

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

RECICLAGEM QUÍMICA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-CONSUMO VIA GLICÓLISE UTILIZANDO CATALISADORES PROVENIENTES DE PRECURSOR TIPO HIDROTALCITA A BASE DE Co(II)/Fe(III)

AUTORES:

Ana P. Arcanjo^a, Hezrom S. Nascimento^a, Celmy M.B.M. Barbosa^a, Roger Frety^a, Jose G.A. Pacheco^{a,*}

INSTITUIÇÃO:

^a Laboratory of Refining and Cleaner Technology (LabRefino-Lateclim)/Department of Chemical Engineering, Institute for Petroleum and Energy Research (i-LITPEG), Federal University of Pernambuco, Recife 50740-550, PE, Brazil; *E-mail: jose.pacheco@ufpe.br

RECICLAGEM QUÍMICA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-CONSUMO VIA GLICÓLISE UTILIZANDO CATALISADORES PROVENIENTES DE PRECURSOR TIPO HIDROTALCITA À BASE DE Co(II)/Fe(III)

Resumo

A glicólise do PET representa uma reciclagem química como alternativa à reciclagem mecânica convencional. O monômero bis-2-hidroxi-tereftalato de etileno (BHET) obtido desta reação possibilita a fabricação de um PET mais puro, a redução do uso de recursos fósseis, ou uma matéria-prima para a produção de novos polímeros de valor agregado. Essa despolimerização é favorecida em presença de catalisadores, em especial aqueles à base de Al(III) e Fe(III). Neste trabalho, materiais de Co, Al e Fe sintetizados por meio da coprecipitação à alta supersaturação (a.s.) e baixa supersaturação (b.s.) foram estudados e comparados, quanto à sua eficiência na conversão de PET. Os resultados das sínteses mostram que a fase hidrotalcita foi predominante entre as estruturas dos materiais precursores obtidos, as quais apresentaram maior cristalinidade quando sintetizadas com controle de pH (b.s.). Por sua vez, os precursores calcinados a 400°C, mostram linhas de difração similares aos padrões de espinélio de Co_3O_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{3,962}$. A análise textural revelou a obtenção de materiais com distribuição de tamanho de poros bastante diversificada incluindo as faixas meso e microporosa. Materiais calcinados de CoAl e CoFe foram ativos na despolimerização de PET com produção de monômero BHET como produto principal, confirmado por medidas de ressonância magnética nuclear de ^1H . A substituição do cátion Al(III) pelo Fe(III) resultou em um aumento expressivo da velocidade da reação. A glicólise em presença de óxido de CoFe sintetizados com controle de pH alcançou conversões de PET de 94 a 97% e uma seletividade de 97.6 em BHET.

Palavras-chave: Despolimerização, glicólise, PET, BHET, catalisadores

Abstract

PET glycolysis represents chemical recycling as an alternative to conventional mechanical recycling. The bis-2-hydroxy-ethylene terephthalate (BHET) monomer obtained from this probability allows obtaining a purer PET, reducing the use of fossil resources, or a raw material for the production of new value-added polymers. PET depolymerization is favored in the presence of catalysts, especially those based on Al(III) and Fe(III). In this work, Co, Al and Fe materials synthesized by co-precipitation at high supersaturation (a.s.) and low supersaturation (b.s.) were trained and compared, regarding their efficiency in PET conversion. The statistical results show that the hydrotalcite phase was predominant among the structures of the precursor materials found, which showed greater crystallinity when synthesized with pH control (b.s.). In turn, the precursors calcined at 400°C show diffraction lines similar to the diffraction patterns of Co_3O_4 and $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.962}$ spinels. A textural analysis revealed the delivery of materials with widely varying pore size distributions, including the meso and microporous ranges. Calcined CoAl and CoFe materials were active in PET depolymerization with monomer production as the main product, confirmed by ^1H magnetic resonance measurements. The replacement of the Al(III) cation by Fe(III) resulted in a significant increase in the rate of occurrence of glycolysis in the presence of CoFe synthesized with pH control, reaching 94 to 97% of PET conversion and a selectivity of 97.6% in BHET.

Keywords: Depolymerization, glycolysis, PET, BHET, catalysts

Introdução

A variada aplicação do poli (tereftalato de etileno) – PET, em especial em embalagens de uso único, gera uma grande quantidade de resíduos que precisam ser reciclados. A reciclagem mecânica apresenta limitação de ciclos e requer PET puro. A reciclagem química de PET misturado ou de fibras de poliéster representa uma alternativa, como no caso da glicólise com etilenoglicol (ENACHE, GRECU, SAMOILA, 2024). No entanto, a glicólise sem catalisador a reação ocorre de forma lenta e com favorecimento da produção de oligômero em detrimento ao monômero (AL-SABAGH et al. 2016a). A literatura reporta a obtenção de altas conversões de PET em presença de nanopartículas de cobalto (VEREGUE et al. 2018), Mg-Al-O@Fe₃O₄ (GUO et al. 2021), Fe₃O₄-carbon-nanotubes (AL-SABAGH et al. 2016b), óxidos de CoMn₂O₄ e ZnCo₂O₄ (IMRAN et al. 2013) e óxidos de cobalto e zinco recuperados de baterias elétricas (FUENTES et al. 2020). Estes resultados mostram que o Co e Fe são ativos para a glicólise de PET. O presente trabalho visa comparar a eficiência da aplicação de catalisadores óxidos mistos de CoAl e CoFe obtidos por dois tipos de síntese por meio da coprecipitação, para aplicação na despolimerização de PET via glicólise.

Metodologia

Síntese dos catalisadores

A fim de comparar os efeitos do tipo de síntese na estrutura e performance dos catalisadores obtidos, dois métodos foram usados para a obtenção dos materiais: o da coprecipitação à alta supersaturação (a.s.), sem controle do pH, e o da baixa supersaturação (b.s.) com pH fixo igual a 10 durante a síntese. A estequiometria definida para os reagentes seguiu a formulação $M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2(A^n)_x.mH_2O$, para a qual $M(II) = Co$, $M(III) = Al^{3+}$ ou Fe^{3+} , e $x = 0,2$ corresponde à razão molar $[M(III)]/[M(II)+M(III)]$ nos materiais. Estes métodos foram utilizados anteriormente (ARCANJO et al. 2023), indicando diferenças significativas na atividade e estabilidade do catalisador. Os reagentes utilizados Co(NO₃)₃.6H₂O (99%, VETEC), Fe(NO₃)₃.9H₂O (>98%, VETEC), Al(NO₃)₃.9H₂O (>98%, VETEC), NaOH (95,0%, VETEC) e Na₂CO₃ (99,5%, ACROSORGANICS), foram secos previamente em um dessecador. A síntese do CoAl (b.s.) foi iniciada a partir do preparo de 150 mL da solução I contendo os nitratos de $Co^{2+} \sim 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$ e $Al^{3+} \sim 0,068 \text{ mol.L}^{-1}$; e 150 mL da solução II contendo NaOH $\sim 0,69 \text{ mol.L}^{-1}$ e Na₂CO₃ $\sim 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$, para favorecer a obtenção da estrutura de hidróxidos duplos lamelares desejada. Ambos os reagentes da solução II foram adicionados com excesso de 10% da quantidade estequiométrica destes agentes precipitante e fonte do ânion de compensação, respectivamente. A síntese ocorreu de forma que as duas soluções foram adicionadas a uma vazão de $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ a 400 mL da água deionizada, contida em um balão de 1L, aquecido em banho de óleo a 50 °C, agitado a 800 rpm, de forma que o pH 10 fosse mantido constante. Ao final do gotejamento, o precipitado obtido foi envelhecido por 3h a 50 °C, seguido de 18h a 27 °C. A recuperação destes sólidos foi feita a partir da filtração à vácuo e lavagem com água fervida, até pH neutro, para a remoção de Na⁺ e NO₃⁻. Estes materiais foram secos em estufa à 70 °C por 24 h, e calcinados a 400 °C por 3h. Adicionalmente, os sólidos foram macerados e peneirados a uma granulometria entre 88 and 125µm. Estes materiais são identificados como CoAl(b.s.)_{0,2}C. Os materiais de CoFe(b.s.)_{0,2} foram obtidos similarmente a partir da substituição do nitrato de Al por nitrato de $Fe^{3+} \sim 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$, e os materiais de CoFe(b.s.)_{0,3} e CoFe(b.s.)_{0,4} foram obtidos de modo similar com adequação da estequiometria das soluções. A síntese da coprecipitação à alta supersaturação dos materiais de CoAl(a.s.) ocorreu a partir do preparo de 250 mL da solução I contendo os nitratos de $Co^{2+} \sim 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ e $Al^{3+} \sim 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$; e 250 mL da solução II preparada com NaOH $\sim 0,41 \text{ mol.L}^{-1}$ e (Na₂CO₃ $\sim 0,0223 \text{ mol.L}^{-1}$), a solução II foi preparada com 10% de excesso analogamente, à síntese anterior. A solução I foi gotejada rapidamente (~ 10 minutos, sem o controle do pH) em um balão de fundo redondo de 1L, contendo a solução II a 50°C, sob 800 rpm de agitação magnética. O procedimento pós gotejamento foi o mesmo empregado na síntese à baixa supersaturação. O material calcinado foi denominado CoAl(a.s.)_{0,2}C. Similarmente, o CoFe(a.s.)_{0,2} foi sintetizado através da substituição do nitrato de Al^{3+} por Fe^{3+} ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$). O procedimento ao final do gotejamento foi análogo ao utilizado na síntese da coprecipitação à baixa supersaturação.

Glicólise de PET

As reações de glicólise foram realizadas com razão mássica de catalisador Cat:PET= 0.5% e etileno glicol (EG) numa razão mássica EG:PET = 5:1. Os testes foram realizados em um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um condensador para refluxo do EG, aquecido por uma manta aquecedora e sob agitação magnética de 800 rpm, a 200°C por 60 minutos e 1 atm. Ao final da reação, foram recuperados o PET não reagido juntamente com o catalisador; os oligômeros, que foram precipitados com 100mL de água fervente; e monômeros recuperados após resfriamento por 24h, respectivamente através de filtrações à vácuo. Estas frações sólidas recuperadas foram secas a 70 °C por 24h. Os parâmetros para estas despolimerizações foram estabelecidos de acordo com trabalho anterior (ARCANJO et al. 2023). A conversão de PET $[(m_{PET,i} - m_{PET,f}) * 100 / m_{PET,i}]$; o rendimento de BHET $[(m_{BHET}/254) * 100 / (m_{PET}/192)]$, e a seletividade de oligômeros $[(m_{oli} / (m_{oli} + m_{mon})) * 100]$ e monômeros $[(m_{mon} / (m_{oli} + m_{mon})) * 100]$, para os quais $m_{PET,i}$ é a massa inicial de PET, $m_{PET,f}$ é a massa final de PET, m_{oli} é a massa de oligômeros recuperada, m_{BHET} ou m_{mon} correspondem à massa de monômeros recuperada, 254 g.mol⁻¹ é a massa molar do BHET (C₁₂H₁₄O₆) e 192 g.mol⁻¹ é a massa molar média da unidade repetição do PET (C₁₀H₈O₄) foram utilizadas para o estabelecimento do melhor material testado.

Caracterização dos catalisadores e produtos da glicólise do PET

A estrutura dos catalisadores foi obtida por Raios-X (DRX) usando um equipamento Shimadzu XRD-6000 X-ray com radiação Cu-K ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operado a 30 kV and 30 mA, passo de 0,02°, velocidade de scan de 2°.min⁻¹, e varredura de 5° a 70°. Análises de adsorção/dessorção de N₂ pelo método BET foram realizadas em um equipamento Micrometrics volumetric apparatus model ASAP 2420, a -196 °C, para determinar a área específica (A_{BET}) e a porosidade. Os produtos finais da glicólise foram analisados por calorimetria diferencial por varredura (DSC) realizada em um equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, com 5 a 10 mg de amostras dos produtos finais com aquecimento de 25 to 350°C, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob 20 mL.min⁻¹ de ar sintético. A pureza e massa molar das amostras foram avaliadas por ressonância magnética nuclear de ¹H (NMR de ¹H), em um equipamento 300 MHz Agilent VNMR300, a 27°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais sintetizados

A Figura 1 mostra os difratogramas dos materiais sintetizados de Co, Al e Fe. Com exceção do CoFe a.s., que apresenta características de um material amorfo, os materiais apresentaram estrutura similar ao padrão de difração da hidrotalcita (Mg-Al ICSD 107629), com ânion carbonato na região interlamelar cujo empilhamento das lamelas corresponde a um sistema romboédrico (3R), pertencente ao grupo espacial R3m (CREPALDI & VALIM et al., 1998). A principal similaridade é observada nos picos de difração aproximadamente nos planos 003 e 006. A Tabela 1 mostra os valores calculados das distâncias basais (d_{003}) e o parâmetro de cela c ($3 * d_{003}$) dos catalisadores (catal.), em relação aos mesmos parâmetros da hidrotalcita $d_{003}=7,6 \text{ nm}$ e $c = 22, 51 \text{ nm}$.

Tabela 1 - Valores calculados das distâncias basais (d) e o parâmetro de cela c , para o plano 003 dos difratogramas dos materiais de CoAl e CoFe.

Catal.	CoAl		CoFe			
	(a.s.)0,2C	(b.s.)0,2C	(a.s.)0,2C	(b.s.)0,2C	(b.s.)0,3C	(b.s.)0,4C
$2\theta_{(003)}(^{\circ})$	11,29	11,29	11,06	11,68	11,87	11,68
$d_{(003)}(\text{\AA})$	7,84	7,84	8	7,58	7,46	7,58
$c(\text{\AA})$	23,52	23,52	24	22,74	22,38	22,74

As análises apontam uma tendência ao aumento da cristalinidade com a síntese da coprecipitação à baixa supersaturação, e com o aumento da fração molar Fe/(Fe+Co) ($x=0,2$, $x=0,3$ e $x=0,4$). Esta tendência foi também observada por Ryl'tsova et al. (2014), em seu trabalho com síntese de CoFe com variadas concentrações de Fe. O tratamento térmico destes precursores levou à formação de materiais que possuem predominante similaridade aos padrões cristalográficos do espinélio de cobalto Co_3O_4 (ICSD 9362). Adicionalmente, os materiais de CoFe também apresentam similaridade com o padrão de difração do $\text{Co}_{2,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{3,962}$ (ICSD 12807).

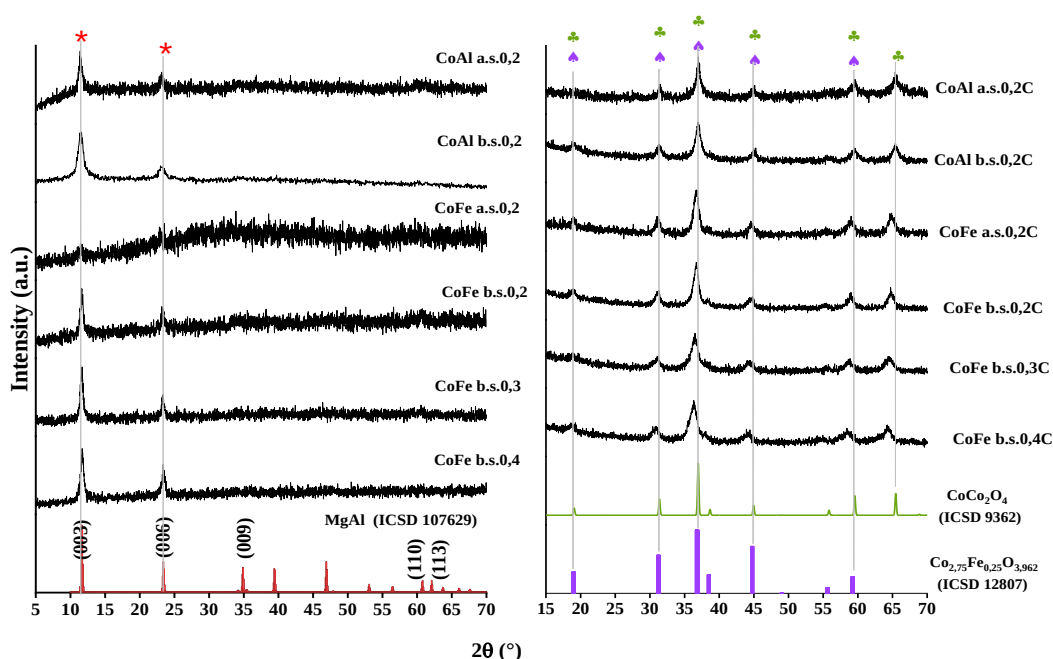


Figura 1 – DRX das amostras de CoAl e CoFe sintetizadas e tratadas termicamente, em comparação a padrões de difração.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , e a distribuição de poros dos materiais sintetizados. Todos os materiais sintetizados apresentam características mesoporosas, dos quais os materiais de CoAl, CoFe a.s.0,2 e CoFe b.s.0,3 apresentam estrutura composta por poros abertos ou parcialmente bloqueados (histerese tipo H5). Entretanto, CoFe b.s.0,2 e CoFe b.s.0,4 apresentam uma maior distribuição de tamanho de poros (incluindo microporos) característico da histerese tipo H2(b) (THOMMES et al. 2015). A Tabela 2 mostra que os materiais de CoAl possuem as maiores áreas superficiais (A_{BET}), e que o CoFe (b.s.)0,2 apresenta o maior diâmetro ($D_{\text{poros-BJH}}$) de $6,1 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros ($V_{\text{poros-BJH}}$) de 24,2 nm, dentre todos os materiais. Quando comparadas as características texturais em relação ao tipo de síntese, foi possível observar que os materiais produzidos com controle de pH (b.s.) apresentam as maiores áreas superficiais.

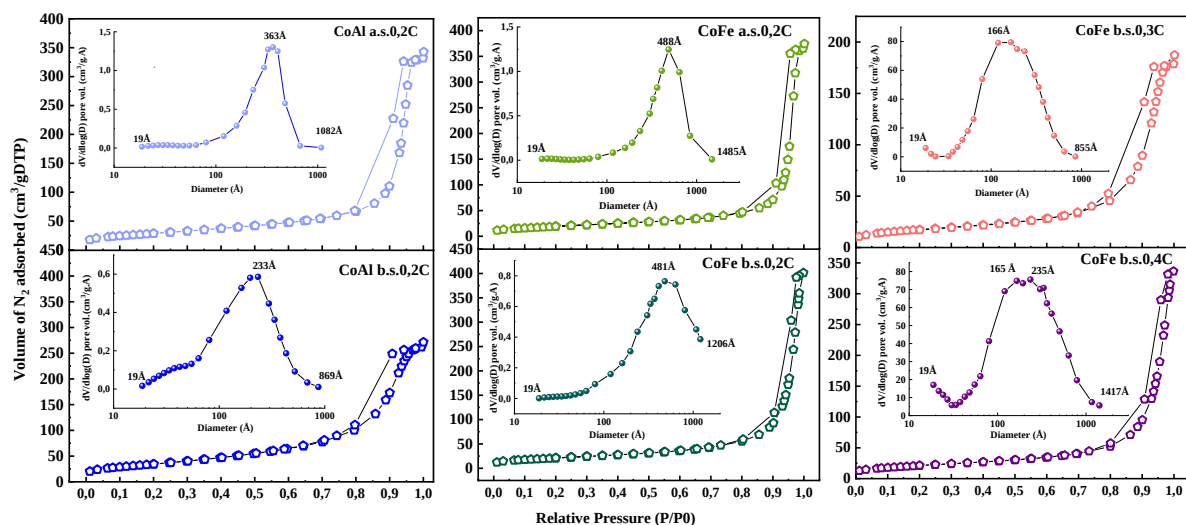


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais de CoAl e CoFe.

Tabela 2 – Valores de área específica, volume e diâmetro dos poros dos materiais de CoAl e CoFe.

Catalisador	CoAl		CoFe			
	(a.s.)0,2C	(b.s.)0,2C	(a.s.)0,2C	(b.s.)0,2C	(b.s.)0,3C	(b.s.)0,4C
A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	103	125	69	76	71	76
V _{poros-BJH} (10 ⁻⁷ m ³ .g ⁻¹)	5,1	4	5,6	6,1	5,7	5,1
D _{poros-BJH} (nm)	14,9	10,5	22,8	24,2	12,8	20,6

A_{BET} área superficial calculado pelo método BET; volume de poros e diâmetro dos poros calculados pelo método BJH (V_{poros-BJH} e D_{poros-BJH}, respectivamente).

Glicólise de PET

A Figura 3 mostra os resultados da conversão de PET (quanto da massa inicial foi convertida a produtos), do rendimento em BHET (quanto da massa inicial foi convertida a BHET), e a seletividade em relação aos produtos (oligômeros e monômeros) obtidos com os catalisadores de CoAl 0,2 e CoFe 0,2. Como esperado, todos os catalisadores melhoraram a eficiência da glicólise do PET com maior obtenção de monômero BHET, em relação à reação não catalisada, que é lenta e favorece a produção de oligômeros. Adicionalmente, foi possível estabelecer uma maior conversão de PET em presença dos materiais sintetizados a b.s. em relação aos materiais a.s., com maior conversão em presença do CoFe (b.s.)0,2C. No entanto, a maior seletividade de BHET foi obtida em presença dos materiais sintetizados à alta supersaturação. A cinética da glicólise realizada em presença do CoFe(b.s.)0,2 (Figura 3b) mostra que houve uma aceleração na reação a partir dos 30 minutos, que pode indicar uma limitação da cinética devido a efeitos de transferência de massa anterior a este tempo de reação. De acordo com López-Fonseca *et al.* (2011), a clivagem de PET a oligômeros e dímeros acontece rapidamente, portanto a formação de BHET monômero é a etapa determinante do processo. Provavelmente devido à sua estrutura com mesoporos largos, o CoFe(b.s.)0,2 destacou-se em relação aos demais, com uma conversão de PET de ~97%.

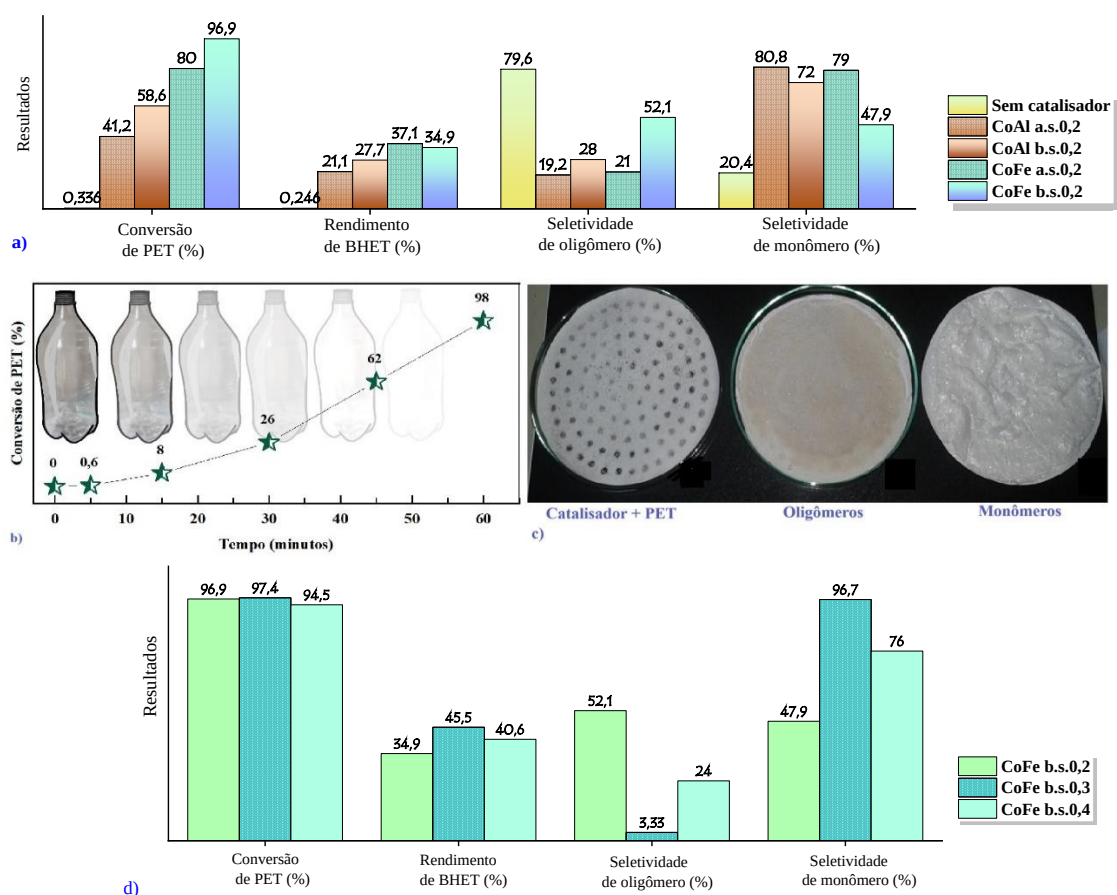


Figura 3 – Resultados da despolimerização: a) conversão de PET em BHET, rendimento molar em BHET oligômero e seletividade em produtos; b) cinética da glicólise em presença de CoFe(b.s.)_{0,2}C; c) materiais recuperados após a glicólise de PET: catalisador, oligômeros e monômeros; d) comparação das glicólises em presença de CoFe(b.s.)_{0,2}C com diferentes frações molares (0,2; 0,3 e 0,4).

A Figura 3c mostra os produtos da glicólise obtidos com o CoFe(b.s.)_{0,2} após 60 minutos. Um estudo adicional quanto à influência da concentração de Fe foi realizada, e os resultados mostrados na Figura 3d atestam a eficiência do catalisador CoFe(b.s.), com conversões acima de 94% nas três frações molares testadas (0,2; 0,3 e 0,4), dentre as quais o CoFe(b.s.)_{0,3} rendeu mais BHET. As análises de DSC dos produtos de glicólise, mostradas na Figura 4a, confirmam que o ponto de fusão do BHET foi obtido para o produto final da glicólise, com todos os materiais de CoAl 0,2C e CoFe 0,2C. Este valor de 110°C é nitidamente diferente do valor 245°C, ponto de fusão do PET pós-consumo. De acordo com a literatura (VEREGUE et al. 2018), o ponto de fusão de 110°C comprova a obtenção de BHET. Adicionalmente, a comprovação da obtenção de monômeros BHET foi feita a partir das análises de RMN de ¹H dos monômeros obtidos com os materiais de CoAl 0,2C e CoFe 0,2C. A Tabela 4 mostra os valores estimados das massas molares médias (MM_m), e são comparáveis à massa molar do BHET (254 g.mol⁻¹).

A Figura 4b mostra os espectros de RMN de ¹H do monômero obtido com o catalisador CoFe(b.s.)_{0,2} em comparação aos prótons observados na molécula de BHET. Foi possível observar as similaridades com o pico pronunciado em 8,1 ppm, que estão associados prótons dos anéis aromáticos do BHET, e aos prótons do grupo metil (-CH₂) mais próximo do grupo éster (-COO) e -OH que são registrados entre os sinais 4,7 ppm e 3,9 ppm, respectivamente. Estes valores e reflexões estão em acordo com a literatura (El Mejjati et al. 2014).

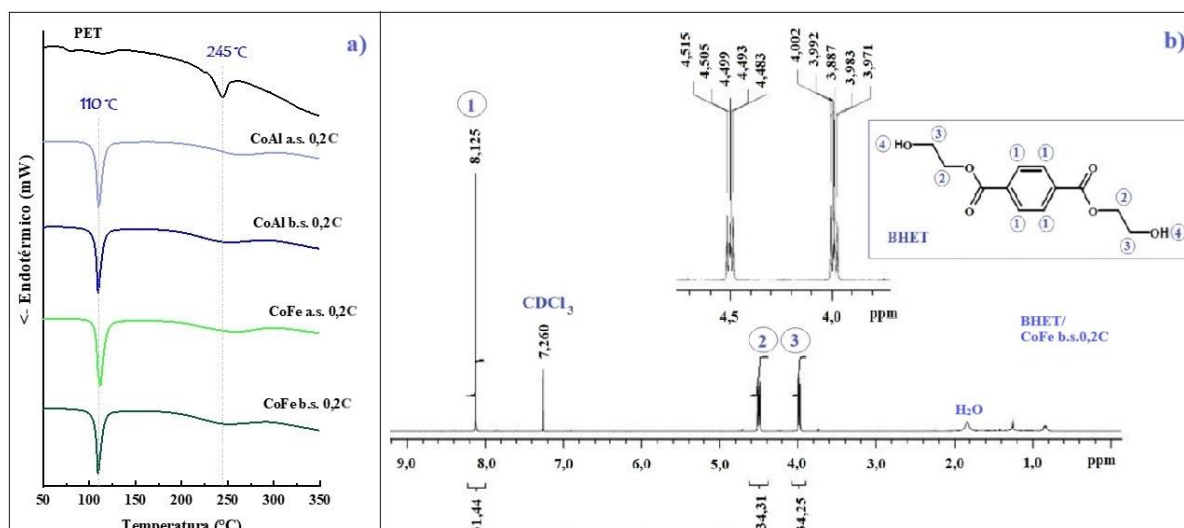


Figura 4 – Caracterizações dos produtos finais da glicólise do PET: a) DSC dos monômeros obtidos com CoAl 0,2C e CoFe 0,2C; b) análise de RMN de ^1H do monômero obtidos com o CoFe(b.s.)0,2C.

Tabela 4 - Valores calculados das massas molares médias (MMm) dos produtos da glicólise em presença de CoAl 0,2C e CoFe 0,2C.

Amostra de BHET	I_{H1}	I_{H3}	* DP_n	**MMm ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
BHET/ CoAl(a.s.)0,2C	30,3	34,9	1,0	216,7
BHET/ CoAl(b.s.)0,2C	13,99	15,5	0,9	223,3
BHET/ CoFe(a.s.)0,2C	31,53	35,55	0,9	220,3
BHET/ CoFe(b.s.)0,2C	31,44	34,25	0,9	226,2

* DP_n (grau de polimerização) = H_1/H_3 (I_{H1} e I_{H3} são os valores de integração dos sinais obtidos para os prótons identificados por H1 e H3); **MMm = $\text{DP}_n(192)+50$.

Conclusões

O presente trabalho abordou a despolimerização de PET em presença de catalisadores heterogêneos à base de Co, Al e Fe precursores de hidrotalcitas. A análise dos materiais sintetizados mostra que foi possível obter a fase hidrotalcita, e que a cristalinidade destes materiais aumenta se realizada com o controle do pH e em maiores frações molares (maior concentração de Fe). Em relação aos resultados das glicólises de PET, os materiais sintetizados de CoAl 0,2 e CoFe 0,2 resultaram na conversão de PET de 41 a 97%, sendo o CoFe b.s.0,2C o mais eficaz favorecido pelos maiores valores de volume e diâmetro de poros. Quando aumentadas as concentrações do Fe nos materiais de CoFe observou-se conversões de PET elevadas entre 94 e 97%, com maior produção de monômeros em presença do CoFe b.s.0,3C. As análises dos produtos finais atestaram a eficácia de todos os catalisadores na despolimerização de PET para a obtenção de BHET.

Agradecimentos

FACEPE, central analítica DDQ-UFPE, CETENE, UFPE.

Referências Bibliográficas

ENACHE, A. C.; GRECU, I.; SAMOILA, P. Polyethylene terephthalate (PET) recycled by catalytic glycolysis: A bridge toward circular economy principles. *Materials*, v. 17, n. 12, p. 2991, 2024.

AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F. Z.; ESHAQ, G.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 1, p. 53-64, 2016a.

VEREGUE, F. R. et al. Ultrasmall cobalt nanoparticles as a catalyst for PET glycolysis: A green protocol for pure hydroxyethyl terephthalate precipitation without water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 9, p. 12017-12024, 2018.

FUENTES, C. A.; GALLEGOS, M. V.; GARCÍA, J. R.; SAMBETH, J.; PELUSO, M. A. Catalytic glycolysis of poly (ethylene terephthalate) using zinc and cobalt oxides recycled from spent batteries. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, p. 4991-5001, 2020.

IMRAN, M. 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*, v. 98, n. 4, p. 904-915, 2013.

GUO, Z.; ADOLFSSON, E.; TAM, P. L. Nanostructured micro particles as a low-cost and sustainable catalyst in the recycling of PET fiber waste by the glycolysis method. *Waste Management*, v. 126, p. 559-566, 2021.

AL-SABAGH, A. M. et al. Fe₃O₄-boosted MWCNT as an efficient sustainable catalyst for PET glycolysis. *Green Chemistry*, v. 18, p. 3997-4003, 2016b.

ARCANJO, A. P. et al. Chemical recycling of PET using catalysts from layered double hydroxides: Effect of synthesis method and Mg-Fe biocompatible metals. *Polymers*, v. 15, n. 15, p. 3274, 2023.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, 1998.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

RYL'TSOVA, I. G. et al. New magnesium cobalt iron double hydroxides with hydrotalcite structure: Synthesis and characterization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 59, p. 1403-1410, 2014.

EL MEJATTI, A. et al. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters. *Express Polymer Letters*, v. 8, n. 8, p. 601-610, 2014.