitos de nitreto de carbono grafitico (CPDs-CN) utilizados para catalisar não apenas a hidrólise do PET mas também a conversão do etilenoglicol em produtos de valor agregado, como ácido glicólico, glicolaldeído e etanol.

Apesar da baixa diversidade quanto ao tipo de catalisador, as condições reacionais da hidrólise básica vêm se mostrando objeto de estudo. Têm sido buscadas fontes de energia mais eficazes, como a irradiação por microondas (51), que consegue reduzir o tempo reacional para minutos, ou fontes de energia mais limpas, como o uso de luz solar para a fotocálise da reação. (50) Há ainda o uso de solventes orgânicos, como no estudo de Wang *et al.* (49), onde uma solução de 90% de etanol em água foi utilizada para aumentar a eficiência da hidrólise e facilitar a separação dos produtos.

No entanto, ao avaliar a aplicação industrial desse método de despolimerização, a hidrólise básica apresenta como um dos principais desafios a corrosão de equipamentos devido ao uso de soluções cáusticas. (48, 51) Esse desafio é também enfrentado na via de hidrólise ácida, uma vez que esta usualmente utiliza ácidos fortes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) em altas concentrações. Partindo desse desafio, Abedsoltan *et al.* (52) buscaram desenvolver um catalisador ácido alternativo, sintetizando então o poli(ácido 4-estirenosulfônico), chamado de PSSA. Tal catalisador solúvel combina a cinética rápida do ácido sulfúrico com facilidade de recuperação e reutilização, podendo ser usado em até 5 ciclos sem perda de eficiência e demonstrando uma atividade catalítica ligeiramente superior à do ácido mineral.

Čolnik *et al.* (48) ressaltam que, comparando os 3 principais tipos de hidrólise, a neutra acaba se destacando por evitar problemas causados pela alta corrosividade do meio e a formação de quantidades significativas de sais inorgânicos difíceis de descartar, que são provenientes da neutralização dos meios. O estudo indica então a utilização de água sub e supercrítica como meio reacional, uma vez que fluidos sub e supercríticos, como água e álcool, tem se mostrado excelentes meios de reação para a conversão rápida e seletiva de materiais residuais. Os autores

salientam que a hidrólise neutra nestas condições pode ser promissora, uma vez que se mostra vantajosa em termos de desempenho e economia do processo, tem baixo impacto ambiental, é potencialmente útil para tratar resíduos plástico mistos e contaminados com matéria orgânica, não faz uso de catalisadores, além de ter uma fácil remoção da água dos produtos finais. No artigo foi possível obter um rendimento de 85-90% em TPA com 98% de pureza a uma temperatura relativamente baixa (300 °C) por um curto tempo (30 min), tanto para PET colorido quanto para incolor. Para essa via de degradação do PET, o fator de intensidade energética se mostra importante devido ao aquecimento de grandes quantidades de água. Através de uma análise energética, foi destacado que o consumo pode ser otimizado com o aumento de escala, de bancada para industrial, o que tornaria essa rota factível para aplicação na indústria.

Ainda no âmbito da hidrólise neutra, uma alternativa ao uso de condições sub e supercrítica é o uso de catalisadores, como no trabalho de Wang *et al.* (49), onde o catalisador clássico de zinco,  $ZnCl_2$ , foi utilizado em meio aquoso, sem a necessidade de adição de solventes orgânicos. Como já discutido em outras rotas de degradação, os sais de zinco se mostram catalisadores eficientes para despolimerização do PET, de modo que neste artigo é ressaltada sua seletividade para a clivagem de ligações do tipo éster, levando a rendimentos de 98,31% de TPA com pureza de 97,14% na presença de 70%  $ZnCl_2/H_2O$ . Apesar da baixa temperatura empregada (180 °C), essa rota necessitou de longos tempos reacionais (8h).

Além dos avanços descritos para as rotas principais de hidrólise, foi observada ainda uma frente crescente relacionada ao uso de enzimas como catalisadores, caracterizando então uma hidrólise enzimática. Essa temática será abordada em mais detalhes na Seção 3.2.1.2 deste trabalho.

Para além das rotas de hidrólise, foi possível observar diversos estudos com enfoque não somente em uma tecnologia mas em uma “despolimerização híbrida”, que consiste na combinação de tecnologias como forma de alcançar uma despolimerização mais eficiente. Azeem *et al.* (51) destaca que estas estão surgindo como rotas sustentáveis de alto potencial com benefícios consideráveis em relação aos métodos convencionais de reciclagem. Em seu trabalho, é utilizada a rota glicólise-hidrólise, mas outras combinações que vêm sendo aplicadas são citadas, como glicólise-metanólise e metanólise-hidrólise. Com a rota híbrida estudada, sendo esta assistida por irradiação por microondas, foi possível obter >98% de conversão de PET virgem e pós consumo sob condições operacionais brandas em apenas 3,5 min. Vale

destacar que, devido à combinação de tecnologias, há geração de mais de um produto, gerando TPA, que é o produto majoritário (62,79-80,66%), MHET e BHET.

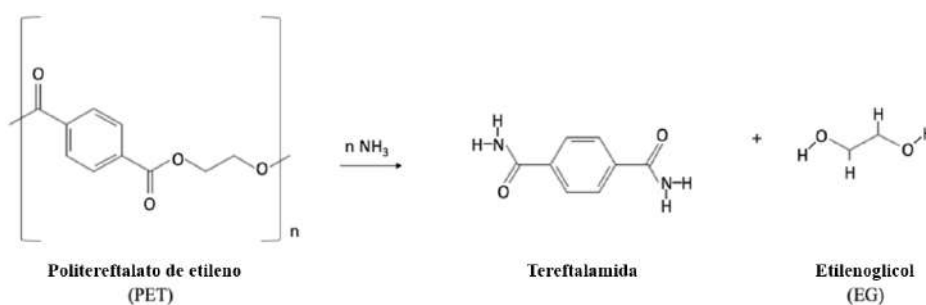
Além de buscar uma maior eficiência, a despolimerização híbrida apresenta ainda outros objetivos, como o avaliado por Li *et al.* (47), que buscaram descolorir e degradar o PET simultaneamente e, para tal, combinaram os efeitos da pirólise e da hidrólise. O trabalho mostrou como essa rota permite remover tintas com diferentes estruturas (azo e antraquinona) e despolimerizar o PET em um alto rendimento de TPA (88%), tendo este uma pureza similar ao comercial. Dessa forma, o trabalho mostrou como a combinação de tecnologias é promissora para o tratamento de resíduos complexos de PET a nível industrial.

Foi possível perceber que, apesar da hidrólise básica se destacar, têm sido relatados avanços em todas as demais vias, sendo vista uma busca para tornar estas vias cada vez mais viáveis industrialmente. Para tal, as condições operacionais, a intensidade energética e a possibilidade de tratar resíduos plásticos complexos (mistos, coloridos, contaminados) têm sido pontos relevantes nos trabalhos mais recentes.

#### **d) Amonólise**

A amonólise consiste na reação entre o PET e amônia anidra na presença de EG (Figura 15). O meio contendo etilenoglicol serve para facilitar as trocas reacionais e de calor, além de ser um solvente parcial para o PET. Essa reação gera tereftalamida, que é posteriormente filtrada, rinçada com água e seca a 80 °C. O rendimento desta reação costuma ultrapassar 90%. Um catalisador comumente utilizado para essa tecnologia é o acetato de zinco por garantir uma reação a pressões e temperaturas mais baixas. (3, 53)

**Figura 15 - Amonólise de PET.**



Fonte: (3), modificado.

Apesar de ser mencionada como uma das principais tecnologias de reciclagem química do PET, a amonólise não foi foco de novas pesquisas nos últimos anos. Ao ser aplicada como palavra-chave, tem-se apenas 3 resultados desde 2017 e apenas 1 deles envolve uma nova pesquisa.

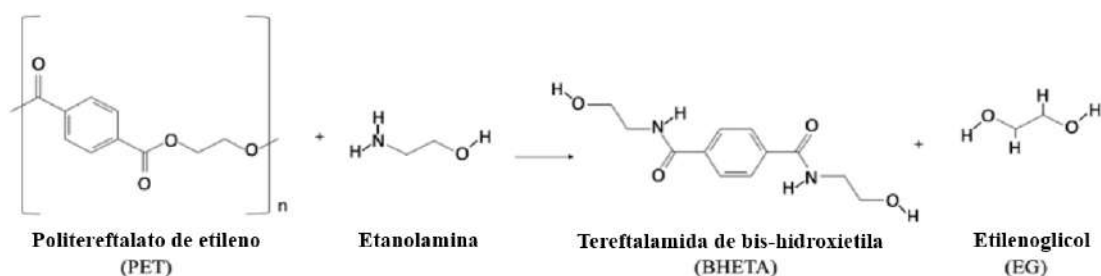
O estudo em questão, desenvolvido por Arpita *et al.* (54), envolve a busca por uma solução para os níveis de arsênio acima do recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) nas águas de algumas regiões da Índia. Uma bactéria chamada *Bacillus cereus* seria responsável pela bioremediação de arsênio no meio tendo como adsorventes o produto da amonólise de PET.

Percebe-se, portanto, que a pesquisa encontrada também não busca uma otimização/melhoria no processo de amonólise, mas se interessa, apenas, em propor o uso de resíduos plásticos para o tratamento de água.

### e) Aminólise

A Aminólise consiste na reação entre PET e soluções aquosas de aminas, sendo a metilamina a mais utilizada, mas também há registros da aplicação de etilamina e etanolamina (Figura 16). A temperatura reacional pode variar de 20 a 100 °C e o produto dessa despolimerização são diamidas de TPA e EG. (3)



**Figura 16 - Aminólise de PET com etanolamina.**

Fonte: (3), modificado.

Apesar de não haver registros de aplicação da aminólise em escala industrial, é possível encontrar um número limitado de pesquisas neste ramo. (53) Nos últimos anos, mais especificamente, na faixa temporal selecionada para o presente trabalho, encontrou-se uma dezena de artigos a serem explorados abaixo.

Diferente de outras tecnologias previamente descritas, é perceptível por meio das pesquisas realizadas que há um interesse maior nas variadas aplicações dos produtos da aminólise do que na melhoria das condições reacionais. Logo, enquanto outras tecnologias guiam a despolimerização do PET para a geração dos monômeros e oligômeros originais, a aminólise oferece uma versatilidade em termos de produtos.

Bäckström *et al.* (31) buscaram encontrar uma maneira de acelerar a reação de aminólise de PET sem a presença de catalisador. A alternativa encontrada foi o uso de microondas e a reação foi performada com 4 aminas diferentes: alilamina, etanolamina, furfurilamina e hexilamina. A Tabela 6 resume os resultados encontrados por amina após a reação ocorrida a 180-200 °C.

**Tabela 6 - Resultados por amina após reação a 180-200 °C.**

Amina	Produto	Tempo de Reação (minutos)	Rendimento em produto filtrado
Alilamina	Dialil tereftalamida (DAA)	15	64%
Etanolamina	Bis-hidroxietil tereftalamida (BHETA)	10	91%
Furfurilamina	Bis(furan-2-ilmetil)tereftalamida (BFTA)	60	82%
Hexilamina	Dihexil tereftalamida (DHETA)	30	61%

Fonte: (31).

Os produtos passaram por uma simples filtração e, sem mais nenhuma etapa de purificação, foram aplicados como agente plastificante para poliácido láctico (BHTA, BFTA e DHTA) ou como resina para a fabricação de filmes plásticos fotopolimerizáveis (DAA).

Os pesquisadores Kayee Chan e Anatoly Zinchenko parecem ter centralizado esforços em pesquisas voltadas para o uso dos produtos da aminólise de garrafas PET, visto que foram encontrados 3 artigos de sua autoria nos últimos anos.

Em dois dos estudos de Chan e Zinchenko, foi desenvolvido um produto adsorvente para o tratamento de água. O primeiro foca na fabricação de hidrogéis reticulados a partir da aminólise de resíduos de garrafas PET com tri e tetra-aminas. Oligômeros (poliamido aminas) solúveis em água são reticulados com etilenoglicol éter diglicidílico em meio aquoso para a formação de hidrogéis mecanicamente estáveis. Tal produto apresenta potencial de tratamento de efluentes da indústria de corantes devido aos seus grupamentos amino e aromáticos. Chan et al. relatam resultados favoráveis de adsorção do corante aniônico Vermelho Congo. (55)

O segundo, seu mais recente estudo, aborda a conversão de PET em micropartículas magnéticas adsorventes. Estas são compostas por nanopartículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  incorporadas a partículas de oligotereftalamida, geradas da aminólise de PET, pelo método de coprecipitação. Assim como os hidrogéis reticulados mencionados anteriormente, as partículas de oligotereftalamida agregam o poder adsorvente pelos grupamentos amino e aromáticos, enquanto as nanopartículas férricas permitem uma separação facilitada da água tratada. Essas micropartículas demonstraram um melhor poder adsorvente para o corante Vermelho Congo do que os hidrogéis reticulados. (6)

A terceira pesquisa é voltada para a geração de nanomateriais fluorescentes, *carbon dots* dopados de nitrogênio. O estudo analisou o tratamento hidrotérmico posterior à pirólise, glicólise e aminólise de PET. A aminólise com dietilenotriamina seguida da síntese hidrotérmica na presença do agente oxidante  $H_2O_2$  gerou o produto com maior fluorescência. O material gerado tem a sua aplicação na detecção e quantificação de íons de  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em ppm e ppb em meio aquoso, respectivamente. (56)

Outra aplicação de destaque para os produtos da aminólise é no aprimoramento de pavimentações. Pesquisas mostram que o uso de borracha moída de pneu melhora as propriedades reológicas do asfalto, mas resulta em baixa estabilidade no armazenamento. Leng et al. (57) reportam, então, que é possível utilizar o produto da aminólise de PET com

etanolamina, ou seja, bis-hidroxietil tereftalamida (BHTA), como aditivo para o asfalto modificado. O estudo demonstra que essa adição não apenas aumenta a estabilidade no armazenamento a altas temperaturas, mas também a resistência à fadiga e à deformação permanente da mistura asfáltica. Padhan *et al.* (58), por sua vez, compartilha resultados de uma polimerização *in situ* entre bis-hidroxietil tereftalamida (BHTA), produto da aminólise de PET, com difenil metano diisocianato (MDI) em betume. A reação gera um betume modificado com poliuretano que apresenta performance comparável à do convencional betume modificado com borracha de butadieno-estireno (SBS).

Leng *et al.* (59) também desenvolveu um estudo onde o produto da aminólise de PET com trietileno tetramina é utilizado como aditivo para a mistura de betume virgem com betume reciclado (*reclaimed asphalt pavement* - RAP). O uso do aditivo mencionado também amplifica a resistência à fadiga e à deformação permanente da mistura asfáltica, além de resultar em uma performance a baixas temperaturas próxima àquela de asfalto virgem.

## 2) Tecnologias termoquímicas

### a) Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de conversão do PET, realizado em atmosfera não oxidante a altas temperaturas, entre 400-700 °C, podendo ou não fazer uso de catalisador. (60) No geral, são obtidas três frações finais, sendo uma gasosa composta por H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), uma parte condensada (líquida, óleo ou cera) contendo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e um resíduo sólido carbonáceo bastante utilizado como combustível sólido. (60, 61)

Por se tratar de uma tecnologia termoquímica, a pirólise apresenta importantes pontos de diferenciação quando comparada com os métodos químicos de despolimerização do PET já apresentados, que são, em geral, tecnologias de solvólise. Um dos principais pontos observados foi em relação aos produtos obtidos. Enquanto as vias químicas visam a obtenção do monômero e seus derivados, com o objetivo de utilizá-los para repolimerização e geração de uma nova resina de PET, o processo de pirólise do resíduo plástico gera uma ampla gama de produtos de alto valor agregado, que no geral não são reintroduzidos na síntese do PET, sendo utilizados para diversas outras aplicações industriais.

Dessa forma, por conta da multiplicidade de produtos, trabalhos recentes têm demonstrado uma busca pelo aumento da seletividade da pirólise, de modo a aumentar o rendimento dos produtos de interesse, tendo diferentes caminhos sido explorados para alcançar essa finalidade. Uma frente se baseia no uso de catalisadores, como no estudo de Diaz-Silvarrey *et al.* (60), onde o foco era a obtenção do ácido benzóico, um importante precursor na indústria alimentícia, através da pirólise de resíduos de PET catalisada por zircônia sulfatada. Ou ainda, através da manipulação da temperatura reacional, como no trabalho de Straka *et al.* (61), onde uma intensa ativação térmica até 200 °C seguida por um aquecimento mais lento até 400 °C levou a total degradação do PET, gerando majoritariamente um óleo contendo paraldeído e etileno glicol. Para além destas frentes, uma terceira via tem sido a exploração de efeitos sinérgicos em termos de tecnologias e de matéria-prima.

A combinação da pirólise com outros métodos de despolimerização tem se mostrado eficaz na busca por seletividade e melhores rendimentos, como no trabalho de Xu *et al.* (62), onde o uso de atmosfera de amônia durante a pirólise levou à combinação amonólise-pirólise catalítica, formando tereftalonitrila (TPN) com seletividade de 90% em relação às nitrilas geradas. Diversos estudos têm explorado também a combinação hidrólise-pirólise (47, 63), com enfoque na obtenção de TPA e destacando como essa via é útil no tratamento de resíduos complexos, como citado no tópico de hidrólise (item 1.c da Seção 3.2.1.2). Já em termos de sinergia de matérias-primas, a co-pirólise de biomassa e resíduos de PET foi reportada por Zhao *et al.* (64) como promissora no aumento da seletividade por ácidos aromáticos e fenóis, além de reduzir frações indesejadas.

A pirólise apresenta ainda outras vantagens frente às tecnologias de solvólise, se destacando principalmente por admitir a utilização de matéria-prima contaminada, evitando assim a necessidade de purificação prévia do resíduo plástico. Ela ainda evita o uso de catalisadores líquidos, que são de difícil recuperação, e de reagentes extras. (60, 61) Por conta desses pontos, tem sido realizado um esforço para a introdução da pirólise na prática industrial (61), podendo isto justificar o fato dessa tecnologia ter retornado o maior percentual de trabalhos publicados dentre todas as avaliadas.

No entanto, apesar de ser definida como a tecnologia termoquímica mais madura atualmente, a intensidade energética do processo de pirólise tem sido encarada como uma grande desvantagem, demandando uma alta temperatura para alcançar uma decomposição adequada (65). Assim, diversos trabalhos têm buscado soluções para reduzir essa intensidade.

Uma das alternativas mais observadas tem sido a utilização de catalisadores, sendo realizada então uma pirólise catalítica ao invés de térmica.

Segundo G. Martínez-Narro *et al.* (65), a pirólise catalítica se mostra bastante promissora frente a térmica pois, além de reduzir a temperatura necessária e, com isso, os custos operacionais, ela promove o aumento da seletividade dos produtos desejados. Em seu estudo, foi avaliado o uso de *biochar* derivado de resíduo de biomassa como catalisador em uma pirólise catalítica de dois estágios. Em comparação com a pirólise térmica, o catalisador promoveu uma seletividade em relação ao metano, porém, ele ainda necessita de altas temperaturas para ser ativado, demonstrando que ainda há uma lacuna de desenvolvimento em relação a diminuição da temperatura de trabalho. Outros catalisadores vêm sendo estudados, como zircônias sulfatadas (60), óxidos metálicos (46), zeólitas e sílica-alumina (65).

Além do uso de catalisadores, uma outra frente crescente para reduzir a demanda energética do processo é a realização da pirólise assistida por microondas, substituindo assim o aquecimento elétrico convencional. De acordo com Z. Zhao *et al.* (64), essa é atualmente uma das alternativas mais eficazes para melhorar a transferência de calor e acelerar o processo de pirólise devido ao aquecimento uniforme, rápido e seletivo, uma vez que a radiação de microondas interage com materiais absorventes de modo a aquecer os reagentes alvo sem interagir com a parede do reator. Um ponto interessante é que os materiais absorventes utilizados por vezes agem também como catalisadores, como o caso do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , para catálise ácida, e do  $\text{CaO}$ , para a básica. (64)

Apesar da intensidade energética ser no geral tratada como algo a ser reduzido, há trabalhos que buscam não uma redução, mas sim uma compensação de tal energia. Isso pode ser observado no estudo desenvolvido por Y. Liu *et al.* (66), no qual o foco era pirolisar o resíduo de PET a fim de recuperar a energia na forma de combustível sólido com um alto poder calorífico superior. Tal trabalho mostrou uma forma diferente de tratar a problemática da energia, tendo conseguido alcançar uma recuperação da eficiência energética na faixa de 22,16% - 34,35%.

De modo geral, foi possível observar que a pirólise, seja térmica ou catalítica, se mostra uma tecnologia de bastante interesse por sua simplicidade operacional, versatilidade em relação aos produtos gerados e robustez no processamento de resíduos complexos, estando os

desenvolvimentos atualmente direcionados a tornar o processo menos intenso energeticamente e mais seletivo.

## **b) Gaseificação**

Dentre os processos termoquímicos tem-se, além da pirólise, o processo de gaseificação. Apesar de ao longo das buscas esses termos terem sido intercambiados em alguns artigos, os processos se diferenciam tanto em relação às condições reacionais quanto aos produtos obtidos. Enquanto a pirólise decompõe o PET em moléculas menores na ausência de O<sub>2</sub>, a gaseificação é realizada em uma atmosfera deficiente de O<sub>2</sub> (67) convertendo, por oxidação parcial, qualquer material carbonáceo em uma mistura gasosa contendo principalmente monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>). (68)

Por conta dessa composição final, observou-se que diversos trabalhos buscam então a obtenção de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO), uma vez que esta é uma matéria-prima essencial para a produção de fertilizantes, combustíveis e solventes, tendo alto valor agregado. (69) Diversos métodos podem converter resíduo plástico em gás de síntese e, dentre os que correspondem à gaseificação, tem-se principalmente a gaseificação a ar, a vapor ou ainda a co-gaseificação com biomassa, (69) de modo que todas essas vias puderam ser observadas nos trabalhos mais relevantes avaliados.

No âmbito da gaseificação a vapor, têm sido exploradas vias tanto de reciclagem de correntes puras de PET quanto de correntes mistas, contendo outros plásticos, com o enfoque no impacto na composição do produto final. No trabalho desenvolvido por Zallaya *et al.* (69), foi simulado em Aspen Plus o co-processamento de PET e PE em uma planta baseada no Líbano. Além de ter verificado que a adição de PET não alterou o rendimento de gás de síntese, o estudo buscou trazer uma alternativa à destinação final atual do resíduo plástico no país em questão, visto que grande parte segue para aterros, sem qualquer tipo de valorização.

Já S. Li *et al.* (70) investigaram o efeito dos parâmetros operacionais da gaseificação de PET puro na composição do gás e do resíduo obtido, discutindo o papel do PET na geração de gás de síntese. O estudo mostrou a temperatura como parâmetro essencial, sendo seu aumento de 750 para 800 °C responsável por aumentar o rendimento em H<sub>2</sub> (+87,7%), porém ocasionou um aumento também no teor de CO<sub>2</sub> e de bifenila, subproduto presente no resíduo condensável

da gaseificação, o alcatrão, sinalizado por outros autores como um dos grandes obstáculos da gaseificação. (71)

Além de vapor, diversos trabalhos relatam o uso de ar como agente gaseificante, ressaltando que a gaseificação a ar se mostra um processo simples e de baixo custo (72), gerando um produto gasoso de baixo poder calorífico que pode ser usado em caldeiras e para aquecimento de processos. (73) Similar ao caso anterior, os estudos mais relevantes envolvem, no geral, a avaliação das condições reacionais para degradação de correntes puras ou mistas contendo PET utilizando, majoritariamente, leito fluidizado. Foi possível observar que, em todos os trabalhos, novamente o alcatrão é citado como desafio, sendo sua redução um dos focos.

Como no trabalho de Choi *et al.* (67), onde avaliou-se a gaseificação em 2 estágios de uma corrente pura de PET, sendo carvão ativado utilizado com o intuito de reduzir a formação de alcatrão e aumentar a geração de H<sub>2</sub>. Apesar do trabalho ter gerado um gás com cerca de 47% correspondente ao conjunto CO e H<sub>2</sub>, destacando o potencial comercial dessa tecnologia para PET, o grupo de Mojaver *et al.* (72) mostrou que o PET não seria a melhor matéria prima para a gaseificação a ar. Em um estudo comparativo com outros 9 tipos de materiais, o PET foi classificado na 8ª posição, de acordo com critérios de composição do gás de síntese e poder calorífico, ficando atrás de diversos tipos de biomassa e de outros plásticos como PE e PP.

Com isso, a utilização de correntes mistas se mostra atrativa, seja como explorado por S. W. Han *et al.* (73) ao estudar a gaseificação de SRF (Solid Refuse Fuel), uma mistura contendo PET e diversos outros plásticos e tipos de resíduos (pneus, têxteis, resinas sintéticas), ou seja, como uma co-gaseificação com biomassa, uma vertente que tem ganhado destaque. Na co-gaseificação, tem-se um efeito sinérgico que favorece a produção de gás de síntese (35), tornando o processo de gaseificação mais flexível (33). Isto pode ser visto no estudo de Abedin *et al.* (74), no qual foi realizada uma co-gaseificação de resíduos plásticos (PET, PP e PS) com palha de milho assistida por microondas, a fim de aumentar a produção de H<sub>2</sub>. Além da sinergia das matérias primas, o trabalho demonstrou como o uso do microondas trouxe maior rendimento em H<sub>2</sub> e menor geração de alcatrão quando comparado com o aquecimento convencional.

Para além dos tipos de gaseificação tradicionais já citados, dentre os artigos mais relevantes observou-se ainda a exploração do uso de condições supercríticas, sendo classificada

como uma gaseificação hidrotérmica. (33) Nesse âmbito tem-se o trabalho desenvolvido por Guan *et al.* (71), onde avaliou-se a degradação de microplásticos de PET em um ambiente de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> supercríticos. Devido às condições supercríticas, os autores destacaram o alto consumo energético, mostrando uma necessidade de otimização do processo.

Em uma análise global, a gaseificação tem se mostrado uma boa alternativa para o tratamento de resíduos mistos e contaminados, sendo eficiente na geração de gás de síntese. No entanto, ainda apresenta como grande desafio a geração de alcatrão, uma vez que esse subproduto pode entupir tubulações ou contaminar equipamentos de processo (73), sendo um obstáculo citado na maioria dos trabalhos avaliados.

### 3) Tecnologias Enzimáticas

A despolimerização enzimática tem sido tema de estudos recentes devido à suas vantagens frente às quimólises convencionais. Tais vantagens englobam a possibilidade de processo em condições mais brandas e seguras. Entretanto, há oportunidades de melhoria pela menor eficiência reacional e pela baixa estabilidade térmica das enzimas. (36)

De uma maneira geral, os resultados de pesquisas desenvolvidas nos últimos anos demonstram foco no entendimento da reação enzimática em si, das enzimas mais aplicadas e das possibilidades de viabilização e otimização do processo. É importante ressaltar que as enzimas aplicadas fazem parte do grupo das esterases, já que os grupos ligantes entre monômeros nas cadeias de PET são ésteres, amplamente encontrados em biomoléculas, como a hemicelulose e a lignina. (75)

Singh *et al.* (75) desenvolveram um estudo para entender o cenário econômico e ambiental da reciclagem enzimática de PET. Algumas vantagens foram ressaltadas para o uso de enzimas e estão listadas a seguir:

- Matéria-prima mais barata → A alta seletividade das enzimas ao substrato-alvo em PET faz com que a tolerância à contaminação não seja tão baixa, vantagem perante quimólises.
- Uma base de comparação no uso de ácido tereftálico gerado na despolimerização enzimática de politereftalato de etileno (rTPA) frente ao TPA via manufatura convencional foi explorada. O estudo comprova 3 pontos de destaque:



- Custo competitivo: \$1.93/Kg para rTPA (com cenários potenciais de maior redução no futuro) e entre \$1.00/Kg e \$1.50/Kg para TPA virgem.
- Redução de 69 a 83% do uso de energia da cadeia de suprimentos por Kg de TPA.
- Redução de 17 a 43% na emissão de gases de efeito estufa por Kg de TPA.

É importante considerar que o tamanho e a cristalinidade da partícula de PET alimentada é um fator de grande influência. Isso se deve ao fato da necessidade de aumentar a área superficial acessível para a ação da enzima, além desta ser mais ativa em áreas amorfas. (75)

Dentro da ideia de compreender cada vez melhor o mecanismo de reação das enzimas, Zheng *et al.* (76) fez uso de métodos de mecanismo quântico/molecular e de simuladores de dinâmica molecular. Os intermediários tetraédricos de seis hidrolases de PET representativas apresentam quiralidade do tipo S. Logo, o uso de engenharia enzimática para aumentar a S-seletividade pode ampliar a eficiência da despolimerização e ser uma via potencial para viabilizar a industrialização.

Artigos de *review* destacam grupos de enzimas capazes de gerar monômeros de PET, ou seja, TPA e EG. São elas: lipases, cutinases, carboxylesterase, PETase e MHETase.

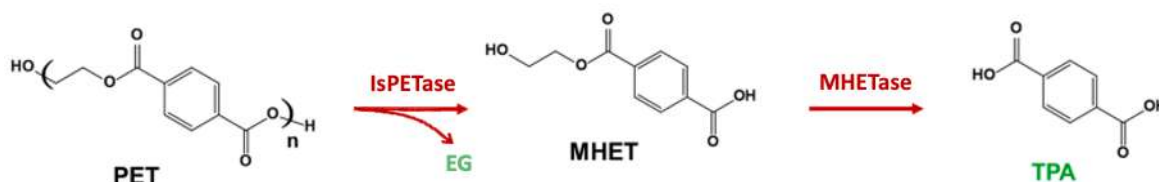
No estudo desenvolvido por Graham *et al.* (77), avaliou-se variantes da enzima cutinase de composto de folha (LCC), de modo que uma variante apresentou maior termoestabilidade, reagindo com um teor maior de PET. Quando em baixas concentrações de sólidos, o estudo observou o estímulo da hidrólise do PET. No entanto, quando em altos teores de plástico, os resultados não se mostraram promissores, não sendo interessantes para uma aplicação industrial no momento.

Comparativamente, a enzima PETase se mostrou mais interessante do que outras enzimas por ser capaz de ter atividade catalítica com PET de alta cristalinidade, em temperaturas abaixo de 30 °C, além de ter alta seletividade. (36, 78) Por essa razão, muitas pesquisas recentes focam no uso de engenharia enzimática em PETases com o intuito de aprimorar sua eficiência e estabilidade térmica.

Uma das PETases mais exploradas é a IsPETase, derivada da bactéria *Ideonella sakaiensis*. No processo de despolimerização do PET, ela seria capaz de degradá-lo em BHET, MHET e TPA, sendo o MHET o produto principal. Em seguida, seria necessária a aplicação de

MHETase para a degradação do MHET em TPA, garantindo completa decomposição de PET em seus componentes elementares (Figura 17). Yin *et al.* (79) elaboraram mutantes da enzima IsPETase alterando a interação eletrostática de certos resíduos, mais precisamente com o intuito de enrijecer as regiões flexíveis. O estudo foi positivo por gerar variantes de IsPETase com maior termoestabilidade e, ainda, com melhor capacidade de degradação do MHET, ou seja, sendo apto a gerar TPA sem o uso posterior da MHETase.

**Figura 17 - Decomposição do PET utilizando IsPETase e MHETase.**



Fonte: Adaptado de (36).

Igualmente com a pretensão de aumentar a estabilidade da PETase a temperatura e pH melhorando sua eficiência, Chen *et al.* (78) vincularam a enzima na superfície da levedura *Pichia pastoris*. O estudo foi performed de maneira comparativa entre a PETase implantada em levedura e a PETase "nativa" em temperaturas variando de 30 °C, 40 °C e 50 °C e pH de 5 a 10. O sistema de biocatalisadores desenvolvido no estudo demonstrou um número de renovação superior às enzimas nativas em todas as condições. Além disso, o biocatalisador apresentou um número de renovação estável após 7 usos contínuos, enquanto a PETase purificada teve seu valor decrescido rapidamente.

Um outro mutante termoestável foi gerado a partir do *redesign* da PETase, o DuraPETase. Este mutante apresenta eficiência na degradação do PET muito superior à PETase nativa, porém, com baixa atividade enzimática à temperatura ambiente. Para aumentar a temperatura do sistema, Li *et al.* (80) propuseram um estudo de aplicação de energia solar-térmica via nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Analisou-se a DuraPETase imobilizada nas nanopartículas férricas (NP) e um meio contendo DuraPETase e NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  livres. Após radiação solar simulada, ambos os sistemas demonstraram melhor capacidade de degradação do PET do que o meio contendo apenas a DuraPETase. Além disso, o meio contendo DuraPETase e NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  livres apresentou maior atividade de degradação do PET do que a DuraPETase imobilizada, apesar desta manter melhor sua atividade após ciclos consecutivos.

## 4.2. Resultado quantitativo da busca por patentes

### a) Estratégia de busca 1: patentes incluindo termos de reciclagem

Os principais resultados das buscas por patentes foram separados em dois grupos: resultados por família de patentes e por número total de publicações.

Segundo o Espacenet, a família de patentes pode ser entendida como um grupo que compreende todos os documentos possuindo exatamente a mesma prioridade ou combinação de prioridades. (81). Ou seja, cada família representa uma invenção. Já o número total de publicações realiza a contagem de patentes depositadas, podendo uma invenção ser depositada em diferentes localidades e, portanto, sendo contabilizada mais de uma vez.

A Tabela 7 resume alguns dos principais resultados:

**Tabela 7 - Estratégia 1 de busca para reciclagem avançada de PET e resultados.**

Palavras-Chave	Resultado	
("Advanced Recycling" OR "Chemical Recycling" OR "Tertiary Recycling" OR "Molecular Recycling") AND (PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")	Famílias de Patentes	101
	Número total de publicações	236
<b>Filtros aplicados no título, resumo e reivindicações</b>		
Glycolysis	Famílias de Patentes	10
	Número total de publicações	15
Methanolysis	Famílias de Patentes	9

	Número total de publicações	27
Hydrolysis	Famílias de Patentes	14
	Número total de publicações	36
Aminolysis	Famílias de Patentes	3
	Número total de publicações	5
Ammonolysis	Famílias de Patentes	3
	Número total de publicações	5
Pyrolysis	Famílias de Patentes	23
	Número total de publicações	63
Gasification	Famílias de Patentes	15
	Número total de publicações	42
Enzymatic OR Enzyme	Famílias de Patentes	NA
	Número total de publicações	NA

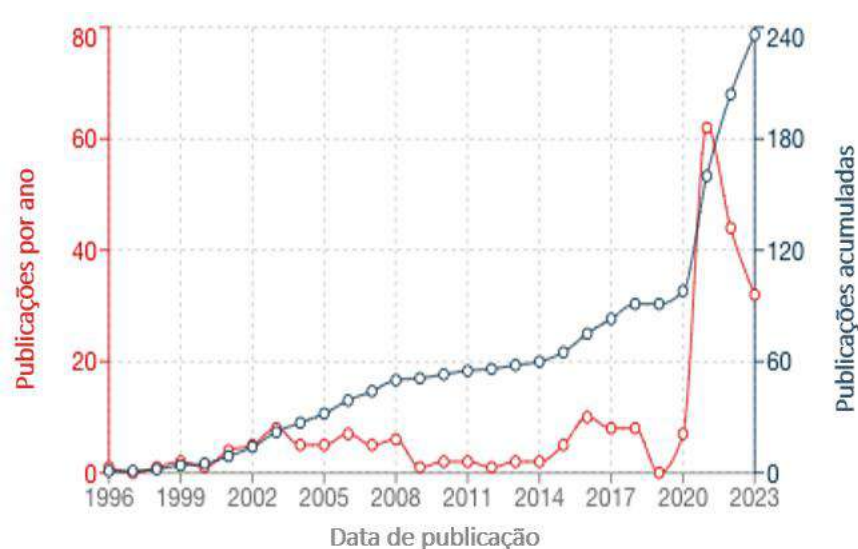
Fonte: Elaboração própria.

Avaliando os resultados da Tabela 7, é possível perceber que a estratégia de busca utilizada retornou uma quantidade relativamente baixa de patentes. Inicialmente esta estratégia de busca foi escolhida a fim de manter o paralelismo com a estratégia aplicada para a busca de artigos, utilizando-se as mesmas combinações de palavras-chave. No entanto, para tornar a busca de patentes mais abrangente, optou-se por modificar a estratégia, passando a realizar a pesquisa removendo os termos ligados à reciclagem e mantendo apenas o nome do polímero e das tecnologias, dado que, por vezes, as patentes descrevem processos de despolimerização do PET sem fazer mencionar, de fato, o termo “reciclagem”. Os resultados dessa nova busca estão descritos no item b da Seção 3.2.2 deste trabalho.

Ainda sobre os resultados da Tabela 7, observou-se que, no geral, o número total de publicações é muito maior que a quantidade de famílias existentes. Um exemplo que ilustra bem tal diferença é o caso da metanólise, onde o total publicado é o triplo do número de famílias. Esses dados podem ser interpretados como uma demonstração de uma menor variedade de invenções porém com uma ampla proteção de diferentes localidades.

A Figura 18, extraída do próprio Espacenet, permite visualizar o número de patentes depositadas ao longo do ano após a pesquisa geral:

**Figura 18 - Evolução temporal do número de patentes depositadas sobre reciclagem avançada de PET.**

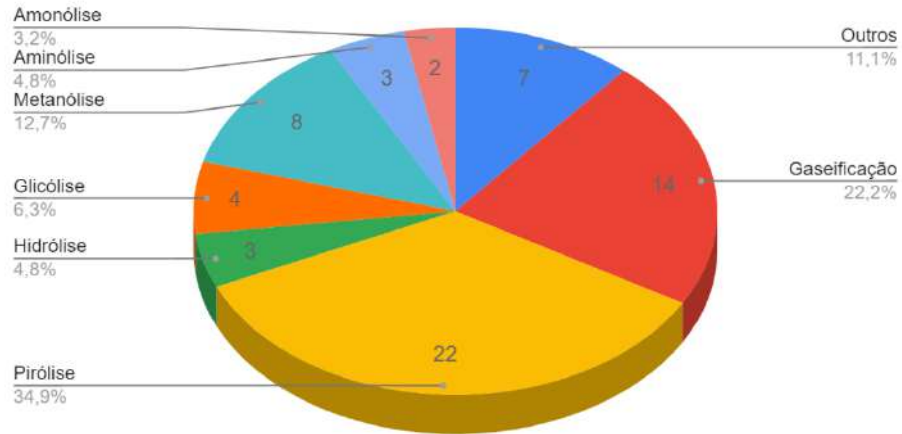


Fonte: Espacenet.

O gráfico aponta um pico de depósitos nos anos de 2021 e 2022. Há uma queda em 2023 pela pesquisa ter sido feita no início do ano, mas já foram identificadas 32 patentes depositadas apenas este ano. Essa observação comprova a contemporaneidade do tema.

Após a obtenção dos resultados sem restrição de tempo, aplicou-se o filtro temporal de 2017-2023, faixa previamente definida para estudo. A fim de identificar a quantidade de invenções distintas que versam atualmente sobre cada tecnologia, a busca teve enfoque apenas no número de famílias diferentes. Foram obtidos 63 resultados para esse intervalo de tempo, o que corresponde a 62% dos resultados globais. Sua distribuição por tecnologia está descrita na Figura 19:

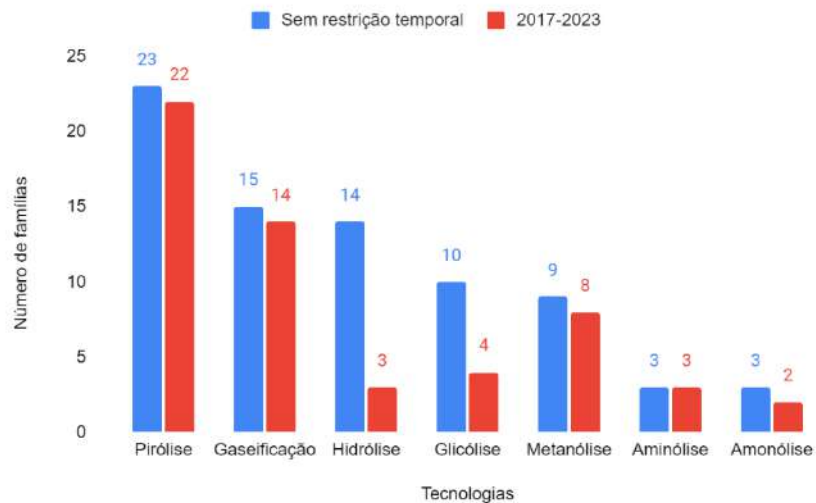
**Figura 19 - Distribuição de famílias de patentes por tecnologia entre 2017 e 2023.**



Fonte: Elaboração própria.

Realizou-se ainda uma comparação entre os resultados globais e aqueles dos últimos anos, apresentada no gráfico da figura 20.

**Figura 20 - Distribuição de resultados de famílias sem restrição temporal e com filtro de 2017 a 2023.**

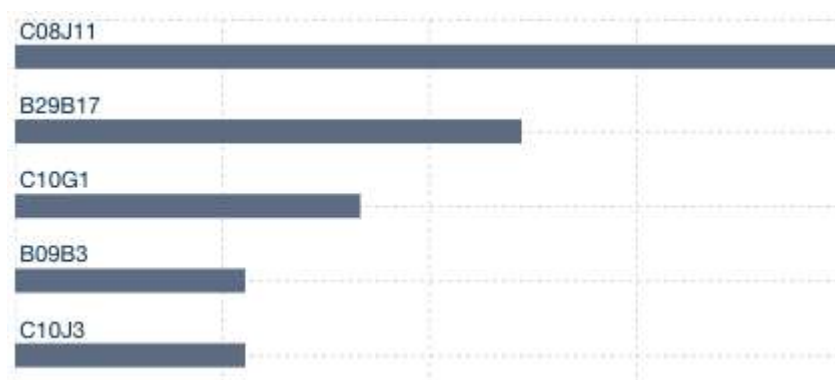


Fonte: Elaboração própria.

Analisando a Figura 20 pode-se perceber que as tecnologias de hidrólise e glicólise apresentaram uma fração majoritária de número de invenções nos anos anteriores a 2017 enquanto todas as demais se mostraram com invenções mais atuais. Tal fato é condizente com o que foi observado na seção de avaliação de artigos, onde viu-se que hidrólise e glicólise são, atualmente, as tecnologias de reciclagem avançada de PET mais estabelecidas comercialmente. Com isso, é esperado que grande parte das invenções relativas a tais temas tenham se dado há mais tempo.

As Figuras 21 e 22 destacam as principais classificações das patentes sobre o tema em IPC (*International Patent Classification*) e CPC (*Cooperative Patent Classification*) desde 2017. Após cada um dos gráficos, há a descrição da classificação obtida na aba "*Classification search*" também no Espacenet.

**Figura 21 - Principais IPCs por número de patentes.**

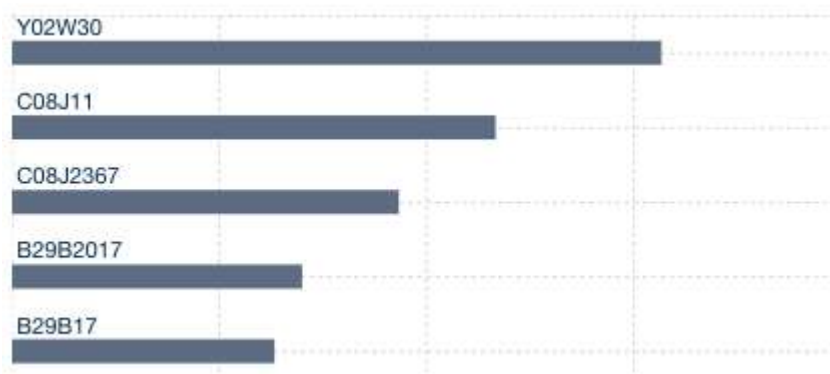


Fonte: Espacenet.

Descrição dos IPCs:

- C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials.*
- B29B17 → *Recovery of plastics or other constituents of waste material containing plastics.*
- C10G1 → *Production of liquid hydrocarbon mixtures from oil-shale, oil-sand, or non-melting solid carbonaceous or similar materials, e.g. wood, coal.*
- B09B3 → *Destroying solid waste or transforming solid waste into something useful or harmless.*
- C10J3 → *Production of combustible gases containing carbon monoxide from solid carbonaceous fuels.*

**Figura 22 - Principais CPCs por número de patentes.**



Fonte: Espacenet.

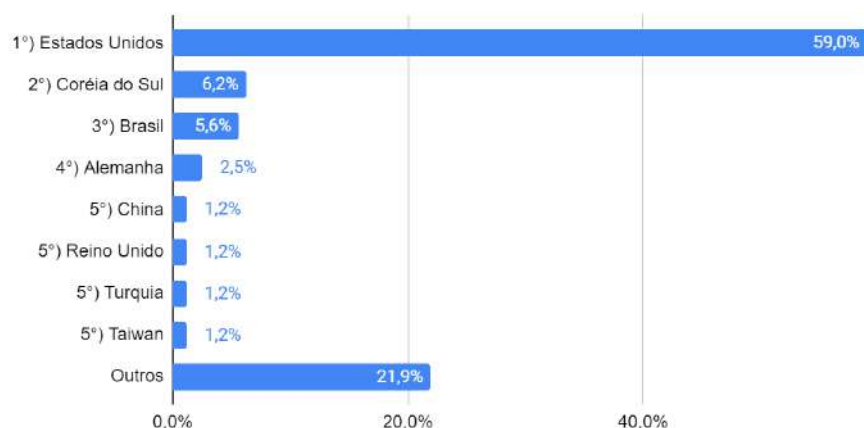
Descrição das CPCs:

- Y02W30 → *Technologies for solid waste management.*
- C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials (recovery of plastics; polymerisation processes involving purification or recycling of waste polymers or their depolymerisation products).*
  - C08J2367 → *Characterized by the use of polyesters obtained by reactions forming a carboxylic ester link in the main chain (of polyester-amides; of polyester-imides); Derivatives of such polymers*
- B29B2017 → *Recovery of plastics or other constituents of waste material containing plastics; Pretreating the materials before recovery.*
- B29B17 → *Recovery of plastics or other constituents of waste material containing plastics; (volume reduction of waste plastics, e.g. by mechanical compacting or melting disposal of solid waste);*

Quanto aos titulares por país, foi feito um cálculo de percentagem sobre o total de patentes no período estudado, descrito no gráfico da Figura 23:



**Figura 23 - Percentual de titulares de patentes por país entre 2017 e 2023.**



Fonte: Elaboração própria.

Nota-se que os Estados Unidos despontam como o país que mais deposita patentes relacionadas a tecnologias de reciclagem avançada de PET. Uma outra comprovação da liderança dos Estados Unidos no assunto é a Eastman Chem CO, empresa norte-americana de especialidades químicas, ser titular de 40% das famílias de patentes publicadas.

Além disso, é importante destacar que o Brasil estar na frente da China em número de patentes publicadas foge consideravelmente do esperado. Quando se trata de pesquisas envolvendo novas tecnologias, a China costuma ser um dos atores principais na inovação. Esse fato pode ser um indicativo de que a metodologia de busca poderia requerer ajustes, o que nos estimula a seguir com a estratégia descrita no item b, abaixo.

### **b) Estratégia de busca 2: patentes que não necessariamente incluem termos de reciclagem**

Como já explicitado na seção anterior, a busca por patentes que incluem obrigatoriamente termos relacionados à reciclagem avançada se mostrou bastante restritiva, visto que em diversos casos as tecnologias de despolimerização de PET são abordadas sem citarem a finalidade de reciclagem em si. Desta forma, uma nova busca foi realizada, utilizando apenas as nomenclaturas para o PET e os nomes das tecnologias, estando os resultados descritos na Tabela 8:

**Tabela 8 - Estratégia 2 de busca para reciclagem avançada de PET e resultados.**

<b>Palavras-Chave Gerais</b>		
(PET OR "polyethylene terephthalate" OR "Poly ethylene terephthalate")		
<b>Palavras-Chave Específicas</b>	<b>Resultado</b>	
Glycolysis	Famílias de Patentes	182
	Número total de publicações	408
Methanolysis	Famílias de Patentes	42
	Número total de publicações	103
Hydrolysis	Famílias de Patentes	2793
	Número total de publicações	4975
Aminolysis	Famílias de Patentes	32
	Número total de publicações	50
Ammonolysis	Famílias de Patentes	19
	Número total de publicações	34
Pyrolysis	Famílias de Patentes	577
	Número total de publicações	1110
Gasification	Famílias de Patentes	175

	Número total de publicações	365
Enzymatic OR Enzyme	Famílias de Patentes	5808
	Número total de publicações	10772

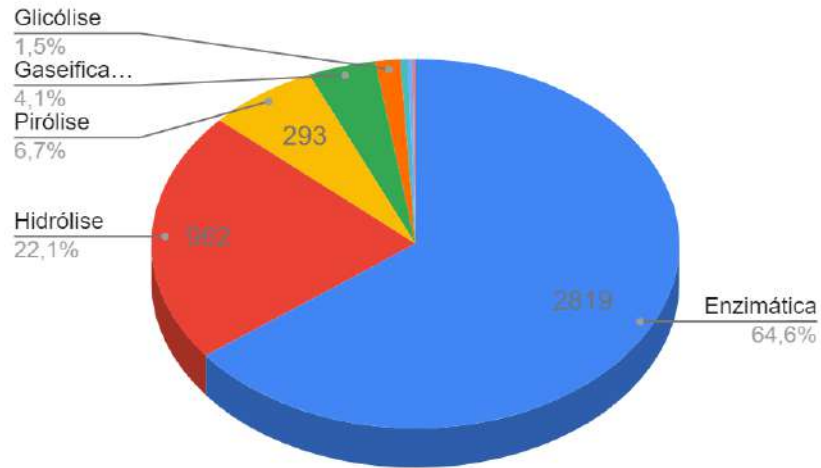
Fonte: Elaboração própria.

Vale ressaltar que, no caso da hidrólise, houve a necessidade de adicionar-se um *booleano* “NOT” na combinação de palavras-chave, a fim de excluir o termo “enzymatic”. Isso pois, em uma busca ampla em hidrólise, percebeu-se o retorno de diversos processos enzimáticos. Com a aplicação do “NOT”, as patentes referentes a esses processos não foram captadas na nova busca.

Comparando com a estratégia de busca anterior, foi retornada uma quantidade maior de patentes para todas as tecnologias, indicando que, de fato, além de grande parte das patentes não colocarem a reciclagem como um enfoque, as mesmas utilizam outros termos genéricos para referenciar esse processo como, por exemplo, “despolimerização”, “valorização”, “degradação” e “decomposição”. Além disso, observou-se uma mudança brusca de cenário para as tecnologias enzimáticas. Enquanto no tópico anterior não foram encontradas patentes referentes à tais tecnologias, na nova busca estas englobaram a grande maioria dos resultados, correspondendo a 59,1% dos resultados globais em termos de famílias de patentes. Esse fato indica que processos enzimáticos vêm sendo bastante explorados para degradação do PET, demonstrando como há campo para inovação na esfera da biocatálise.

De forma similar à estratégia de busca 1, aplicou-se o filtro tempo 2017-2023, estando os resultados obtidos dispostos no gráfico da Figura 24. Como metanólise, aminólise e amonólise apresentaram, respectivamente, 21, 13 e 6 resultados, representando menos de 1% do total encontrado para o conjunto de todas as tecnologias, não apresentam sua legenda descrita no gráfico, devido ao pequeno tamanho das fatias.

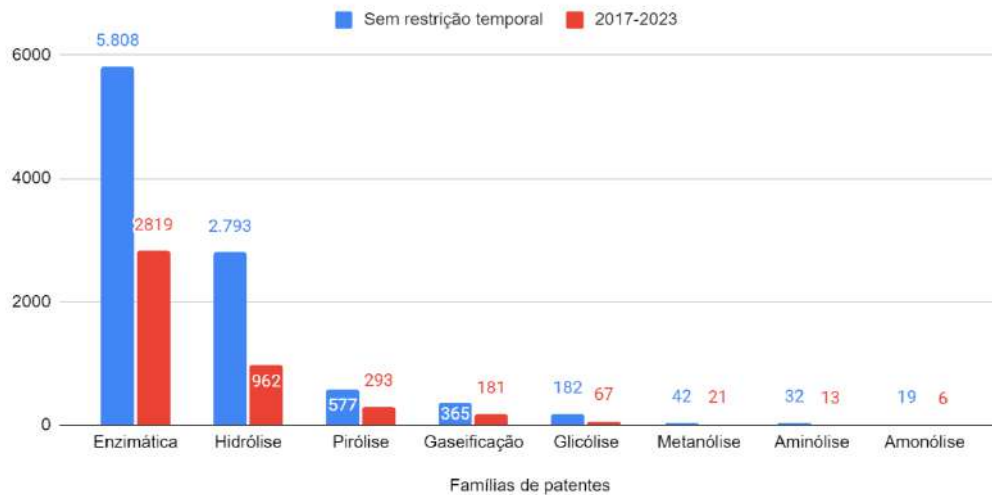
**Figura 24 - Distribuição de famílias de patentes por tecnologia entre 2017 e 2023.**



Fonte: Elaboração própria.

Para avaliar a evolução temporal, comparou-se os resultados com e sem restrição de faixa temporal, estando descritos no gráfico da figura 25.

**Figura 25 - Distribuição de resultados de famílias sem restrição temporal e com filtro de 2017 a 2023.**



Fonte: Elaboração própria.

Analisando o gráfico acima, constatou-se que, para as tecnologias enzimática, pirólise, gaseificação e metanólise, cerca 50% das famílias de patentes foram publicadas nos últimos anos. Para as demais tecnologias, as mais recentes correspondem de 30 a 40% do total das

famílias. Isso pode ser um indicativo de que as invenções relacionadas a reciclagem enzimática, pirólise, gaseificação e metanólise são mais atuais se comparadas à outras tecnologias.

A fim de entender quais as temáticas principais abordadas pelas patentes para cada tecnologia, buscou-se as principais classificações das patentes em IPC e CPC, entre 2017 e 2023, estando estas descritas a seguir, bem como suas descrições obtidas na aba "*Classification search*" também no Espacenet.

- *Glycolysis*
  - IPC: C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials (recovery of plastics; polymerisation processes involving purification or recycling of waste polymers or their depolymerisation products).*
  - CPC: Y02W30 → *Technologies for solid waste management.*
- *Methanolysis*
  - IPC: C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials (recovery of plastics; polymerisation processes involving purification or recycling of waste polymers or their depolymerisation products).*
  - CPC: Y02W30 → *Technologies for solid waste management.*
- *Hydrolysis*
  - IPC: C08L67 → *Compositions of polyesters obtained by reactions forming a carboxylic ester link in the main chain; Compositions of derivatives of such polymers.*
  - CPC: C08K5 → *Use of organic ingredients.*

*C08J2367 → Characterised by the use of polyesters obtained by reactions forming a carboxylic ester link in the main chain; Derivatives of such polymers.*

*C08L67 → Compositions of polyesters obtained by reactions forming a carboxylic ester link in the main chain; Compositions of derivatives of such polymers.*

- *Aminolysis*
  - IPC: C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials (recovery of plastics; polymerisation processes involving purification or recycling of waste polymers or their depolymerisation products).*
  - CPC: Y02W30 → *Technologies for solid waste management.*
- *Ammonolysis*
  - IPC: C08G63 → *Macromolecular compounds obtained by reactions forming a carboxylic ester link in the main chain of the macromolecule*
  - C08J11 → *Recovery or working-up of waste materials (recovery of plastics; polymerisation processes involving purification or recycling of waste polymers or their depolymerisation products).*
  - CPC: B19B17 → *Recovery of plastics or other constituents of waste material containing plastics; (volume reduction of waste plastics, e.g. by mechanical compacting or melting disposal of solid waste; chemical recovery).*
- *Pyrolysis*
  - IPC/CPC: C10G1 → *Production of liquid hydrocarbon mixtures from oil-shale, oil-sand, or non-melting solid carbonaceous or similar materials, e.g. wood, coal).*
- *Gasification*
  - IPC: C10J3 → *Production of combustible gases containing carbon monoxide from solid carbonaceous fuels (destructive distillation processes).*
  - CPC: Y02P20 → *Technologies relating to chemical industry.*
- *Enzymatic*
  - IPC/CPC: C12N15 → *Mutation or genetic engineering; DNA or RNA concerning genetic engineering, vectors, e.g. plasmids, or their isolation, preparation or purification; Use of hosts therefor.*

Analisando as classificações IPC/CPC obtidas, tem-se que diversas tecnologias apresentaram como principais resultados as classificações ligadas à recuperação e tratamento de resíduos e também ao gerenciamento de resíduos sólidos, sendo estas similares às classificações encontradas na estratégia de busca anterior. Isso demonstra que, mesmo sem os termos de reciclagem estarem explicitados no título, resumo ou reivindicações, os conteúdos

das invenções estão relacionados a esse propósito. Além disso, com relação aos processos enzimáticos, uma forma de justificar o aumento do número de resultados de patentes quando comparado com a estratégia de busca anterior é a variedade de possibilidades em termos de mutação genética de enzimas, sendo esta temática indicada pelos principais IPC/CPC retornados.

Para entender os principais atores no desenvolvimento de cada tecnologia, também foram destacadas as empresas com maior número de patentes publicadas no período recente (2017-2023), bem como seu país de origem e o número patentes publicadas pela empresa em relação ao total de patentes publicadas. É importante destacar que uma patente pode possuir mais de um titular. Os resultados se encontram abaixo:

- *Glycolysis*
  - IFP Energies nouvelles (França) → 7/67
  - Resinate Materials Group Inc. (EUA) → 4/67
  - Garbo Srl (Itália) e Octal Saoc Fzc (Omã) → cada uma 3/67
- *Methanolysis*
  - Eastman Chemical Company (EUA) → 9/21
  - Institute of Process Engineering of Chinese Academy of Sciences (China) → 4/21
  - Octal Saoc Fzc (Omã) → 3/21
- *Hydrolysis*
  - Dainippon Printing Co., Ltd. (Japão) → 23/962
  - Jiangnan University (China) → 20/962
  - Toray Industries (Japão) → 15/962
- *Aminolysis*
  - IBM - International Business Machines Corporation (EUA) → 3/13
  - IBM China Investment Co (China) → Ltd 3/13
  - IBM UK (United Kingdom) → 3/13
- *Ammonolysis*
  - IBM - International Business Machines Corporation (EUA) → 3/6
  - IBM China Investment Co (China) → 3/6
  - IBM UK (United Kingdom) → 3/6

- *Pyrolysis*
  - Eastman Chemical Company (EUA) → 27/293
  - Chevron U.S.A., Inc. (EUA) → 8/293
  - SABIC Global Technologies B.V. (Arábia Saudita) → 5/293
- *Gasification*
  - Eastman Chemical Company (EUA) → 21/78
  - Hunan Dingzhong Environmental Protection Technology Co. Ltd. (China) → 4/78
  - Hunan University of Humanities, Science and Technology (China) → 3/78
- *Enzymatic*
  - Jiangnan University (China) → 198/2835
  - Nanjing Tech University (China) → 38/2835
  - Tianjin University (China) → 33/2835

Com a análise feita acima, percebe-se que, assim como para a pesquisa global feita incluindo os termos de reciclagem, a *Eastman Chemical Company* também aparece como principal titular para patentes relacionadas a metanólise, pirólise e gaseificação. A empresa IBM, mesmo que de diferentes localizações, se mostra majoritária nas invenções de aminólise e amonólise. Por fim, é interessante destacar a presença significativa de universidades e institutos de pesquisa entre os titulares de patentes relacionadas à reciclagem enzimática. Isso pode ser um indicativo de que, apesar de muito estudo já ter sido feito para esse fim, as empresas capazes de aplicar o processo industrialmente ainda não são titulares das invenções, como para outras tecnologias.

### 4.3. *Overview* das tecnologias

Com o intuito de sintetizar as informações principais identificadas em toda a pesquisa, a Tabela 9 foi construída. Nesta tabela encontram-se os produtos, as vantagens, desvantagens, vias possíveis, temas principais dos artigos e a relevância de cada tecnologia.

**Tabela 9 - Principais observações acerca das tecnologias de reciclagem avaliadas.**

Tecnologia	Pontos-Chave	
Metanólise	Produtos	Tereftalato de dimetila e etilenoglicol
	Vantagens	Possibilita tratamento de resíduos de PET contaminados por corantes e aditivos e oferece produto final de alta pureza pela facilidade de separação por cristalização.



	Desvantagens	Um meio com maior umidade pode fazer com que os catalisadores deem preferência à hidrólise frente à metanólise.
	Vias possíveis	Catalítica e supercrítica, sendo a primeira mais explorada por conta das condições mais brandas.
	Tema principal	Desenvolvimento de catalisadores mais ativos e com maiores ciclos de reutilização, com destaque para o emprego de PLIs e zeólitas associados a sais e óxidos metálicos, principalmente de zinco.
	Relevância	Baixa quantidade de resultados tanto para artigos quanto para patentes, indicando não ser, atualmente, uma tecnologia de solvólise de PET grande destaque.
Glicólise	Produtos	Tereftalato de bis-hidroxieta
	Vantagens	Pode ocorrer a pressão ambiente e menor volatilidade do EG e do BHET (produto de alto valor agregado).
	Desvantagens	Maior dependência de PET com alto grau de pureza como matéria-prima e catalisadores metálicos como os principais (risco ambiental e de contaminação do produto final).
	Vias possíveis	Catalítica.
	Tema principal	Busca por catalisadores com maior eficiência em condições mais brandas, como o uso de organocatalisadores como co-catalisador, de líquidos iônicos, de catalisadores heterogêneos nanoestruturados.
	Relevância	Maior número de resultados de artigos entre as tecnologias de solvólise, porém menos relevante que a hidrólise na busca por patentes.
Hidrólise	Produtos	Ácido tereftálico e etilenoglicol
	Vantagens	Resíduos complexos de PET como matéria-prima, com tolerância à aditivos e corantes.
	Desvantagens	Corrosão dos equipamentos e formação de sais inorgânicos.
	Vias possíveis	Ácida, básica e neutra.
	Tema principal	Maiores estudos focados na hidrólise básica, como o uso de fontes de energia mais eficazes ou limpas. Diferente das outras tecnologias, o interesse não está na busca de novos catalisadores. Há também a busca por condições que otimizem a aplicação da hidrólise neutra.
	Relevância	2ª tecnologia de solvólise mais relevante, mas a que possui o maior número de patentes depositadas recentemente, estando atrás apenas da despolimerização enzimática. Isso demonstra uma maior aplicabilidade industrial recente.
Amonólise	Produtos	Tereftalamida e etilenoglicol
	Vantagens	Possibilidade de uso do produto da amonólise para bioremediação das águas.
	Desvantagens	Poucos estudos sobre o tema, demonstrando pouca maturidade da tecnologia.

	Vias possíveis	Catalítica.
	Tema principal	Não foram identificadas pesquisas recentes com foco no processo de amonólise.
	Relevância	Apesar de destacados em artigos de <i>review</i> , na prática, a tecnologia apresentou o menor número de artigos e patentes comparado à todas as outras tecnologias.
Aminólise	Produtos	Diamidas de ácido tereftálico e etilenoglicol
	Vantagens	Baixa temperatura reacional; versatilidade de produtos de acordo com a amina aplicada.
	Desvantagens	Sem registros de aplicação em escala industrial; maior foco nos produtos gerados do que nas otimizações reacionais.
	Vias possíveis	Na presença ou ausência de catalisador.
	Tema principal	Foco nas possíveis aplicações dos produtos, como no tratamento de efluentes e no aprimoramento de pavimentações.
	Relevância	Foram encontrados mais resultados para essa tecnologia do que para a amonólise, porém em uma quantidade relativamente baixa se comparada às outras tecnologias.
Pirólise	Produtos	Fase gasosa com H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos curtos (C2 a C5), fase líquida com óleo ou cera e resíduo sólido carbonáceo.
	Vantagens	Maior gama de produtos com alto valor agregado e diferentes aplicações; possibilidade de uso de matéria-prima contaminada.
	Desvantagens	Altas temperaturas, implicando em uma alta demanda energética do processo.
	Vias possíveis	Térmica e catalítica.
	Tema principal	Busca por maior seletividade na reação, seja pela escolha do catalisador ou por ajustes nas condições reacionais, e busca pela redução da demanda energética.
	Relevância	Tecnologia mais explorada em termos de artigos, sendo também relevante na busca de patentes, se mostrando uma tecnologia mais madura e já explorada industrialmente.
Gaseificação	Produtos	Gás de síntese (H <sub>2</sub> e CO), CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>
	Vantagens	Possibilita uso de resíduos plásticos mistos e contaminados; geração de gás de síntese, matéria-prima de diversos produtos, tendo alto valor agregado.
	Desvantagens	Geração de alcatrão, sub-produto que pode causar entupimentos e contaminações.
	Vias possíveis	Gaseificação a ar, a vapor ou co-gaseificação. Via supercrítica possível, porém menos proeminente.
	Tema principal	Maximização do rendimento em gás de síntese, principalmente do H <sub>2</sub> , e redução da geração de alcatrão
	Relevância	Dentre as tecnologias termoquímicas, se mostrou atrás da pirólise em termos de relevância, mas mantendo um destaque frente às tecnologias de solvólise.
Enzimática	Produtos	Ácido tereftálico e etilenoglicol

	Vantagens	Processo em condições mais brandas e possibilidade de uso de resíduos de PET contaminados.
	Desvantagens	Menor eficiência reacional, baixa estabilidade térmica das enzimas e limitações ligadas à cristalinidade do PET.
	Vias possíveis	Utilização de lipases, cutinases, carboxylesterase, PETase e MHETase.
	Tema principal	Busca de enzimas com maior termoestabilidade e eficiência.
	Relevância	Quando associada a termos de reciclagem, não se mostra muito relevante. No entanto, há uma grande quantidade de patentes ligadas à exploração de mutações de enzimas para degradação do PET, sendo um campo de estudo relevante.

Fonte: Elaboração própria.

## 5 Conclusão e considerações finais

O estudo descrito ao longo deste documento foi capaz de identificar as principais tecnologias desenvolvidas atualmente voltadas para a reciclagem do politereftalato de etileno. A partir da análise de *reviews* sobre o tema, 5 tecnologias de reciclagem química foram identificadas: metanólise, glicólise, hidrólise, amonólise e aminólise. Além disso, com a busca sobre reciclagem avançada de PET em bases de dados de artigos e patentes, outras tendências tecnológicas foram apontadas. São elas: reciclagem enzimática, pirólise e gaseificação.

Sendo assim, linhas de estudo foram entendidas e descritas, assim como os resultados numéricos das pesquisas foram analisados. Isso fez com que fosse possível identificar as singularidades de cada tecnologia, incluindo vantagens e desvantagens, tendo sido destacadas na Tabela 9.

Foi possível então observar que, atualmente, glicólise, hidrólise e pirólise são as tecnologias mais exploradas no âmbito da reciclagem do PET, sendo alvo dos estudos mais recentes. No entanto, ainda que para as tecnologias enzimáticas não tenha sido identificada uma relevância em termos de aplicação industrial, estas se mostram um campo bem amplo para inovação, sendo um expoente em patentes relacionadas ao PET.

Em termos de contemporaneidade, com base nos resultados da busca por artigos, cerca de 80% das publicações de pirólise, gaseificação e reciclagem enzimática datam de 2017 a 2023. Enquanto para as tecnologias de solvólise, no mesmo período de tempo, tem-se cerca de 60% das publicações.

Além disso, é importante reforçar algumas recomendações para a continuidade do estudo, permitindo enriquecê-lo e melhor concluí-lo:

- Há uma oportunidade de investigação nos estudos publicados que, aqui, foram classificados como "outros" e não como uma das tecnologias aprofundadas. É possível que, dentro de "outros" haja alguma tendência que, a princípio, não foi observada.
- Assim como foi feito no presente trabalho para os artigos, seria interessante uma análise qualitativa das patentes buscadas. Dessa maneira, haveria uma compreensão mais clara do que está sendo implementado industrialmente e por quem.
- Outro ponto interessante para futuros trabalhos seria uma ampliação da avaliação para englobar outras etapas da cadeia de reciclagem do PET (recuperação do resíduo, *sorting*), avaliando os desafios destas e seus impactos na escolha da tecnologia de reciclagem a ser utilizada.
- Uma outra oportunidade que pode ser mencionada é a aplicação da metodologia de pesquisa para outros polímeros, com destaque para aqueles também aplicados para confecção de embalagens. Sendo assim, seria interessante avaliar os resultados para poliolefinas, ou seja, polipropileno e polietileno, e compará-los com os encontrados para o PET.

Em suma, o presente trabalho concretizou a tendência mundial da busca pela viabilização de tecnologias alternativas para a reciclagem do politereftalato de etileno. O esperado, a partir de agora, é um foco maior na industrialização e na redução dos custos e dos impactos ambientais.

## 6 Referências Bibliográficas

1. NADERI KALALI, Ehsan, et al. A Critical Review of the Current Progress of Plastic Waste Recycling Technology in Structural Materials. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 40, p. 100763, Abr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100763>.
2. Plastic Pollution Is Growing Relentlessly as Waste Management and Recycling Fall Short, Says OECD. *In: OECD*. [Paris, França: OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development 2022]. Disponível em: [www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm](http://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm). Acesso em: 8 Jun. 2023.
3. BENYATHIAR, Patnarin, et al. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-To-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. **POLYMERS**, vol. 14, no. 12, p. 2366, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14122366>.
4. TOLLINI, Flavio, et al. Influence of the Catalytic System on the Methanolysis of Polyethylene Terephthalate at Mild Conditions: A Systematic Investigation. **Chemical Engineering Science**, vol. 260, p. 117875, Out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117875>.
5. MARINE PLASTIC POLLUTION. *In: IUCN*. [Gland, Suíça: IUCN, International Union for Conservation of Nature, 2021]. Disponível em: [www.iucn.org/resources/issues-brief/marine-plastic-pollution](http://www.iucn.org/resources/issues-brief/marine-plastic-pollution). Acesso em: 8 Jun. 2023.
6. CHAN, Kayee, ZINCHENKO, Anatoly. Conversion of Waste Bottle PET to Magnetic Microparticles Adsorbent for Dye-Simulated Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 3, p. 108055, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108055>.
7. PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2022**. Bruxelas, Bélgica: Plastics Europe, 2022.
8. NISTICÒ, Roberto. Polyethylene Terephthalate (PET) in the Packaging Industry. **Polymer Testing**, vol. 90, p. 106707, Out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
9. SCHYNS, Zoé O. G.; SHAVER, Michael P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 42, no. 3, p. 2000415, Set. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
10. PROFNIT – Apresentação. *In: PROFNIT*. [Salvador, Bahia: PROFNIT, Programa de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia Para a Inovação, 2023]. Disponível em: <https://profnit.org.br/>. Acesso em: 20 Jan. 2023.
11. ANTUNES, A. M. S., et al. Métodos de Prospecção Tecnológica, Inteligência Competitiva E Foresight: Principais Conceitos E Técnicas. *In: RIBEIRO, N. M. Coleção PROFNIT: Série Prospecção Tecnológica Vol. II*. Salvador: IFBA e FORTEC, 2018. p. 19–108.
12. About ScienceDirect | Premier Platform for Discovering Peer-Reviewed Scientific, Technical and Medical Information | Elsevier. *In: Elsevier*. [Amsterdã, Países Baixos: Elsevier, 2023]. Disponível em: [www.elsevier.com/solutions/sciencedirect#:~:text=With%20high%2Dquality%20journals%2C%20books](http://www.elsevier.com/solutions/sciencedirect#:~:text=With%20high%2Dquality%20journals%2C%20books). Acesso em: 20 Jan. 2023.
13. Espacenet | WIPO Inspire. *In: WIPO*. [Genebra, Suíça: WIPO, World Intellectual Property Organization, 2023]. Disponível em: <https://inspire.wipo.int/espacenet>. Acesso em: 20 Jan. 2023.

14. GREENE, Joseph P. Engineering Plastics. *In: GREENE, Joseph P. Automotive Plastics and Composites*. Nova Iorque: William Andrew, 2021. p. 107–125.
15. WYPYCH, George. **Handbook of Polymers**. Toronto, Canadá: Chemtec Pub, 2012.
16. SON, Seon Gyu, et al. Exfoliated Manganese Oxide Nanosheets as Highly Active Catalysts for Glycolysis of Polyethylene Terephthalate. **FlatChem**, vol. 36, p. 100430, Set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100430>.
17. XIN, Jiayu, et al. Progress in the Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate. **Journal of Environmental Management**, vol. 296, p. 113267, Jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113267>.
18. OLAM, Mikail. PET: Production, Properties and Applications. *In: WYTHERS, M. C. Advances in Materials Science Research*. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2021. p. 131–162.
19. Mordor Intelligence. **POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) RESIN MARKET SIZE & SHARE ANALYSIS - GROWTH TRENDS & FORECASTS (2023 - 2028)**. 2023.
20. GUO, Shi-Lun, et al. Solid-State Nuclear Track Detectors. *In: L'ANNUNZIATA, M. F. Handbook of Radioactivity Analysis*. Cambridge: Academic Press, 2020, p. 307–407.
21. DEMİREL, Bilal, et al. Crystallization Behavior of PET Materials. **Journal of Balıkesir University Institute of Science and Technology**, vol. 13, no. 1, p. 26–35, Jun. 2011.
22. RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo Da Cristalização a Frio Do Poli (Tereftalato de Etileno) (PET) Para Produção de Embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais E Processos**, vol. 3.2, p. 01–09, Ago. 2008.
23. CHANG, Shuya, et al. Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 28, no. 10, p. 3289–3300, Out. 1983. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1983.070281023>.
24. PEROTTI, L. E. N. **Desenvolvimento de um Sistema Bobinador de Monofilamentos para Extrusora**. Curitiba, 2019. 80 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
25. FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Polyethylene Terephthalate (PET) Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, by Type (Virgin and Recycled), Application (Rigid Packaging, Film, Sheets & Straps, and Others), and Regional Forecast, 2023-2030**. Abr. 2023.
26. PET | Indorama Ventures. *In: INDORAMA VENTURES*. Disponível em: [www.indoramaventures.com/en/our-products/pet](http://www.indoramaventures.com/en/our-products/pet). Acesso em: 6 Mai. 2023.
27. COMEX STAT - SISCOMEX. **COMEX STAT**, 2023. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acesso em: 6 Mai. 2023.
28. SARDA, Parikshit, et al. Sustainability Performance of Polyethylene Terephthalate, Clarifying Challenges and Opportunities. **Journal of Polymer Science**, vol. 60, no. 1, p. 7–31, Nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.20210495>.
29. BHANDERI, Khodidas K., et al. Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET or PETE) Plastics – an Alternative to Obtain Value Added Products: A Review. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 100, no. 1, p. 100843, Dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100843>.
30. KHAN, Ajmir, et al. Efficient Chemical Recycling of Waste Polyethylene Terephthalate. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 187, p. 106639, Set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106639>.

31. BÄCKSTRÖM, Eva, et al. Ultrafast Microwave Assisted Recycling of PET to a Family of Functional Precursors and Materials. **European Polymer Journal**, vol. 151, p. 110441, Abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110441>.
32. ZHANG, Fan, et al. Current Technologies for Plastic Waste Treatment: A Review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 282, p. 124523, Fev. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124523>.
33. JIANG, Jie, et al. From Plastic Waste to Wealth Using Chemical Recycling: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 1, p. 106867, Fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106867>.
34. KWON, Gihoon, et al. A Review of Plastic Pollution and Their Treatment Technology: A Circular Economy Platform by Thermochemical Pathway. **Chemical Engineering Journal**, vol. 464, p. 142771–142771, Mai. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142771>.
35. HUANG, Jijiang, et al. Chemical Recycling of Plastic Waste for Sustainable Material Management: A Prospective Review on Catalysts and Processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 154, p. 111866, Fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111866>.
36. GAO, Rui, et al. Recent Advances in the Discovery, Characterization, and Engineering of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Hydrolases. **Enzyme and Microbial Technology**, vol. 150, p. 109868, Jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2021.109868>.
37. JIANG, Zhiqiang, et al. Poly(Ionic Liquid)S as Efficient and Recyclable Catalysts for Methanolysis of PET. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 199, p. 109905, Mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109905>.
38. TANG, Shixiong, et al. MgO/NaY as Modified Mesoporous Catalyst for Methanolysis of Polyethylene Terephthalate Wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 4, p. 107927, Mai. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107927>.
39. IMRAN, Muhammad, et al. Manganese-, Cobalt-, and Zinc-Based Mixed-Oxide Spinels as Novel Catalysts for the Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) via Glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 98, no. 4, p. 904–915, Abr. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007>.
40. CHEN, Wenyan, et al. Efficient Glycolysis of Recycling Poly(Ethylene Terephthalate) via Combination of Organocatalyst and Metal Salt. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 206, p. 110168, Out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110168>.
41. ZHENG, Weizhong, et al. Molecular-Level Swelling Behaviors of Poly (Ethylene Terephthalate) Glycolysis Using Ionic Liquids as Catalyst.” **Chemical Engineering Science**, vol. 267, p. 118329, Nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118329>.
42. NGUYET THI HO, Linh, et al. Enhanced Catalytic Glycolysis Conditions for Chemical Recycling of Glycol-Modified Poly(Ethylene Terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 155, p. 15–21, Jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.003>.
43. ANGGO KRISBIANTORO, Philip, et al. Catalytic Glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) by Solvent-Free Mechanochemically Synthesized MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu and Zn) Spinel. **Chemical Engineering Journal**, vol. 450, p. 137926, 6 Jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137926>.

44. LI, Yanyan, et al. Zinc-Doped Ferrite Nanoparticles as Magnetic Recyclable Catalysts for Scale-up Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes. **Advanced Powder Technology**, vol. 33, no. 3, p. 103444, Feb. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103444>.
45. NAJAFI-SHOA, Saeid, et al. Cobalt-Based Ionic Liquid Grafted on Graphene as a Heterogeneous Catalyst for Poly (Ethylene Terephthalate) Glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 192, p. 109691, Ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109691>.
46. JIN, Se Bin, et al. Synthesis of Two-Dimensional Holey MnO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Nanosheets with High Catalytic Performance for the Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate). **Materials Today Communications**, vol. 26, p. 101857, Jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101857>.
47. LI, Yanyan, et al. Synchronous Degradation and Decolorization of Colored Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics for the Synthesis of High Purity Terephthalic Acid. **Journal of Cleaner Production**, vol. 366, p. 132985, Set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132985>.
48. ČOLNIK, Maja, et al. Sub- and Supercritical Water for Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate Waste. **Chemical Engineering Science**, vol. 233, p. 116389, Abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>.
49. WANG, Yuqi, et al. Zinc-Catalyzed Ester Bond Cleavage: Chemical Degradation of Polyethylene Terephthalate. **Journal of Cleaner Production**, vol. 208, p. 1469–1475, Jan. 2019,. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.117>.
50. HAN, Mei, et al. Photocatalytic Upcycling of Poly(Ethylene Terephthalate) Plastic to High-Value Chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 316, p. 121662, Nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121662>.
51. AZEEM, Muhammad, et al. Ultrafast 99% Polyethylene Terephthalate Depolymerization into Value Added Monomers Using Sequential Glycolysis-Hydrolysis under Microwave Irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 15, no. 7, p. 103903, Abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103903>.
52. ABEDSOLTAN, Hossein, et al. Poly (4-Styrenesulfonic Acid): A Recoverable and Reusable Catalyst for Acid Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate. **Polymer**, vol. 222, p. 123620, Abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123620>.
53. SHOJAEI, Behrouz, et al. Chemical Recycling of PET: A Stepping-Stone toward Sustainability. **Polymers for Advanced Technologies**, vol. 31, no. 12, p. 2912–2938, Ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5023>.
54. KULSHRESHTHA, Arpita, et al. Poly(Ethylene Terephthalate) Waste Recycling and Uses for Enhancement of Bioremediation of Arsenic in Groundwater. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 98, no. 9, p. 100124, Dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100124>.
55. CHAN, Kayee, ZINCHENKO, Anatoly. Conversion of Waste Bottles' PET to a Hydrogel Adsorbent via PET Aminolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, no. 5, p. 106129, Jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106129>.
56. CHAN, Kayee, ZINCHENKO, Anatoly. Aminolysis-Assisted Hydrothermal Conversion of Waste PET Plastic to N-Doped Carbon Dots with Markedly Enhanced Fluorescence. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 3, p. 107749, Abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107749>.
57. LENG, Zhen, et al. Production of a Sustainable Paving Material through Chemical Recycling of Waste PET into Crumb Rubber Modified Asphalt. **Journal of Cleaner**



- Production**, vol. 180, p. 682–688, Abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.171>.
58. PADHAN, R. K.; ANURAG, A, G. Preparation and Evaluation of Waste PET Derived Polyurethane Polymer Modified Bitumen through in Situ Polymerization Reaction. **Construction and Building Materials**, vol. 158, p. 337–345, Jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.147>.
59. LENG, Zhen, et al. Value-Added Application of Waste PET Based Additives in Bituminous Mixtures Containing High Percentage of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP). **Journal of Cleaner Production**, vol. 196, p. 615–625, Set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.119>.
60. DIAZ-SILVARREY, Laura S, et al. Benzoic Acid Recovery via Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Catalytic Pyrolysis Using Sulphated Zirconia Catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 134, p. 621–631, Set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.014>.
61. STRAKA, Pavel, et al. Slow Pyrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate Yielding Paraldehyde, Ethylene Glycol, Benzoic Acid and Clean Fuel. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 198, p. 109900, Abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109900>.
62. XU, Lujiang, et al. Catalytic Fast Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate Plastic for the Selective Production of Terephthalonitrile under Ammonia Atmosphere. **Waste Management**, vol. 92, p. 97–106, Jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.011>
63. KAMINSKY, Walter. Chemical Recycling of Plastics by Fluidized Bed Pyrolysis. **Fuel Communications**, vol. 8, p. 100023, Set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2021.100023>.
64. ZHAO, Zhenyu, et al. Process Intensification on Co-Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate Wastes and Biomass via Microwave Energy: Synergetic Effect and Roles of Microwave Susceptor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 158, p. 105239, Set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105239>.
65. MARTÍNEZ-NARRO, Gerardo, et al. Chemical Recycling of Mixed Plastic Waste via Catalytic Pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 5, p. 108494, Ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108494>.
66. LIU, Yifan, et al. Microwave Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Bottle Sheets for Energy Recovery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 161 p. 105414, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105414>.
67. CHOI, Min-Jun, et al. Air Gasification of Polyethylene Terephthalate Using a Two-Stage Gasifier with Active Carbon for the Production of H<sub>2</sub> and CO. **Energy**, vol. 223, p. 120122, Mai. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120122>.
68. DOGU, Onur, et al. The Chemistry of Chemical Recycling of Solid Plastic Waste via Pyrolysis and Gasification: State-of-The-Art, Challenges, and Future Directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 84, p. 100901, Mai. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100901>.
69. ZALLAYA, Sara, et al. Steam Gasification Modeling of Polyethylene (PE) and Polyethylene Terephthalate (PET) Wastes: A Case Study. **Chemical Engineering Science**, vol. 267, p. 118340–118340, Nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118340>.
70. LI, Shouzhuang, et al. Polyethylene Terephthalate (PET) Recycling via Steam Gasification – the Effect of Operating Conditions on Gas and Tar Composition. **Waste**

- Management**, vol. 130, p. 117–126, Jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.05.023>.
71. GUAN, Meixin, et al. Experimental Study on the Gasification Characteristics of Polyethylene Terephthalate (PET) Microplastics in Supercritical H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> Environment. **Journal of Cleaner Production**, vol. 385, p. 135661, Jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135661>.
  72. MOJAVER, Mehran, et al. Comparative Study on Air Gasification of Plastic Waste and Conventional Biomass Based on Coupling of AHP/TOPSIS Multi-Criteria Decision Analysis. **Chemosphere**, vol. 286, p. 131867, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131867>.
  73. HAN, Si Woo, et al. Gasification Characteristics of Waste Plastics (SRF) in a Bubbling Fluidized Bed: Effects of Temperature and Equivalence Ratio. **Energy**, vol. 238, p. 121944, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121944>.
  74. ABEDIN, Ashraf, et al. Microwave-Assisted Co-Gasification of Mixed Plastics and Corn Stover: A Synergistic Approach to Produce Clean Hydrogen. **Energy Conversion and Management**, vol. 280, p. 116774, Mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116774>.
  75. SINGH, Avantika, et al. Techno-Economic, Life-Cycle, and Socioeconomic Impact Analysis of Enzymatic Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate). **Joule**, vol. 5, no. 9, p. 2479–2503, Set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.06.015>.
  76. ZHENG, Mingna, et al. Enantioselectivity and Origin of Enhanced Efficiency in Polyethylene Terephthalate Hydrolases Catalyzed Depolymerization. **JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS**, vol. 452, p. 131295, Jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131295>.
  77. GRAHAM, Rosie, et al. The Role of Binding Modules in Enzymatic Poly(Ethylene Terephthalate) Hydrolysis at High-Solids Loadings. **Chem Catalysis**, vol. 2, no. 10, p. 2644–2657, Out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2022.07.018>.
  78. CHEN, Zhuozhi, et al. Efficient Biodegradation of Highly Crystallized Polyethylene Terephthalate through Cell Surface Display of Bacterial PETase. **Science of the Total Environment**, vol. 709, p. 136138, Dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136138>.
  79. YIN, Qingdian, et al. Enhancement of the Polyethylene Terephthalate and Mono-(2-Hydroxyethyl) Terephthalate Degradation Activity of Ideonella Sakaiensis PETase by an Electrostatic Interaction-Based Strategy. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, vol. 364, p. 128026, Set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128026>.
  80. LI, Zixuan, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles-Mediated Solar-Driven Enzymatic PET Degradation with PET Hydrolase. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 180, p. 108344, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108344>.
  81. Espacenet - Família de Patentes. *In*: Elsevier. [Amsterdã, Países Baixos: Elsevier, 2023]. Disponível em: [https://lp.espacenet.com/help?topic=patentfamily&locale=pt\\_LP&method=handleHelpTopic](https://lp.espacenet.com/help?topic=patentfamily&locale=pt_LP&method=handleHelpTopic). Acesso em: 16 Mai. 2023.
  82. PACHECO, T. F.; MENDES, T. D. **Guia Prático Para Caracterização de Enzimas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2021.
  83. MACÊDO, Thaize. **Quem é O Titular Do Pedido de Patente Ou Registro?** NIT – UFT. Disponível em: <https://ww2.uft.edu.br/index.php/nit/mais-2/perguntas-frequentes/22556-quem-e-o-titular-do-pedido-de-patente-ou-registro>. Acesso em: 8 Jun. 2023.

84. Ministério Do Desenvolvimento, Indústria, Comércio E Serviços. Circular n. 80 de 25 de novembro de 2021. **Diário Oficial da União**. Disponível em: [www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/aceso-a-informacao/legislacao/circulares-secex/2021/circular-secex-80\\_2021.pdf/view](http://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/aceso-a-informacao/legislacao/circulares-secex/2021/circular-secex-80_2021.pdf/view). Acesso em 20 Jul. 2023.
85. ROMÃO, Wanderson, et al. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre Os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação E Sua Reciclagem. **Polímeros**, vol. 19, no. 2, Jun. 2009, pp. 121–132. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0104-14282009000200009>. Acesso em 20 jul. 2023.
86. SONG, Xiuyan, et al. Methanolysis of Polycarbonate into Valuable Product Bisphenol a Using Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents as Highly Active Catalysts. **Chemical Engineering Journal**, vol. 388, Maio 2020, p. 124324, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124324>. Acesso em 20 Jul. 2023.
87. ESQUER, Raúl Figueroa et al. Metal-Catalysed Poly(Ethylene) Terephthalate and Polyurethane Degradations by Glycolysis. **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 902, Dez. 2019, pp. 120972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120972>. Acesso em 11 fev. 2023.