



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VALQUIRIA LILITH BRAGA DAS NEVES**

**RECICLAGEM QUÍMICA CONDUZIDA PELO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS,  
COMO ESTRATÉGIA PARA MITIGAR A POLUIÇÃO POR MICROPLÁSTICOS**

**FORTALEZA**

**2024**

**VALQUIRIA LILITH BRAGA DAS NEVES**

**RECICLAGEM QUÍMICA CONDUZIDA PELO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS,  
COMO ESTRATÉGIA PARA MITIGAR A POLUIÇÃO POR MICROPLÁSTICOS**

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

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (DEQ/UFC).

**FORTALEZA**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- B796r Braga das Neves, Valquiria Lilith.  
Reciclagem química conduzida pelo uso de líquidos iônicos, como estratégia para mitigar a poluição por microplásticos / Valquiria Lilith Braga das Neves. – 2024.  
106 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar .
1. Microplástico PET. 2. Reciclagem Química. 3. Hidrólise. 4. Líquidos Iônicos . 5. TPA. I. Título.  
CDD 660
-

**VALQUIRIA LILITH BRAGA DAS NEVES**

**RECICLAGEM QUÍMICA CONDUZIDA PELO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS,  
COMO ESTRATÉGIA PARA MITIGAR A POLUIÇÃO POR MICROPLÁSTICOS**

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

Aprovadaem: 19 / 02 / 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Carla Bastos Vidal  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, por todo incentivo e apoio, em especial ao meu pai, por me guiar no caminho do questionamento, e à minha mãe, por vibrar comigo a cada pequena conquista. Aos meus amigos, que sempre me incentivaram e se alegraram com as minhas realizações, em especial ao meu melhor amigo e companheiro, Fellipe, sempre disposto a escutar sobre minhas frustrações e triunfos, desde o início deste projeto.

A todos os colegas do LTS, em especial, Laís, Layanne, Sadwa, Ana Beatriz, Marcelo, Hiago Braga, Hiago Barbosa, Thalysson e Sarah, por tornarem o ambiente mais descontraído e alegre, e por todo auxílio, colaboração e ideias perspicazes. Aos colegas do GPTA, Alanderson, Carla, Hugo, Lucas e Moacir, por todos os treinamentos, e por toda assistência e amabilidade.

À Professora Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pela orientação, paciência e apoio, durante o mestrado. Às professoras participantes da banca Dra. Carla Bastos Vidal e Dra. Severino Ferreira e Santos, pela generosa disponibilidade e valiosas contribuições.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará e aos laboratórios que viabilizaram a execução dos experimentos, entre eles: Laboratório de Termodinâmica e Processos de Separação, Laboratório de Equilíbrio de Fases, Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> e os laboratórios do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (GPBio). Também ao CENAUREN/UFC e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

A todos os envolvidos no Projeto de Estudos de tecnologias para extrair microplásticos de ambientes marinhos, pelas contribuições, e ao CNPq Processo n. 405456/2022-0. Ao órgão de fomento CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e à Universidade Federal do Ceará, por contribuir com minha formação profissional.

## RESUMO

Diante da problemática desafiadora de poluição por microplásticos, torna-se cada vez mais importante o estudo de novos processos de remoção dessas partículas do ambiente, uma vez que as tecnologias atualmente existentes apresentam diversas limitações, principalmente no que refere-se a disposições finais adequadas para esse resíduo. A reciclagem química surge como uma estratégia viável para suprir essa lacuna, e é uma técnica que usualmente baseia-se no uso de solventes específicos, os quais demandam longos tempos de reação, altas temperaturas e pressões elevadas. Devido a isso, os líquidos iônicos (LI's) vêm sendo cada vez mais utilizados em processos de reciclagem, como alternativas para tornar esse processo mais brando. Isso deve-se às suas características de estabilidade térmica e possibilidade de reuso, permitindo assim uma otimização das condições de reação. Assim, este trabalho propôs reciclar quimicamente microplásticos de poli(tereftalato de etileno) (PET), a partir do uso de líquidos iônicos de baixa toxicidade como solventes, visando condições mais brandas de reação. Para isso, a eficiência de conversão do PET em seu monômero principal, o ácido tereftálico, foi comparada em processos de despolimerização envolvendo 4 (quatro) líquidos iônicos próticos distintos, nomeados LIP1, LIP2, LIP3 e LIP4. Esses LIPs foram sintetizados através de reações equimolares entre compostos básicos, como o hidróxido de colina, e os ácidos fórmico e acético, e em seguida caracterizados por análises de propriedades físico-químicas. A síntese dos LIPs foi confirmada por análises de FT-IR e RMN de  $^1\text{H}$ , e os testes de citotoxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina* apresentaram resultados que classificam esses compostos como pouco tóxicos ou atóxicos ( $\text{CL}_{50} > 250 \mu\text{g/mL}$ ). Posteriormente, foi demonstrado que todos os LIPs estudados são capazes de despolimerizar o PET sob condições brandas, entretanto o líquido iônico [DBNH][OAc] (LIP3) mostrou-se ser o mais eficiente, alcançando valores de 99,67% de conversão de PET e 92,52% de rendimento TPA, sob temperatura de 110° C durante 30 minutos. As análises termogravimétricas (TG), de microscopia (MEV), RMN e FTIR apresentaram resultados que confirmam a obtenção de um produto reciclado semelhante ao ácido tereftálico (TPA) comercial, permitindo sua reintrodução na indústria, a partir de um processo de reciclagem mais sustentável e econômico.

**Palavras-chave:** Microplásticos PET, Reciclagem Química, Hidrólise, Líquidos Iônicos, TPA.

## ABSTRACT

Given the challenging issue of microplastic pollution, the study of new processes for removing these particles from the environment is becoming increasingly important, as currently available technologies have various limitations, particularly regarding suitable disposal methods for this waste. Chemical recycling emerges as a viable strategy to address this gap, relying on the use of specific solvents that require long reaction times, high temperatures, and elevated pressures. Given this, ionic liquids (ILs) are being increasingly employed in recycling processes as alternatives to make the process more gentle. This is due to their characteristics of thermal stability and potential for reuse, allowing for optimization of reaction conditions. Therefore, this study aimed to chemically recycle microplastics of poly(ethylene terephthalate) (PET) using low-toxicity ionic liquids as solvents, with the goal of achieving milder reaction conditions. The efficiency of converting PET into its main monomer, terephthalic acid, was compared in depolymerization processes involving four distinct protic ionic liquids, named PIL1, PIL2, PIL3, and PIL4. These ILs were synthesized through equimolar reactions between basic compounds like choline hydroxide and formic or acetic acid. They were characterized by physicochemical property analyses. The synthesis of ILs was confirmed through FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR analyses. Cytotoxicity tests against the microcrustacean *Artemia salina* classified these compounds as low or non-toxic ( $\text{CL}_{50} > 250 \mu\text{g/mL}$ ). Subsequently, it was demonstrated that all studied ILs could depolymerize PET under mild conditions. However, the ionic liquid [DBNH][OAc] (PIL3) proved to be the most efficient, achieving 99.67% PET conversion and 92.52% TPA yield at  $110^\circ\text{C}$  for 30 minutes. Thermogravimetric (TG), microscopy (SEM), NMR, and FTIR analyses confirmed the production of a recycled product similar to commercial terephthalic acid (TPA), enabling its reintroduction into the industry through a more sustainable and cost-effective recycling process.

**Keywords:** PET Microplastics, Chemical Recycling, Hydrolysis, Ionic Liquids, TPA.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de vida do plástico .....	22
Figura 2– Etapas da reciclagem química ou mecânica do plástico .....	24
Figura3– Esquematização da reciclagem plástica, com destaque para a solvólise .....	25
Figura 4 –Evolução da produção mundial de plásticos nos últimos cinco anos .....	26
Figura5 –Reação química da síntese de poli(tereftalato de etileno) (PET).....	27
Figura 6 – Produtos obtidos durante diferentes processos de despolimerização do PET.....	29
Figura 7 – Mecanismos de adsorção entre microplásticos e contaminantes orgânicos .....	31
Figura 8 –Rotas dos microplásticos na natureza.....	32
Figura 9 –Tecnologias de remoção de microplásticos em diferentes ambientes aquáticos .....	33
Figura 10 –Representação da estrutura química do cátion tetrametilamônio .....	37
Figura 11 – Representação da estrutura química da trietanolamina .....	37
Figura 12 – Representação química da estrutura do cátion colina .....	37
Figura 13 – Representação química da estrutura do cátion 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene	38
Figura14– Representação gráfica do excesso de entalpia e atividade logarítmica do PET em diferentes LIs a 363,15 K, pelo modelo COSMO-RS.....	40
Figura 15– Procedimento de síntese do líquido iônico [ChOH]. A- Processo de mistura da fonte de cátion e da fonte do ânion, sob agitação, tempo e temperatura determinados; B – Filtração para remoção do KCl produzido; C – Processo de rotaevaporação .....	44
Figura 16 – Reação de síntese do hidróxido de colina [ChOH] .....	44
Figura 17 – Reação de síntese do formiato de colina [ChFor] .....	45
Figura 18 – Reação de síntese do acetato de trietanoamônio .....	45
Figura 19 – Reação de síntese do [DBNH][OAc] .....	46
Figura 20 – Reação de síntese do [TeMA][For].....	46
Figura 21 – Figura 21 – Procedimento experimental de preparação dos microplásticos PET. A – Moedor utilizado no processo; B – Interior do moedor; C – Agitador eletromagnético; D – Exemplo de peneira utilizada na seleção granulométrica (63µm a 500µm) .....	49



Figura 22 – PET utilizado no processo. A – PET de grau analítico, em formiato de grânulos; B – Microplásticos obtidos após trituração e seleção granulométrica (63µm a 500µm). .....	50
Figura 23 – Dados de viscosidade dos líquidos iônicos sintetizados, a partir da variação na temperatura.....	54
Figura 24 – Dados de densidade dos líquidos iônicos sintetizados, a partir da variação na temperatura.....	55
Figura 25 – Espectro de FT-IR dos líquido iônico [ChFor], e das suas misturas físicas, hidróxido de colina e ácido fórmico .....	57
Figura 26 – Espectro de FT-IR dos líquido iônico [TEAA], e das suas misturas físicas, trietanolamina e ácido acético .....	58
Figura 27 – Espectro de FT-IR dos líquido iônico [TeMA][For], e das suas misturas físicas, [TMAH] e ácido fórmico .....	59
Figura 28 – Espectro de FT-IR dos líquido iônico [DBNH][OAc], e das suas misturas físicas, [DBNH] e ácido acético .....	60
Figura 29 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do LIP1 .....	61
Figura 30 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do LIP2.....	62
Figura 31 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do LIP3.....	63
Figura 32 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do LIP4.....	64
Figura 33 – Média de morte dos náupilos, em 24h e 48h de exposição à diferentes concentrações dos LIPs testados .....	65
Figura 34 – Procedimento de reciclagem de microplásticos PET, utilizando [DBNH][OAc]. A – Reação de hidrólise; B – Separação do produto sólido e do residual líquido; C – Dissolução do produto sólido em NaOH (1 mol), a fim de separar o TPA do PET não reagido e seus oligômeros, os quais são insolúveis em NaOH; D – Separação do TPA (dissolvido), do PET não reagido e seus oligômeros; E – TPA dissolvido em NaOH; F – Ressolubilização do TPA, pela adição de ácido clorídrico; G – Separação do TPA sólido do meio; H – TPA sólido retido no filtro; I – TPA após secagem.....	68
Figura 35 – Líquidos iônicos reciclados pós uso no processo de hidrólise de microplásticos	69
Figura 36 – Conversão do PET e rendimento TPA em diferentes tempos de reação, utilizando o LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise a 130°C. ....	71
Figura 37 – Conversão do PET e rendimento TPA em diferentes temperaturas de reação, utilizando o LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise, por 30 minutos.....	72
Figura 38 – Conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes massas do LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos .....	73

Figura 39 – Conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes ciclos do LI [DBNH][OAc] reciclado, no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos .....	75
Figura 40 – Espectro de infravermelho do TPA comercial e dos produtos obtidos no processo de hidrólise com o LIP3.....	76
Figura 41 – Curvas termogravimétricas (em preto) e curva termogravimetria derivada (em vermelho) dos microplásticos PET .....	78
Figura 42 – Curva termogravimétrica (preto) e curva termogravimétrica derivada (em vermelho) do ácido tereftálico (TPA) reciclado.....	79
Figura 43 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos PET utilizados no processo de hidrólise. A – magnificação de 200x; B - magnificação de 500x; C - magnificação de 1000x; D - magnificação de 2000x.	80
Figura 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos oligômeros do PET obtidos no processo de hidrólise com [DBNH][OAc]. A – magnificação de 500x; B - magnificação de 1000x; C - magnificação de 2000x; D - magnificação de 5000x. ....	81
Figura 45 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do TPA reciclado com [DBNH][OAc]. A – magnificação de 200x; B - magnificação de 500x; C - magnificação de 1000x; D - magnificação de 2000x. ....	82
Figura 46 – Espectros de <sup>1</sup> H dos microplásticos PET, e dos produtos da hidrólise. A – microplásticos PET antes da hidrólise; B – TPA reciclado .....	83
Figura 47 – Espectros de <sup>13</sup> C dos microplásticos PET, e dos produtos da hidrólise. A – microplásticos PET antes da hidrólise; B – TPA reciclado .....	84
Figura B1 – Densidade e viscosidade, em função da temperature, para o LIP1 [ChFor].....	103
Figura B2 – Densidade e viscosidade, em função da temperature, para o LIP2 [TEAA] .....	104
Figura B3 – Densidade e viscosidade, em função da temperature, para o LIP3[DBNH][OAc] .....	105
Figura B4 – Densidade e viscosidade, em função da temperature, para o LIP4 [TeMA][For] .....	106

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Códigos de identificação, denominações, siglas e exemplos de usos do plástico..	19
Quadro 2 – Propriedades físico-químicas e mecânicas do PET .....	26
Quadro 3 – Processos de reciclagem de microplásticos atualmente disponíveis .....	33
Quadro4 – Visão geral das condições de reação em processos de reciclagem química do PET com LIs como catalisadores .....	38
Quadro5 – Listagem dos materiais utilizados durante as etapas da metodologia .....	40
Quadro6 – Descrição, estrutura química e abreviatura dos líquidos iônicos sintetizados .....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes solventes durante a reação hidrolítica .....	66
Tabela 2 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes tempos de reação de hidrólise, utilizando [DBNH][OAc], a 130°C. ....	69
Tabela 3 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes temperaturas de reação de hidrólise, utilizando [DBNH][OAc], durante 30 minutos .....	71
Tabela 4 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes massas do LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos. ....	72
Tabela 5 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes ciclos do LI [DBNH][OAc] reciclado, no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos .....	73
Tabela A.1 – Propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados .....	100
Tabela A.2– Média de mortes e valores de CL <sub>50</sub> para os líquidos iônicos, frente a <i>Artemia salina</i> , em 48 h de exposição. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[ChFor]	Líquido iônico formiato de colina
[ChOH]	Líquido iônico hidróxido de colina
[DBNH][OAc]	Líquido iônico acetato de 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene]
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetil-sulfóxido deuterado
DSC	Análises de calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EG	Etileno glicol
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LI	Líquido iônico
LIP	Líquido iônico prótico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Microplástico
NP	Nanoplástico
PET	Poli(tereftalato de etileno)
RMNde <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear com identificação de carbonos
RMNde <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear com identificação de hidrogênios
[TEAA]	Líquido iônico acetato de trietanoamônio
[TeMA][For]	Líquido iônico formiato de tetrametilamônio
[TMAH]	Hidróxido de tetrametilamônio
TGA	Análises de termogravimetria
TG	Termogravimetria
TPA	Ácido tereftálico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
	2.1 Objetivo geral .....	17
	2.2 Objetivos específicos.....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
	3.1 Plásticos.....	18
	3.1.1 <i>Processos de reciclagem do plástico</i> .....	22
	3.1.2 <i>Poli(tereftalato de etileno) (PET)</i> .....	26
	3.2 Microplásticos.....	29
	3.2.1 <i>Reciclagem de microplásticos</i> .....	32
	3.3 Líquidos iônicos .....	34
	3.3.1 <i>Líquidos iônicos em processos de reciclagem química do plástico</i> .....	37
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	40
	4.1 Síntese de líquidos iônicos próticos .....	41
	4.1.1 <i>Síntese do líquido iônico hidróxido de colina [ChOH]</i> .....	42
	4.1.2 <i>Síntese do líquido iônico formiato de colina [Ch][For]</i> .....	43
	4.1.3 <i>Síntese do líquido iônico acetato de trietanoamônio [TEAA])</i> .....	44
	4.1.4 <i>Síntese do líquido iônico acetato de 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene [DBNH][OAc]</i> .....	44
	4.1.5 <i>Síntese do líquido iônico formiato de tetrametilamônio [TeMA][For]</i> .....	45
	4.2 Caracterização dos líquidos iônicos .....	45
	4.2.1 <i>Propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	46
	4.2.2 <i>FT-IR dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	46
	4.2.3 <i>RMN de <sup>1</sup>H dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	46
	4.2.4 <i>Ensaio de toxicidade aguda dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	47
	4.3 Hidrólise dos microplásticos PET .....	47
	4.3.1 <i>Reciclagem dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	50

4.3.2	<i>Otimização das condições de reação</i> .....	50
4.4	<b>Caracterização dos microplásticos PETe dos produtos da hidrólise</b> .....	51
4.4.1	<i>FT-IR dos produtos da hidrólise</i> .....	51
4.4.2	<i>Análises térmicas dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	52
4.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	52
4.4.4	<i>RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	52
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
5.1	<b>Caracterização dos líquidos iônicos</b> .....	53
5.1.1	<i>Propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	53
5.1.2	<i>FT-IR dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	55
5.1.3	<i>RMN de <sup>1</sup>H dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	60
5.1.4	<i>Ensaio de toxicidade aguda dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	63
5.2	<b>Hidrólise dos microplásticos PET</b> .....	65
5.2.1	<i>Conversão do PET e rendimento TPA</i> .....	65
5.2.2	<i>Reciclagem dos líquidos iônicos sintetizados</i> .....	68
5.2.3	<i>Otimização das condições de reação</i> .....	69
5.3	<b>Caracterização dos microplásticos PETe dos produtos da hidrólise</b> .....	74
5.3.1	<i>FT-IR dos produtos da hidrólise</i> .....	74
5.3.2	<i>Análises térmicas dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	76
5.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	78
5.3.4	<i>RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise</i> .....	82
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	85
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	86
	<b>APÊNDICE A</b> .....	100
	<b>APÊNDICE B</b> .....	102

## 1 INTRODUÇÃO

Diante do cenário da globalização, um aumento exponencial na produção e no consumo de materiais sintéticos pôde ser percebido nas últimas décadas. Estima-se que em 2022 foram gerados entre 5 e 13 milhões de toneladas de plástico no mundo (MITRANO; WAGNER, 2022). Como agravante, a falta de um manejo adequado resulta em um acúmulo desse material na natureza, em especial nos litorais e ambientes aquáticos (LESTARI; TRIHADININGRUM, 2019).

Uma vez eliminado no meio e exposto a processos naturais como degradação por radiação UV e fragmentação física, o plástico pode decompor-se em partículas menores, definidas como microplásticos (MPs) (< 5 mm) e nanoplásticos (NPs) (< 100 nm) (SOBHANI *et al.*, 2020). Além disso, os microplásticos podem ainda ser fabricados na forma de microesferas, objetivando sua utilização na indústria de cosméticos e higiene pessoal (STRUNGARU *et al.*, 2019), por exemplo.

Assim, além de originados do descarte inadequado do plástico na natureza, os MPs são também encontrados em efluentes domésticos, e não totalmente removidos pelos sistemas de tratamento convencionais (PAN *et al.*, 2023). Logo, podem facilmente atingir ambientes aquáticos, como os rios e, posteriormente, o oceano (LESTARI; TRIHADININGRUM, 2019). Além de poderem abrigar compostos nocivos em sua estrutura, os microplásticos apresentam elevada afinidade de adsorção com contaminantes como fármacos, pesticidas e hormônios, resultando em efeitos toxicológicos prejudiciais aos organismos aquáticos que eventualmente os ingerem e, conseqüentemente, aos seres humanos (OLIVEIRA *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021; LARA, 2022).

Com o intuito de resolver ou mitigar essas questões, processos de reciclagem dos resíduos plásticos têm despertado interesse global e se tornado um ponto de pesquisa de grande relevância. No que refere-se aos microplásticos, a reciclagem dos resíduos removidos do meio faz-se importante devido a incapacidade de retenção desse material nas disposições finais atualmente utilizadas, o que acarreta, muitas vezes, em processos de recontaminação (ARPIA *et al.*, 2021).

Uma das vias da reciclagem terciária, processo preferível atualmente, faz uso de estratégias de despolimerização (REIMONN, 2019), as quais variam de acordo com o solvente utilizado em cada reação. Entre as mais promissoras estão a glicólise (etileno



glicol); a amonólise (amônia) e a hidrólise (água) (WANG *et al.*, 2022). Esta última destaca-se por resultar em produtos mais facilmente separáveis e que exibem um alto grau de pureza (ZHANG *et al.*, 2023). Contudo, a insolubilidade dos polímeros na água exige condições rigorosas para a realização desse processo, incluindo longos tempos de reação (MAO *et al.*, 2023), altas temperaturas, pressões elevadas e até mesmo condições supercríticas (LOISHYN *et al.*, 2020).

Tendo isso em vista, processos alternativos para a hidrólise do plástico tornam-se cada vez mais necessários, como o uso de solventes mais eficientes objetivando o aperfeiçoamento das condições de reação. Os líquidos iônicos (LIs) são sais em estado líquido que têm sido eficazmente utilizados em substituição aos solventes orgânicos convencionais (YU *et al.*, 2022), devido a sua notável estabilidade térmica e baixa volatilidade, uma vez que geralmente têm um ponto de fusão inferior a 100°C. Além disso, os líquidos iônicos próticos (LIPs) apresentam uma síntese facilitada, pois são formados a partir de um ácido e a uma base de Brønsted, o que contribui para a obtenção de características como baixa toxicidade e alta capacidade de reutilização (PRADHAN *et al.*, 2022).

Até o momento, algumas pesquisas foram realizadas acerca da reciclagem química de resíduos plásticos utilizando líquidos iônicos, como pode ser observado na revisão realizada por Zunita e colaboradores (2023). Entretanto, os LIs a base do cátion imidazólio ainda são maioria na literatura, o que representa um cenário não muito vantajoso, devido a suas propriedades geralmente tóxicas. Além disso, a maior parte dos estudos aplica esses compostos apenas como catalisadores da reação principal (MARULLO *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2019; SHUANGJUN *et al.*, 2021) e pouco ainda se sabe sobre a eficácia desses processos em partículas microscópicas.

Dessa forma, este trabalho avaliou o potencial de diferentes líquidos iônicos próticos em reciclar quimicamente microplásticos de poli(tereftalato de etileno) (PET), a partir de condições brandas de reação. Com isso, busca-se alcançar um processo de reciclagem mais sustentável, além de agregar valor a esses polímeros, e assim promover um maior interesse quanto ao seu descarte e coleta do meio.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar o potencial de líquidos iônicos práticos de baixa toxicidade, no processo de reciclagem química de microplásticos PET.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar diferentes LIPs com capacidade para reciclar microplásticos PET em condições brandas;
- Comparar a capacidade de reciclagem dos líquidos iônicos sintetizados;
- Otimizar as condições de reciclagem, buscando um processo mais econômico e sustentável;
- Obter um produto reciclado semelhante ao ácido tereftálico (TPA) comercial, objetivando sua reintrodução na indústria.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Plásticos

Descoberto em 1869 por John Wesley Hatt (EVODE *et al.*, 2021), o plástico vem ganhando cada vez mais espaço na vida da população, devido a características interessantes de durabilidade, maleabilidade, leveza e baixo custo (BOUCHER; FRIOT, 2017). Com os avanços tecnológicos e as melhorias implementadas no seu sistema de fabricação, a produção anual de plástico, de 1,5 milhões de toneladas em 1950, passou a ser de 359 milhões de toneladas em 2018 (IAN, 2020). O último relatório da Plastics Europe (2023) aponta que a produção de plástico atingiu 400,3 milhões de toneladas em 2022, representando um aumento em relação ao ano anterior (EUROPE, 2023).

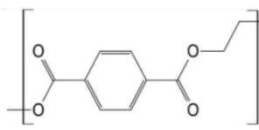
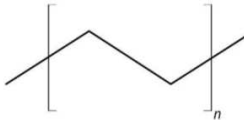
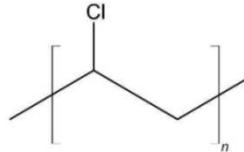
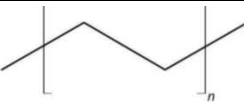
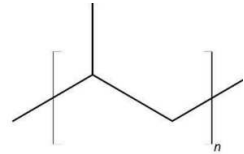
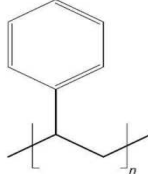
O plástico é definido como um polímero que, embora sólido a temperatura ambiente e estável nas condições de uso, torna-se, em determinado momento da sua concepção, um fluido capaz de ser moldado pela ação do calor e da pressão, tanto de forma isolada, como conjunta (EVODE *et al.*, 2021). Isso favorece a utilização desse material em vários setores da sociedade, como agricultura, fabricação de embalagens, setor automotivo, de construção, e da saúde, entre outros (GODOY *et al.*, 2019).

Por definição, um polímero é um composto de elevada massa molecular, o qual é formado por moléculas menores, que podem ser iguais (monômeros) ou diferentes (comonômeros), e que são unidas umas as outras por ligações covalentes. Um polímero com alta massa molecular é denominado alto polímero, enquanto um polímero com baixa massa molecular é denominado de oligômero (HARTMANN *et al.*, 2019). Convencionalmente, utiliza-se o termo “grau de polimerização” (representado por  $n$ ), para indicar o número de unidades monoméricas presentes na cadeia polimérica (MANO; MENDES, 2013).

Os polímeros podem ser naturais, quando originados por reações metabólicas dos seres vivos, a exemplo do DNA, ou sintéticos, os quais são produzidos laboratorialmente e usados como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos plásticos, como o polipropileno (PP) e o poli (tereftalato de etileno) (PET), entre outros (MANO; MENDES, 1999). No passado, o plástico era sintetizado utilizando materiais naturais com propriedades elásticas, como a borracha e o colágeno. O primeiro plástico sintético, a baquelite, foi sintetizado por Leo Baekeland em 1907 (MERCCELIS, 2020).

Atualmente, as matérias primas mais utilizadas para a sua síntese são o gás natural e o petróleo, com 4% da sua produção mundial sendo destinada para a indústria do plástico. Quando essas matérias primas são utilizadas durante a produção, obtêm-se o propileno, o butadieno e o etileno, os quais geram as resinas consideradas plásticos convencionais (MANO; MENDES, 1999). A fim de identificar o tipo de plástico do qual determinado produto é feito, são utilizados códigos de identificação, como observado no Quadro 1.

Quadro 1 – Códigos de identificação, denominações, siglas e exemplos de usos do plástico.

Código	Denominação	Sigla	Fórmula Molecular	Principais Usos
1	Poli(tereftalato de etileno)	PET		Garrafas de água
2	Polietileno de Alta Densidade	PEAD		Baldes e bambonas
3	Policloreto de Vinila	PVC		Tubos e conexões
4	Polietileno de Baixa Densidade	PEBD		Sacos de lixo
5	Polipropileno	PP		Seringas descartáveis
6	Poliestireno	PS		Copos descartáveis
7	Outros	-	-	Produtos co-extrudados e blendas poliméricas

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 13230 (2006).

Alguns plásticos sintéticos são formados a partir de mais de uma espécie de monômero e, por isso, recebem a denominação de “Outros”, como código de identificação (Quadro 1). Dentro desta classificação estão copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), etileno-acetato de vinila (EVA) e borracha de estireno-butadieno (SBR), entre outros. Além disso, tem-se também os elastômeros termoplásticos, como copolímeros em bloco de estirênico, olefinas termoplásticas e poliuretanos termoplásticos, os quais são muito utilizados na indústria de automóveis (HARTMANN *et al.*, 2019).

Os plásticos sintéticos podem conter diversos aditivos com baixo peso molecular, com o objetivo de melhorar sua performance e propriedades. A principal classe de aditivos inclui plastificantes, estabilizadores, retardantes de chama, modificadores de impacto e antioxidantes, além de pigmentos e fragrâncias. Esses materiais podem ser toxicologicamente perigosos, quando lixiviados do material. Por outro lado, a quantidade de aditivos deve ser rigorosamente controlada, uma vez que materiais com teores maiores que 50%, não mais são considerados polímeros (HARTMANN *et al.*, 2019).

A principal problemática associada aos plásticos está relacionada à sua gestão como resíduo, uma vez que sua decomposição completa pode levar séculos, devido às suas características de alta estabilidade e resistência (MATJAŠIČ *et al.*, 2021). Isso, atrelado à um manejo ineficiente e à uma educação ambiental deficiente, leva a um acúmulo desse material na natureza, o que constitui uma ameaça aos ecossistemas e organismos vivos, principalmente devido à liberação de compostos nocivos como o metano, o dióxido de carbono e lixiviados, a medida que se decompõem (EVODE *et al.*, 2021).

Uma circunstância ainda mais preocupante ocorre quando o plástico é transportado até os oceanos, por meio de descartes inadequados ou vazamentos de instalações de resíduos sólidos (LAW *et al.*, 2020). Os principais impactos dos plásticos oceânicos na vida marinha estão relacionados à sua ingestão por organismos e emaranhamento de animais (NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES; ENGINEERING; MEDICINE, 2021).

Além disso, durante a produção do plástico, gases nocivos podem também ser liberados, o que acarreta em problemas tanto à atmosfera terrestre, quanto às espécies vegetais e animais. Os gases mais comuns liberados durante as sínteses são o monóxido de carbono, as dioxinas, os óxidos de azoto e o cianeto de hidrogênio (ALI *et al.*, 2021b).

Estima-se que, até 2050, a produção mundial de plástico seja de cerca de 30.000 milhões de toneladas (KAZA *et al.*, 2018).

No que refere-se à gestão dos resíduos plásticos, as técnicas convencionalmente utilizadas incluem decomposição térmica, reciclagem, pulverização mecânica, uso de aterros, incineração, e decomposição microbológica (PAN *et al.*, 2020). Entretanto, algumas destas técnicas podem ser responsáveis por causar impactos ambientais adicionais, como ocorre com a incineração para recuperação de energia, a qual é utilizada em 14% dos resíduos plásticos (Fig.1), e libera, durante sua operação, diversos gases de efeito estufa (LI *et al.*, 2022).



Figura 1 – Ciclo de vida do plástico.

Fonte: Adaptado de Foundation, E. M. *Plastics and the Circular Economy* (2023).

Quanto aos aterros, sabe-se que estes são a disposição final de cerca 40% dos plásticos utilizados (Fig.1) (ALI *et al.*, 2021). Entretanto, estudos mostram que o escape desse material para o meio acontece mesmo em países com infra-estruturas modernas, como é o caso dos EUA, onde estima-se que 0,98 a 1,26 milhões de toneladas métricas de plástico vazam para o meio ambiente (LAW *et al.*, 2020). Além disso, resíduos plásticos dispostos em aterros podem ainda ser liberados na natureza por meio de desastres naturais, como o ocorrido em 2011 no Japão, quando o terremoto e o tsunami de Tohoku depositaram cerca de 5 milhões de toneladas de detritos no oceano (LI *et al.*, 2022).

### 3.1.1 Processos de reciclagem do plástico

Tendo em vista o conceito de desenvolvimento sustentável, a gestão adequada dos resíduos plásticos configura-se como a melhor resolução para as problemáticas ambientais decorrentes do uso desse polímero. Dentre as técnicas comumente utilizadas, a reciclagem destaca-se por apresentar uma abordagem mais ambientalmente segura, uma vez que gera um aumento no ciclo de vida dos materiais, diminuindo os gastos com energia e evitando a extração de novos recursos naturais (KALALI *et al.*, 2023).

Atualmente, os métodos de reciclagem consistem em reciclagem mecânica e reciclagem química. A reciclagem mecânica pode ser classificada como primária, quando ocorre uma reincorporação direta dos materiais no mesmo ciclo de produção; ou secundária, quando há a criação de novos produtos, para aplicações menos exigentes (FREDI; DORIGATO, 2021). Por outro lado, a reciclagem química ou terciária, a envolve a termólise e/ou solvólise de polímeros em moléculas menores (monômeros e/ou insumos petroquímicos básicos), gerando assim produtos de valor agregado (GOODSHIP, 2007; ZUNITA *et al.*, 2023).

A reciclagem mecânica (Fig. 2) consiste na limpeza e reprocessamento de polímeros, mantendo suas propriedades originais (SCHWARZ *et al.*, 2021). Assim, por não alterar a estrutura química do material, esse método permite a reutilização/reciclagem de materiais, inclusive por meio de circuitos fechados. Contudo, esse método apresenta desvantagens quando comparado à reciclagem química, uma vez que envolve um maior número de etapas dentro do processo, e é indicado apenas em casos onde o plástico pós-consumo apresenta alta ou média qualidade (FREDI; DORIGATO, 2021).

Por outro lado, a reciclagem química ou terciária (Fig. 2) apresenta capacidade de transformar resíduos plásticos de baixa qualidade, em monômeros valiosos e matérias primas petroquímicas de aplicações complexas e com elevados requisitos de segurança (JIANG *et al.*, 2022). Isso permite seu uso na fabricação de novos materiais na indústria automotiva, de alimentos, e para a construção civil, por exemplo (EUROPE, 2023).

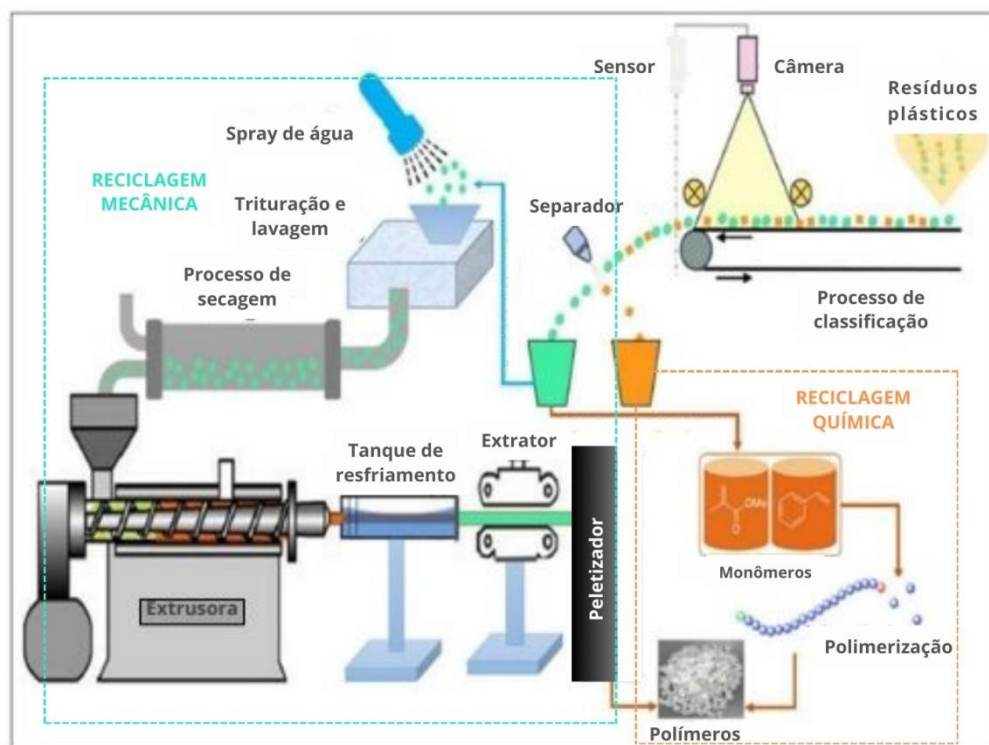


Figura 2 – Etapas da reciclagem química ou mecânica do plástico.

Fonte: Adaptado de KALILI *et al.*, 2023.

A Figura 2 permite uma comparação mais precisa entre a reciclagem mecânica e a reciclagem química, por meio de uma ilustração resumida dos principais processos utilizados. É notável que a reciclagem mecânica demanda mais etapas de processamento que a reciclagem química, além de ser mais restritiva quanto aos produtos que podem ser gerados, uma vez que nenhuma mudança estrutural é realizada no resíduo plástico.

A reciclagem química subdivide-se em 3 métodos principais: a Pirólise, caracterizada pela degradação de cadeias poliméricas na presença de uma atmosfera inerte (SHARUDDIN *et al.*, 2016); a Solvólise, onde um meio solvente é usado para despolimerizar os resíduos plásticos em produtos de baixo peso molecular (YANG *et al.*, 2022) e a Gaseificação, que envolve a conversão de resíduos plásticos em gases, por meio de uma oxidação parcial (JIANG *et al.*, 2022).

Dentre os métodos citados, a solvólise, ou despolimerização, apresenta vantagens como custos baixos, processamento químico simples e produtos com alta qualidade, quando comparada à pirólise; além da não-liberação de gases tóxicos para o ambiente e possibilidade de conversão do polímero em monômeros, quando comparada ao método de gaseificação (JIANG *et al.*, 2022).



Os métodos de despolimerização diferenciam-se pelo tipo de solvente utilizado durante a reação. Entre os mais promissores para o PET estão a glicólise, que envolve o uso de etileno glicol (EG) para realizar a quebra do polímero em monômeros; a amonólise, que utiliza a amônia durante o mesmo processo; e a hidrólise, que quando neutra, utiliza apenas a água (WANG *et al.*, 2022). Uma esquematização dos processos de reciclagem discutidos pode ser observada por meio da Figura 3.

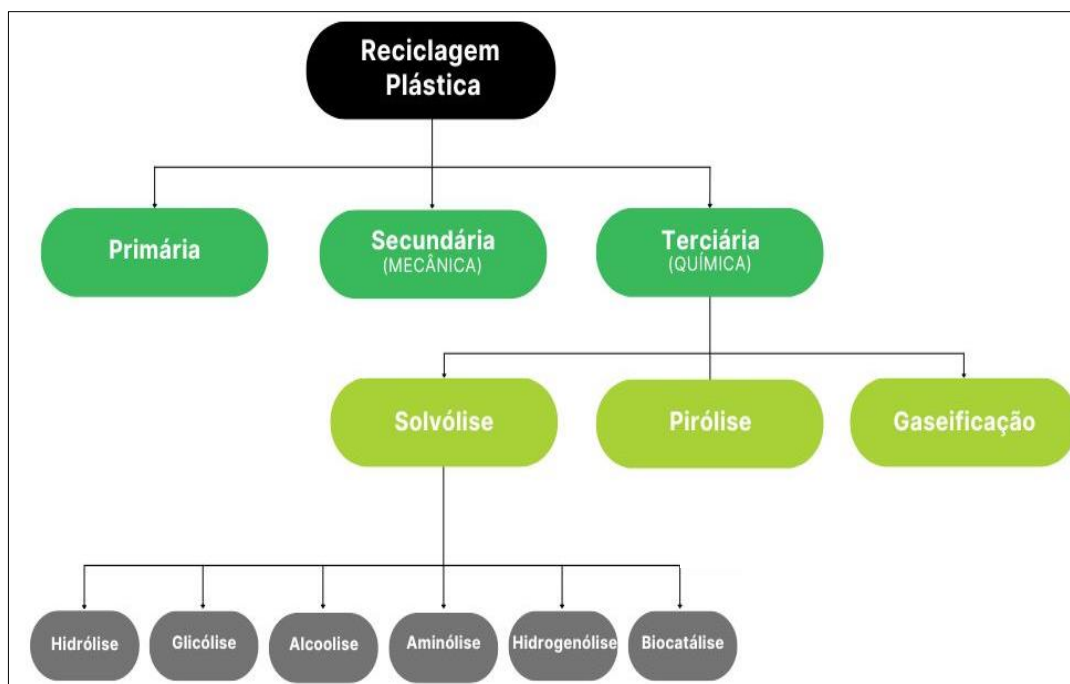


Figura 3 – Esquematização da reciclagem plástica, com destaque para a solvólise.

Fonte: Elaborado pela autora (2023), de acordo com JIANG *et al.*, 2022; ZUNITA *et al.*, 2023.

Entretanto, apesar da sua eficiência constatada, a reciclagem química ainda é, muitas vezes, considerada inviável economicamente, devido seus longos tempos de reação e altos níveis de energia geralmente demandados no processo (ZUNITA *et al.*, 2023).

Segundo relatório da Plastics Europe (2023), em 2022, enquanto a produção de plásticos mecanicamente reciclados cresceu 16x mais que a produção de plásticos de origem fóssil, atingindo 10% da produção mundial, os plásticos oriundos da reciclagem química seguiram representando um percentual de menos de 0,1% do total global, como ilustrado na Figura 4.



Figura 4 – Evolução da produção mundial de plásticos nos últimos cinco anos.  
Fonte: Adaptado de Europe (2023).

Apesar das estatísticas, evidências mais recentes apontam para aumentos nos investimentos em reciclagem química de escala industrial. Em 2023, a companhia de biotecnologia Carbios, em parceria com a líder global em produção de PET, Indorama Ventures, anunciaram a construção de uma planta de reciclagem química, até 2025, com capacidade estimada em 50.000 ton/ano (ROSATO, 2023).

Algo semelhante vem sendo desenvolvido por meio do consórcio Cyclyx International, o qual tem como meta aumentar os índices de reciclagem dos plásticos nos Estados Unidos da América – EUA, de 10% para 90%. Para isso, as instalações que estão sendo planejadas têm como objetivo obter uma produção anual de 150.000 toneladas de insumos petroquímicos básicos, por meio de reciclagem química, a partir de 2024. O consórcio estabeleceu a meta de atingir uma produção aproximada de 3 milhões de toneladas por ano, até o ano de 2030 (CYCLYX, 2024).

Além disso, dados apontam que até 2025 será inaugurado o primeiro complexo integrado de reciclagem de plástico do mundo, em Ulsanm, na Coreia do Sul. O complexo, nomeado “Ulsan ARC”, terá capacidade para reciclar 320.000 toneladas de resíduos plásticos anualmente, e integrará tecnologias avançadas de reciclagem de três parceiros globais, juntamente com a tecnologia de processamento químico da SK Geocentric (THE KOREA HERALD, 2023).

Diante dos dados analisados, é perceptível que a reciclagem química, foco deste trabalho, encontra-se em estágio inicial de desenvolvimento industrial, uma vez que os primeiros investimentos em escala significativa foram iniciados há pouco mais de 1 ano. Isso demonstra a necessidade de pesquisas voltadas a explorar o completo

potencial desse segmento, a fim de otimizar a produção de plásticos de alta qualidade e em quantidade suficientes para aplicações complexas.

### 3.1.2 Poli(tereftalato de etileno)(PET)

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero termoplástico semicristalino de alto peso molecular, composto por unidades de ácido tereftálico e monômeros de etilenoglicol (Fig. 5). O PET faz parte da família dos poliésteres, polímeros caracterizados por possuir funcionalidades ésteres dentro das cadeias macromoleculares principais. A combinação de anéis aromáticos e cadeias alifáticas curtas favoreceram uma melhor estabilidade térmica e rigidez geral do polímero (LI *et al.*, 2022), podendo resultar em uma estrutura mais compacta e ordenada.

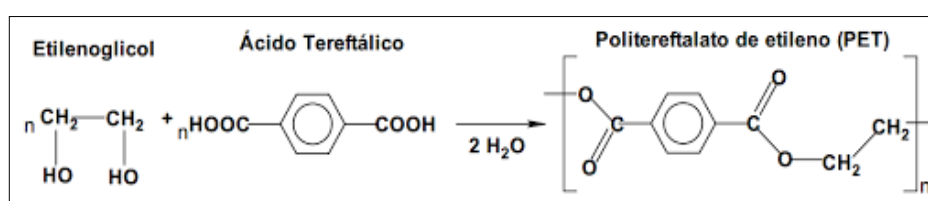


Figura 5 – Reação química da síntese de PET.

Fonte: Adaptado de Miranda e Silva (2004).

O Quadro 2 traz um resumo das propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas do PET, de acordo com sua cristalinidade.

Quadro 2 – Propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas do PET.

Propriedades		PET amorfo	PET semi-cristalino
Físico-químicas	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,29–1,39	1,37–1,40
	Transparência	Transparente	Opaco
Térmicas	T <sub>g</sub> (°C)	60–84	68–80
	T <sub>m</sub> (°C)	-	255–265
	T <sub>máx</sub> (°C)	55–65	115–120
	T <sub>molde</sub> (°C)	20–30	125–145
Mecânicas	E (GPa)	2.8–3.0	2.8–3.1
	σ <sub>max</sub> (MPa)	55–60	70–75
	ε <sub>b</sub> (%)	280–320	65–75

Fonte: Elaborada pela autora. Adaptado de Base de dados dados EDUPACK (2009).

\*Abreviaturas: T<sub>g</sub>: temperatura de transição vítrea; T<sub>m</sub>: ponto de fusão; T<sub>máx</sub>: temperatura máxima de serviço; T<sub>molde</sub>: temperatura do molde; E: Módulo de Young; σ<sub>máx</sub>: resistência última à tração; ε<sub>b</sub>: alongamento na ruptura.

Os valores de densidade do PET são superiores aos da água, independentemente do seu grau cristalino, que varia de amorfo (visualmente transparente), para semicristalino (opaco ou branco), estado obtido a partir das distribuições de fases dentro do polímero (MIRANDA; SILVA, 2004).

Foi observado que um maior conteúdo cristalino induziu uma maior estabilidade térmica intrínseca e, conseqüentemente, a uma temperatura máxima de serviço ( $T_{\max}$ ) mais alta, a qual foi de cerca de 115 a 120° C para o PET semicristalino, e entre 55 e 65° C para o PET amorfo (NISTICÒ, 2020).

Além disso, o PET é extremamente inerte em relação aos demais plásticos, mantendo-se isento de plastificantes (BELTRÁN *et al.*, 2018). Devido às essas propriedades, além da sua leveza, resistência e transparência, o PET é, atualmente, o terceiro plástico mais utilizado nas indústrias de alimentos e bebidas (NISTICÒ, 2020). Seu uso em larga escala favorece processos de reciclagem, tendo em vista a alta disponibilidade e demanda do mercado.

Em complemento, apesar de quimicamente inerte a alguns solventes e reagentes, o PET é sensível a ácidos e bases fortes, bases fracas e hidrocarbonetos, além de propenso ao processo de hidrólise, que atua nas ligações éster da seção amorfa da cadeia principal, induzindo a redução do seu peso molecular. Esta reação é influenciada pela permeabilidade do polímero às moléculas de água e ocorre durante processos de degradação, em temperaturas superiores à de sua transição vítrea ( $T_g$ ) (HOSSEINI *et al.*, 2007), a qual é responsável pela modificação de um estado rígido, para um estado “borrachoso” nos polímeros (MANO; MENDES, 1999).

### ***i. Despolimerização do PET***

Em relação à reciclagem química do PET, a despolimerização (Fig. 6) ganha destaque, uma vez que permite a purificação dos monômeros, a partir da remoção de possíveis contaminantes pós-consumo (NISTICÒ, 2020). Essa abordagem pode ser realizada por meio de processos de hidrólise, metanólise ou glicólise, entre outros, objetivando a conversão do polímero em seus monômeros principais (FEGHALI *et al.*, 2020). No caso da reação de glicólise do PET, o principal monômero obtido é o tereftalato de bis-hidroxietila (BHET), enquanto na reação de hidrólise, tem-se o ácido tereftálico (TPA) (ZUNITA *et al.*, 2023). Independente do processo de reciclagem química escolhido, o mecanismo baseia-se na quebra das ligações éster dentro das

cadeias macromoleculares.

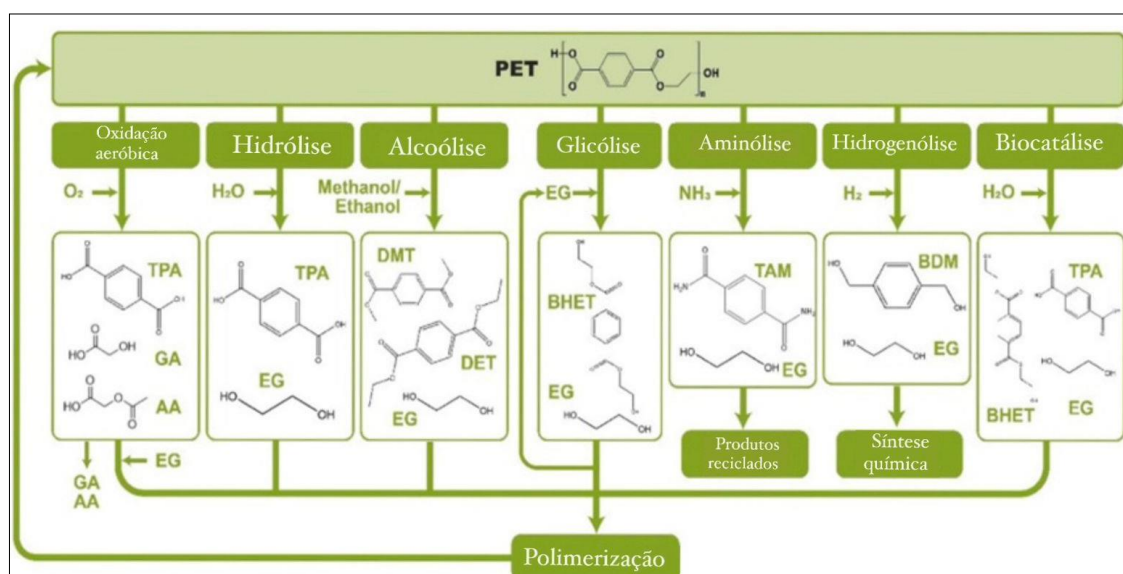


Figura 6 – Produtos obtidos durante diferentes processos de despolimerização do PET.  
Fonte: Adaptado de LI *et al.*, 2022.

Destas, a hidrólise é uma abordagem promissora para a reciclagem do PET, tendo em vista que, em comparação com os outros métodos, os produtos oriundos desse processo podem ser mais facilmente separáveis, e apresentar um TPA com alto grau de pureza (ZHANG *et al.*, 2023).

A despolimerização hidrolítica envolve a incorporação do polímero em uma solução aquosa básica, neutra ou ácida (HAN, 2019). A hidrólise neutra, que utiliza apenas a água como solvente, apesar de mais simples que as demais, não é capaz de remover as impurezas e aditivos presentes no PET reciclado. Além disso, altas temperaturas (200 a 300 °C) e pressões (10 a 40 bar) são necessários para que a reação aconteça, sem contar o grande volume gasto de água ou vapor, o que leva a soluções muito diluídas de etileno glicol (EG), e, conseqüentemente a um isolamento mais difícil e dispendioso (LI *et al.*, 2022).

Quanto às hidrólises ácida e alcalina, geralmente são realizadas pela adição de ácidos fortes, como o HNO<sub>3</sub>, com temperaturas variando entre 85° e 150 °C; ou pela adição de bases fortes, como o NaOH, sob alta temperatura (180–250 °C) e pressão (1–2 Mpa) (LI *et al.*, 2022). Yoshioka *et al.* (2003), em seu estudo envolvendo a hidrólise do PET em NaOH concentrado, necessitaram de uma temperatura de 250 °C e pressão de 5MPa, durante 5 horas, para que um rendimento de aproximadamente 70% de EG em ácido oxálico fosse obtido, uma vez que não foi possível obter TPA sob essas condições

de reação.

Por outro lado, apesar das condições mais brandas de reação durante processos de hidrólise ácida, essa abordagem ainda é inviável em larga escala, devido à alta corrosividade dos ácidos utilizados, além da dificuldade em isolar o EG da reação, e dos grandes volumes de ácido a serem reciclados (LI *et al.*, 2022). Yoshioka *et al.* (1994) analisaram um sistema com uma concentração reduzida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no processo de despolimerização em questão, e apesar de conseguirem alcançar uma conversão de PET em TPA, foi necessário um aumento no tempo de reação para 5 horas, e uma temperatura de 150°C.

Diante disso, o uso de catalisadores de transferência de fases é extremamente recomendado, a fim de diminuir as temperaturas e pressões necessárias durante os processos de hidrólise citados (LI *et al.*, 2022). Além disso, a utilização desses catalisadores em substituição a ácidos e bases fortes, pode representar uma alternativa mais sustentável, a depender do seu caráter e toxicidade.

### **3.2 Microplásticos**

O plástico pode ser observado no ambiente em sua forma primária ou secundária. Na primária, o material encontra-se no seu formato/tamanho original, de acordo com sua fabricação. Existem materiais plásticos em tamanho macro e micro, esses últimos encontrados geralmente na forma de resinas plásticas, como os *pellets*, os quais são utilizados como matéria prima para a transformação de termoplásticos, ou os *microbeads*, usados como produto na indústria de cosméticos ou como abrasivos dérmicos em esfoliantes, por exemplo (CRAWFORD; QUINN, 2016).

Por outro lado, os plásticos secundários são aqueles derivados de materiais plásticos maiores. Isso ocorre em consequência do descarte inadequado desse material, que fica exposto a processos naturais do meio ambiente, como foto-oxidação, temperatura, abrasão física e salinidade, entre outros, e assim, fragmenta-se em partículas menores (HANUM; HASSAN; JIANG, 2021). Ao atingirem tamanhos inferiores a 5mm, essas partículas recebem a denominação de microplásticos (MPs) (MASSOS; TURNER, 2017). Partículas menores que 100 nanômetros recebem a denominação de nanoplasticos (NPs) (BLÄSING; AMELUNG, 2018).

Os MPs são hidrofóbicos e possuem caráter orgânico, além de apresentarem grande área superficial e uma forte tendência de interagir com microorganismos (GAO;

LIU; SONG, 2019) quando dispostos, de forma inadequada, nos compartimentos ambientais. Além disso, essas características podem proporcionar uma capacidade de reter poluentes, através de processos de adsorção. Por isso, os MPs podem conter além de aditivos como pigmentos e estabilizadores oriundos do processo industrial, (PARRISH; FAHRENFELD, 2019), fármacos, pesticidas, herbicidas; bifenilas policloradas (PCBs) (LIU et al., 2019; RODRIGUES et al., 2019; AVIO; GORBI; REGOLI, 2017; WANG et al., 2019) metais tóxicos (CHEN et al., 2019; HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2014; DAVARPANAH; GUILHERMINO, 2015) dentre outros. Os possíveis mecanismos de adsorção com contaminantes orgânicos podem ser observados por meio da Figura 7.

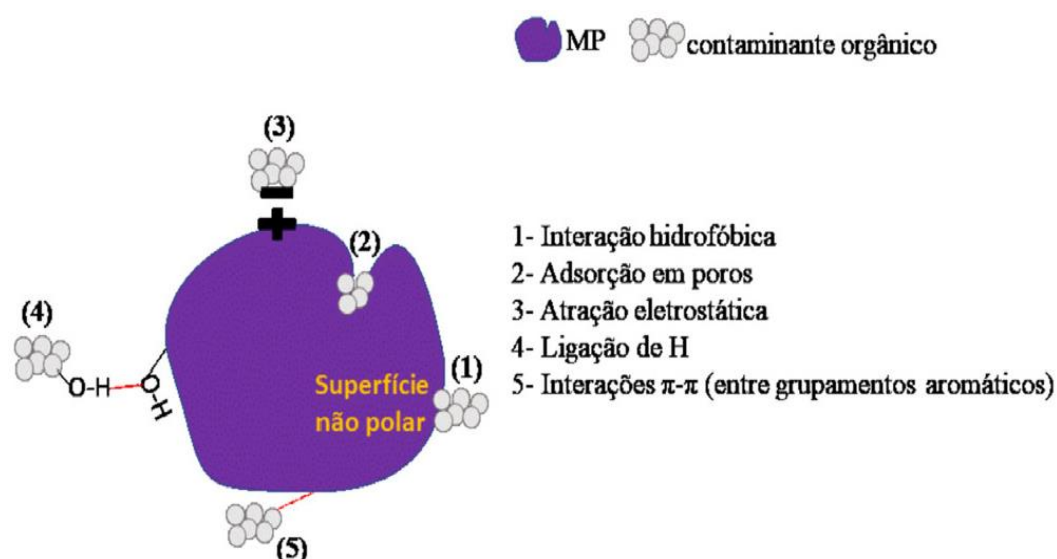


Figura 7 – Mecanismos de adsorção entre microplásticos e contaminantes orgânicos.  
 Fonte: VARGAS *et al.*, 2022.

Dependendo do seu tipo, tamanho, forma e propriedades, o MP pode flutuar, se depositar no fundo de um corpo hídrico ou permanecer na coluna d'água. Ademais, fenômenos de sorção são também muito relevantes, pois quanto maior a quantidade de organismos e compostos orgânicos ou inorgânicos adsorvidos, maior torna-se a densidade do microplástico e, portanto, maior a probabilidade de sedimentação (WRIGHT; KELLY, 2017).

Estudos concluíram que as estações de tratamento de águas residuárias (ETE's) convencionais não são capazes de remover todos os microplásticos presentes nos efluentes, e que, embora possam reduzir a concentração desses poluentes em cerca de 98% (PAN *et al.*, 2023), estima-se que 65 milhões de unidades ainda são lançados diariamente nos corpos hídricos (MURPHY *et al.*, 2016). Essas partículas, em associação

com os microplásticos de origem secundária, podem ser ingeridas por organismos aquáticos, causando-lhes diversos efeitos toxicológicos, além de serem transferidas pela teia trófica, até os seres humanos (LARA, 2022). As rotas dos microplásticos na natureza, bem como seus mecanismos de transferência, estão ilustrados por meio da Fig. 8.

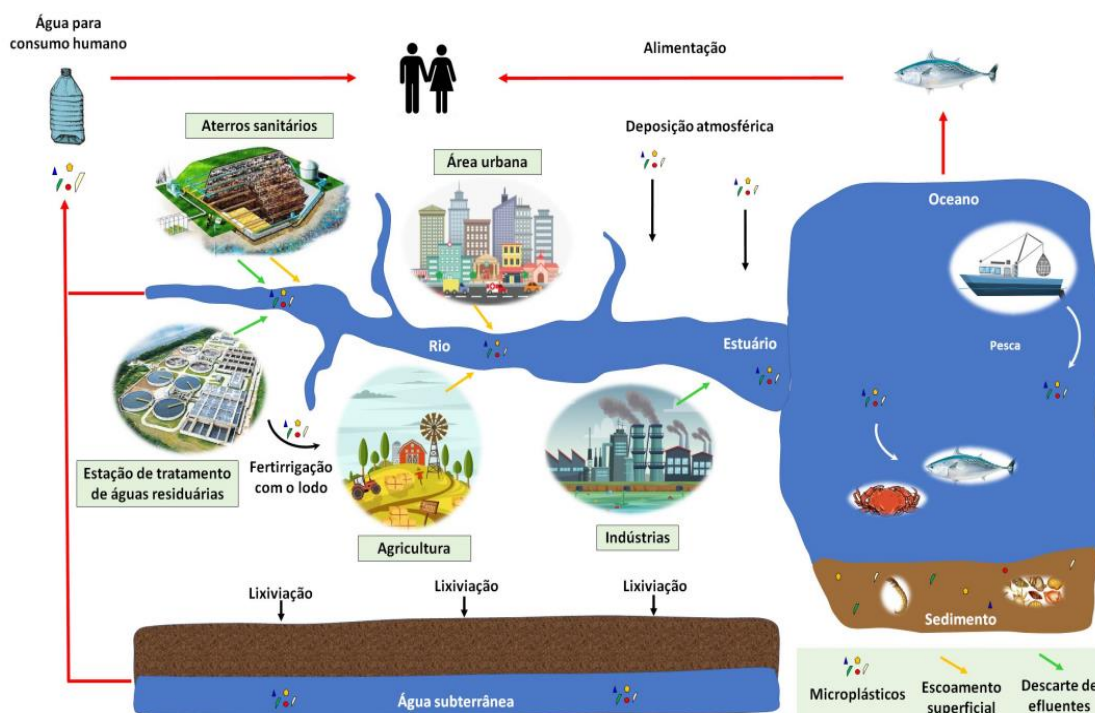


Figura 8 – Rotas dos microplásticos na natureza.

Fonte: CAIXETA *et al.*, 2022.

Tendo isso em vista, diversos estudos têm apresentado evidências da ingestão de MPs por humanos, por meio da comprovação da presença desses poluentes em alimentos de origem animal (ARIAS *et al.* 2019); vegetal (CHEN *et al.*, 2020); e, até mesmo, em água potável (VALSAN *et al.*, 2023). Em 2021, Ragusa e colaboradores apresentaram, pela primeira vez, evidências de partículas microplásticas em placentas humanas, e citaram como possíveis danos uma redução no desenvolvimento e na diferenciação (RAGUSA *et al.*, 2021).

Mesmo o plástico sendo considerado um material inerte, diversas são as vias pelas quais os microplásticos podem causar danos, com sua citotoxicidade sendo influenciada por características como forma, solubilidade e carga superficial (SHARMA; CHATTERJEE, 2017). No que refere-se aos efeitos físicos, a biopersistência dos microplásticos pode levar a um conjunto de efeitos biológicos, como inflamação, genotoxicidade e necrose, os quais podem causar danos nos tecidos, fibrose e



carcinogênese (WRIGHT; KELLY, 2017).

Já em relação aos efeitos químicos, sabe-se que estes estão relacionados à composição do próprio polímero, bem como à lixiviação de produtos químicos não ligados e monômeros residuais, além da dessorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos associados (HOCs) (MATO *et al.*, 2001).

Apesar dos avanços no desenvolvimento de métodos de remoção de microplásticos dos ambientes aquáticos (Fig. 9), muitas ainda são as lacunas a serem preenchidas. De acordo com Pan *et al.* (2023), as tecnologias mais promissoras são, entre outras: Biorreator de Membrana, o qual necessita de altos investimentos iniciais (XIAO *et al.*, 2019); Degradação Fotocatalítica, com metodologia complexa e ainda em fase laboratorial; e Biodegradação, com resultados de baixa eficiência. Os autores concluíram que uma das melhores formas de eliminar os riscos ecológicos causados pelos microplásticos, seria por meio da sua extração e posterior reciclagem (PAN *et al.*, 2023).

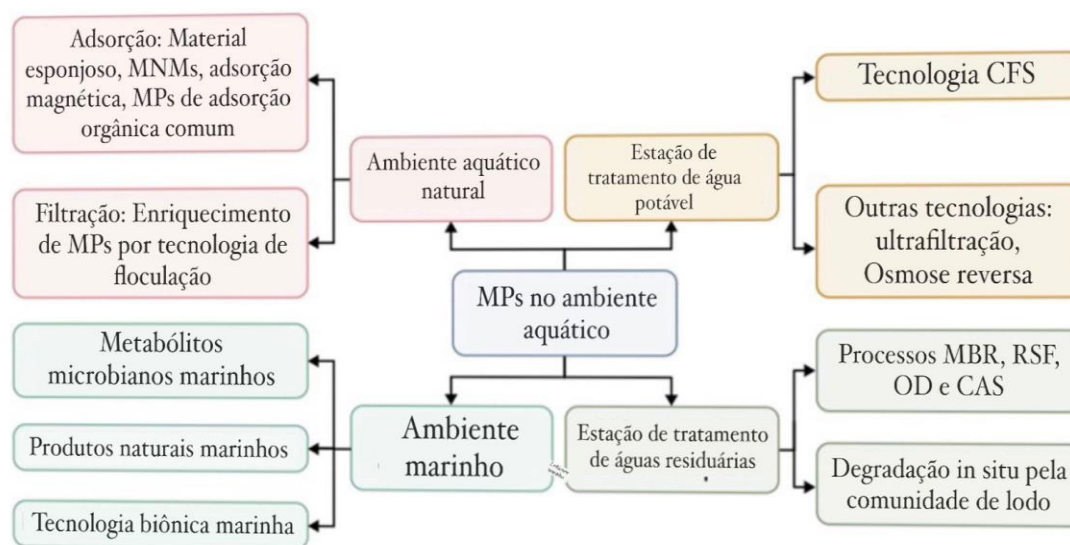


Figura 9 - Tecnologias de remoção de microplásticos em diferentes ambientes aquáticos.  
Fonte: Adaptado de PAN *et al.*, 2023.

### 3.2.1 Reciclagem de microplásticos

Sabe-se que os microplásticos apresentam particularidades, se comparados aos materiais plásticos de granulometria maior, principalmente devido à sua característica de fácil adsorção com contaminantes (HANIF *et al.*, 2022), o que lhes confere uma composição muitas vezes heterogênea, mas também devido à sua maior

exposição a processos de degradação no meio ambiente (ZHU *et al.*, 2019). Dessa forma, é crescente a necessidade de analisar e, quando necessário, adaptar os processos de reciclagem para esse tipo de partícula.

De acordo com o estudo de Reimonn *et al.* (2019), as estratégias emergentes de reciclagem de microplásticos estão relacionadas a técnicas de extração com solvente e processos hidrotermais, os quais estão sumarizados no Quadro 3.

Quadro 3 – Processos de reciclagem de microplásticos atualmente disponíveis.

	Reciclagem química	Extração com solvente	Pirólise	Processos hidrotermais
Descrição	Reciclagem secundária	Dissolução para extração do polímero desejado	Despolimerização por calor	Despolimerização por fluidos sub/supercríticos de alta seletividade
Produtos	Plástico reciclado ou outros produtos	Polímeros reciclados sem contaminantes	Óleos Monômeros	Óleos Nafta Monômeros aromáticos
Condições de reação	Padrões de fabricação para diferentes polímeros	25° - 150°C Pressão ambiente	400° - 800°C Sem uso de solvente / água	350° - 600°C 5-35Mpa Água/co-solventes

Fonte: Adaptado de REIMONN *et al.*, (2019).

Uma análise dos apontamentos acerca do tema permite-nos concluir que os processos de reciclagem de microplásticos são os mesmos comumente utilizados na reciclagem de partículas maiores (KUMAR; YU; THAKUR, 2023), diferenciando-se apenas pela necessidade de análises mais específicas de composição química do material, a fim de comprovar a inexistência de degradações e outros contaminantes adsorvidos, após o processo (REIMONN *et al.*, 2019).

Dentre os métodos mais recomendados para analisar as partículas microplásticas estão a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a Cromatografia acoplada à Espectrometria de Massas, e os ensaios térmicos, como a Termogravimetria e sua derivada (TG), uma vez que são capazes de apresentar uma quantificação indireta das misturas poliméricas presentes, e/ou dados de composição (REIMONN *et al.*, 2019).

### 3.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais líquidos com ponto de fusão geralmente inferior a 100°C, que tem atraído bastante atenção por sua facilidade em serem sintetizados, de forma a apresentar características como baixa volatilidade e toxicidade, além de propriedades como resistência à vaporização, estabilidade térmica, capacidade de serem modificados em nível estrutural e possibilidade de reuso (ZUNITA *et al.*, 2021).

O primeiro relato sobre o estudo com LIs é de 1914, quando o nitrato de etilamônio foi sintetizado por Paul Walden, através de uma reação de neutralização entre a etilamina e o ácido nítrico concentrado (FRY; PIENTA, 1985). Os líquidos iônicos da primeira geração, propostos entre as décadas de 70 e 80, foram utilizados como potenciais eletrólitos em baterias, enquanto os da segunda geração apresentaram os primeiros estudos de manipulação das propriedades físicas e químicas, através da substituição de ânions e cátions (BODIN *et al.*, 2023). Apenas no início do século 21 os LIs de terceira geração foram introduzidos, com o conceito de “task specific ionic liquids”, onde, de posse de determinadas características, qualquer composição desejada pode ser formada (HOSSAIN *et al.*, 2023).

Em termos gerais, esses compostos são formados por íons de um cátion orgânico e um ânion, o qual pode ser orgânico ou inorgânico (KIANFAR; MAFI, 2020). Enquanto os ânions formadores desses compostos são responsáveis pelas suas propriedades e interações químicas, os cátions são encarregados das propriedades físicas, como pontos de fusão, viscosidade e densidade (ZUNITA *et al.*, 2023).

De acordo com Smith (2015), ao combinar um único cátion com um ânion, 106 combinações possíveis de LIs são obtidas. Ou seja, enquanto são conhecidos cerca de 600 solventes convencionais destinados ao uso industrial, existem pelo menos um milhão de líquidos iônicos que podem ser preparados laboratorialmente (SMITH, 2015). Com isso, esses compostos vêm sendo cada vez mais utilizados em substituição aos solventes orgânicos convencionais, por representarem, na maior parte das vezes, uma alternativa mais sustentável e econômica (RAŽIĆ; GADŽURIĆ; TRTIĆ-PETROVIĆ, 2023).

Diante das suas características favoráveis, os líquidos iônicos foram aplicados com sucesso em processos de separação e extração (JIAO *et al.*, 2015; MABASO; REDHI; MOODLEY, 2012; VENTURA *et al.*, 2017; VEREYCKEN *et al.*,

2020; TIAN *et al.*, 2015), além de dissolução eficaz de compostos (SULAIMAN *et al.*, 2019; VÁZQUEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2020; SAS *et al.*, 2020; SKORONSKI *et al.*, 2020). Isso ocorre porque enquanto alguns LIs são totalmente miscíveis com a água, outros são suficientemente hidrofóbicos para aplicações na extração de uma fase aquosa (HOLBREY; SEDDON, 1999).

Os líquidos iônicos podem ser classificados como próticos ou apróticos. Os (LIPs) são assim classificados por serem sintetizados a partir de uma transferência de prótons de um ácido de Brønsted, para uma base de Brønsted, diferenciando-se assim, dos apróticos (LIAs), principalmente pela inexistência de um próton ativo nos cátions deste último (REIS *et al.*, 2017). Além disso, os LIPs geralmente apresentam características que os tornam mais atraentes, como custo inferior, miscibilidade com solventes polares e apolares, maior estabilidade, síntese mais simples e menor toxicidade (RAŽIĆ; GADŽURIĆ; TRTIĆ-PETROVIĆ, 2023).

Entretanto, estudos demonstram que os LIAs ainda são maioria na literatura (ZUNITA *et al.*, 2023), principalmente os baseados no imidazólio, composto que pode apresentar maior toxicidade que solventes orgânicos convencionais (STASIEWICZ *et al.*, 2008). Diante disso, e buscando-se sintetizar líquidos iônicos ecologicamente corretos, os LIs a base desse composto foram suprimidos da seleção desta pesquisa, enquanto o foco foi dado aos líquidos iônicos próticos, formados por íons com cadeias alquílicas curtas ou cátions de colina, características que demonstraram apresentar menores toxicidades (MOHAN *et al.*, 2022).

Assim, dentre uma seleção de LIs com características favoráveis à dissolução plástica, quatro possíveis LIPs foram selecionados, os quais são formados pelos cátions Tetrametilamônio ([TeMA]<sup>+</sup>), Trietanolamina [TEOA]<sup>+</sup>, Colina ([Ch]<sup>+</sup>) e 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene ([DBNH]<sup>+</sup>).

O cátion tetrametilamônio (Fig. 10) é o mais simples entre os sais de amônio quaternários, e apresenta a menor cadeia alquil do grupo, o que sugere interações mais fortes com a água e, portanto, maior hidrofiliabilidade (GOVINDA *et al.*, 2015). Sabendo-se que a redução na hidrofobicidade da cadeia alquílica é um fator crítico na redução da toxicidade do LI (MOHAN *et al.*, 2022), o papel do cátion em questão na síntese de um LIP foi analisado mais detalhadamente.

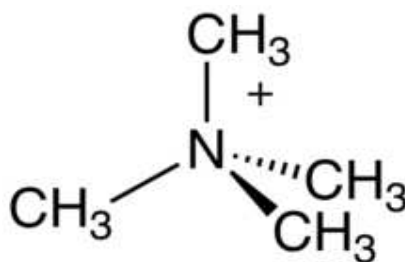


Figura 10 – Representação da estrutura química do cátion tetrametilamônio.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Já a trietanolamina é uma amina terciária que atua como uma base fraca, devido ao par solitário de elétrons no átomo de nitrogênio (GRUZDEV *et al.*, 2018). Alguns estudos demonstraram que líquidos iônicos sintetizados a partir desse cátion geralmente apresentam características de baixa toxicidade (PERIC *et al.*, 2011). Uma representação da estrutura química da trietanolamina pode ser observada pela Figura 11.

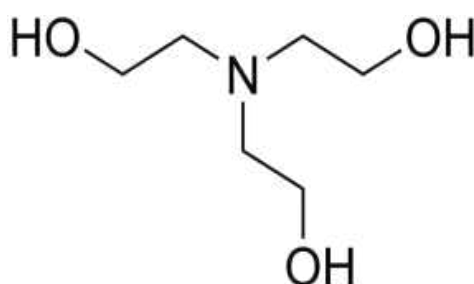


Figura 11 – Representação da estrutura química da trietanolamina.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O cátion colina (Fig. 12), geralmente apresentado na forma de cloreto de colina, é um sal de amônio quaternário de baixo custo, que apresenta características não tóxicas e não inflamáveis (KALLA *et al.*, 2017). Devido a essas propriedades, são crescentes as pesquisas que utilizam esse cátion no desenvolvimento de líquidos iônicos sustentáveis (KALLA *et al.*, 2017).

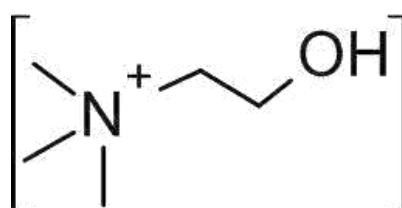


Figura 12 – Representação química da estrutura do cátion colina.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Enquanto isso, o cátion 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (Fig. 13) é uma base amidina utilizada em sínteses orgânicas, que quando destinada à formulação de líquidos iônicos atua como uma superbases (XU *et al.*, 2019). Muazzam *et al.* (2021) relataram que alguns LIs de superbases são seguros e até menos tóxicos que LIs à base de colina, dependendo dos íons utilizados.

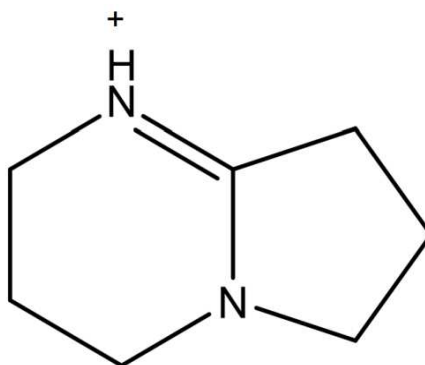


Figura 13—Representação química da estrutura do cátion 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 3.3.1 Líquidos iônicos em processos de reciclagem do plástico

É crescente a investigação relacionada à capacidade dos líquidos iônicos em aumentar a eficiência de métodos de reciclagem química, os quais, em sua maioria, exigem altas temperaturas e pressões, além de longos tempos de reação e grandes quantidades de catalisadores, geralmente tóxicos (MOHAN *et al.*, 2022).

Até o momento, diversos estudos foram realizados, para diferentes resíduos plásticos, como o PET e o PC, tendo sido comprovado que os líquidos iônicos, principalmente os oriundos do cátion imidazólio, podem aumentar a solubilidade e a atividade das reação de despolimerização (LIU *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2013; ALSABAGH *et al.*, 2015; HU; WU; ZHU, 2018; SILVA *et al.*, 2018; MARULLO *et al.*, 2021), principalmente devido às suas propriedades termodinâmicas (MOHAN *et al.*, 2022).

Dentre os processos mais estudados de reciclagem química do plástico na presença de líquidos iônicos estão a glicólise e a hidrólise, as quais tem sua eficiência analisada a partir de cálculos de conversão do polímero nos seus monômeros principais. Em todas as investigações, o uso de LIs como catalisadores favoreceu a conversão do PET e o rendimento dos produtos, após aprimoramentos na temperatura e nos tempos de

reação, mantendo-se a pressão atmosférica. Com isso, muitos dos processos de reciclagem atingiram valores superiores a 90% de conversão de PET e rendimento BHET ou TPA (YUE *et al.*, 2014; AL-SABAGH *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2021).

Entretanto, apesar dos resultados favoráveis, a demanda energética associada aos processos de reciclagem química ainda é significativa, uma vez que altas temperaturas e longos tempos de reação ainda são relatados, mesmo com o uso de LIs (Quadro 4). Este cenário possivelmente está atrelado ao tipo de líquido iônico selecionado para uso nesses processos (ZUNITA *et al.*, 2023).

Quadro 4 - Visão geral das condições de reação em processos de reciclagem química do PET com LIs como catalisadores.

Líquido iônico	Tipo de reação	Condições de reação	Produtos	Referência
[bmim][ZnCl <sub>3</sub> ]	Glicólise	190°C; 5h	BHET	Yue <i>et al.</i> (2014)
[amim][ZnCl <sub>3</sub> ]	Glicólise	175°C; 1,25h	BHET	Wang <i>et al.</i> (2013)
[bmim][OAc]	Glicólise	190°C; 3h	BHET	Al-Sabaghet <i>al.</i> (2015)
[bmim]Cl	Hidrólise	170°C; 4,5h	TPA	Liu <i>et al.</i> (2009)
[toma]Br	Hidrólise	85°C; 2,2h	TPA	Hu <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Elaborado pela autora (2023), de acordo com ZUNITA *et al.*, 2023.

Diante da necessidade de identificar LIs apropriados para a dissolução plástica, Mohan e colaboradores (2022) realizaram um mapeamento computacional voltado a aprimorar as combinações de cátions e ânions usados na síntese de líquidos iônicos voltados à essa aplicação.

Para isso, foram levadas em consideração propriedades termodinâmicas, como o coeficiente de atividade logarítmica ( $\ln \gamma$ ) e as entalpias de excesso (HE) de resíduos plásticos, quando em contato com diferentes cátions e ânions (Fig. 14). Ao final do estudo os autores concluíram que quanto menor fosse o valor desses parâmetros, maior seria a dissolução do PET (MOHAN *et al.*, 2022).

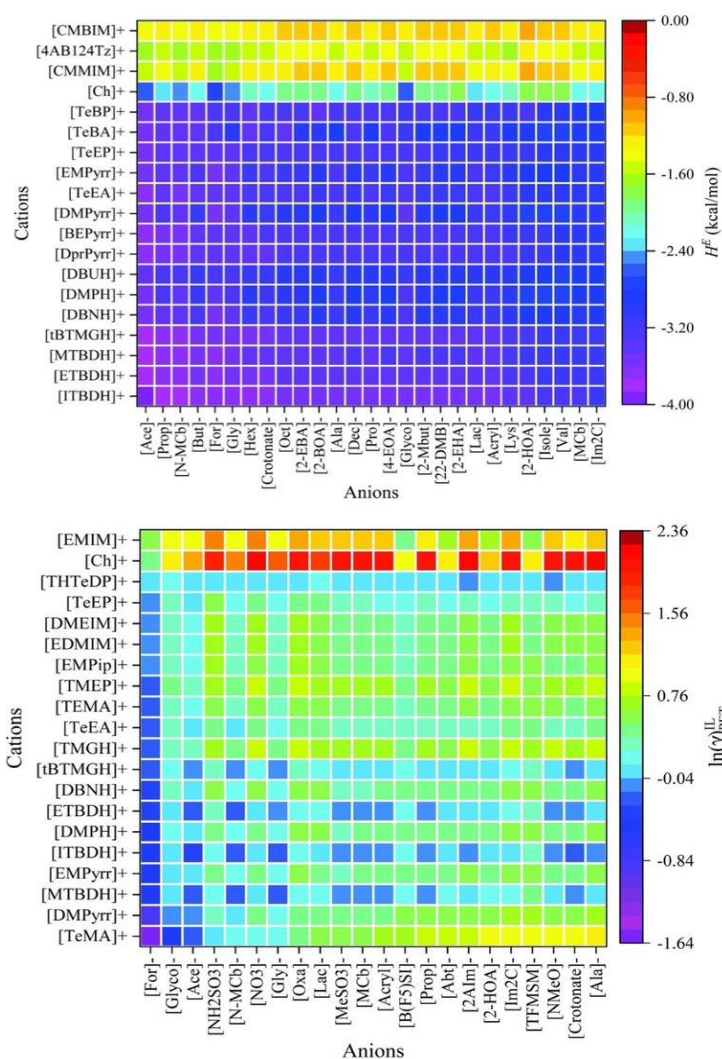


Figura 14 – Representação gráfica do excesso de entalpia e atividade logarítmica do PET em diferentes LIs a 363,15 K, pelo modelo COSMO-RS.

Fonte: MOHAN *et al.*, 2022.

O estudo demonstrou que ânions como acetato, formiato, glicinato e N-metilcarbamato, em combinação com cátions como superbases, amônio e pirrolidínio foram considerados os melhores solventes para uso na dissolução plástica. O cálculo de excesso de entalpia demonstrou que fortes interações de ligações de hidrogênio entre o polímero e o LI são fatores vitais para que ocorra uma dissolução eficiente, com o ânion e o cátion do IL tendo um efeito similar no processo. Além disso, percebeu-se que o uso de íons de tamanho menor garante o aprimoramento da polaridade do líquido iônico, além de apresentar um acceptor de ligação de hidrogênio mais forte, e capacidade doadora para solvatar um polímero plástico (MOHAN *et al.*, 2022).



#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados foram divididos entre as etapas de síntese e caracterização dos líquidos iônicos práticos (Tópicos 4.1 e 4.2), hidrólise dos microplásticos PET (Tópico 4.3), e caracterização dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise (Tópico 4.4). Os materiais utilizados em cada etapa da metodologia encontram-se resumidos no Quadro 5.

Quadro 5 – Listagem dos materiais utilizados durante as etapas da metodologia.

<b>Síntese dos líquidos iônicos</b>			
<b>Reagente</b>	<b>CAS</b>	<b>Pureza</b>	<b>Observações</b>
<b>Cloreto de colina</b>	67-48-1	≥99%	-
<b>Hidróxido de potássio</b>	1310-58-3	90%	-
<b>1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene</b>	3001-72-7	98%	-
<b>Hidróxido de tetrametilamônio</b>	75-59-2	-	25% em H <sub>2</sub> O
<b>Ácido fórmico</b>	64-18-6	≥85%	-
<b>Ácido acético</b>	64-19-7	≥99,5%	-
<b>Etanol</b>	64-17-5	99,5%	-
<b>Filtro Millipore</b>	-	-	0,45 μm de porosidade
<b>Hidrólise dos microplásticos</b>			
<b>Reagente</b>	<b>CAS</b>	<b>Pureza</b>	<b>Observações</b>
<b>Grânulos de PET semi-cristalino</b>	25038-59-9	-	-
<b>Hidróxido de sódio</b>	1310-73-2	≥97,0%	1M
<b>Ácido clorídrico</b>	7647-01-0	<b>37%</b>	-

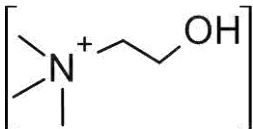
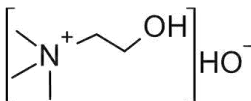
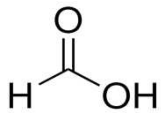
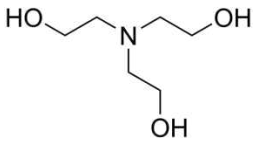
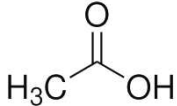

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

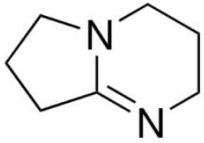
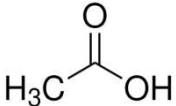
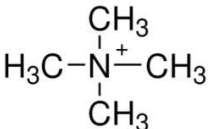
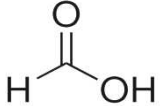
#### 4.1 Síntese de líquidos iônicos práticos

Neste trabalho buscou-se utilizar ácidos e bases como fontes de cátions e ânions recomendados na literatura por serem capazes de realizar a dissolução plástica, em especial dopoli(tereftalato de etileno) (PET), como é o caso da superbase 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), e dos ácidos fórmico e acético (MOHAN *et al.*, 2022).

No Quadro 6 são apresentados os cinco líquidos iônicos sintetizados, de acordo com os cátions e ânions utilizados, bem como sua estrutura química, descrição e abreviatura.

Quadro 6–Descrição, estrutura química e abreviatura dos líquidos iônicos sintetizados.

<b>Cátion: Colina</b>				
				
Fonte do ânion	Nome	Abreviatura	Código	Estrutura química
Hidróxido de potássio	(2-hidroxietil)-trimetilamônio	[ChOH]	-	
Ácido fórmico	Formiato de colina	[ChFor]	LIP1	
<b>Cátion: Trietanolamina</b>				
				
Fonte do ânion	Nome	Abreviatura	Código	Estrutura química
Ácido acético	Acetato de trietanoamônio	TEAA	LIP2	
<b>Cátion: 1,5 Diazabicyclo[4.3.0]non-5 ene]</b>				
				

				
Fonte do ânion	Nome	Abreviatura	Código	Estrutura química
Ácido acético	Acetato de 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene	[DBNH][OAc]	LIP3	
<b>Cátion: Tetrametilamônio</b>				
				
Fonte do ânion	Nome	Abreviatura	Código	Estrutura química
Ácido fórmico	Formiato de tetrametilamônio	[TeMA][For]	LIP4	

Fonte: elaborada pela autora (2023).

#### 4.1.1 Síntese do líquido iônico hidróxido de colina [ChOH]

A síntese do hidróxido de colina ocorreu por meio de uma reação equimolar entre o cloreto de colina e o hidróxido de potássio (Fan *et al.*, 2013). Para isso, 0,5 mol (69,81g) de cloreto de colina e 0,5 mol (28,05g) de hidróxido de potássio foram, primeiramente, pesados e diluídos, separadamente, em etanol 99,5% (v/v). Em seguida, os reagentes foram adicionados a um balão de três bocas de volume reacional de 250mL, o qual foi equipado com um agitador magnético e um condensador de refluxo, a fim de evitar perdas por evaporação do solvente. A reação foi conduzida a 60 °C, 600 rpm por 24 horas.

Após o tempo de reação estabelecido, a solução foi filtrada a vácuo utilizando um filtro Millipore com 0,47µm de porosidade, à temperatura ambiente (25°C). O procedimento de filtração visava remover o KCl formado durante a síntese, e, por isso, foi repetido três vezes. Em seguida, a mistura foi submetida ao processo de evaporação a vácuo, a 60°C e por 24h, utilizando evaporador rotativo (QUIMIS, modelo Q344B2). O procedimento de síntese foi ilustrado na Figura 15.

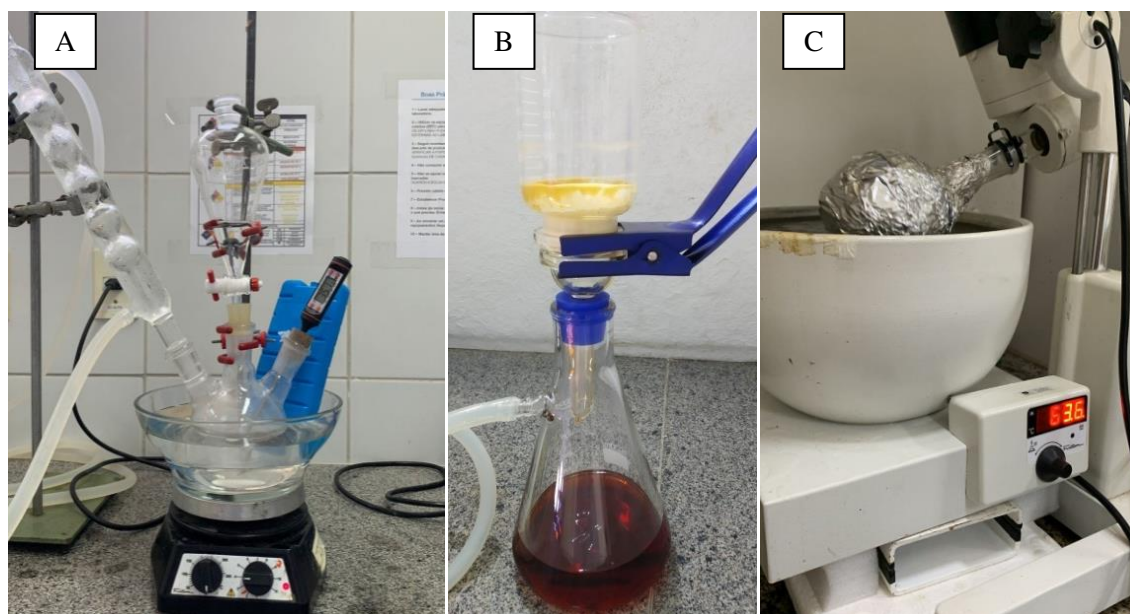


Figura 15 – Procedimento de síntese do líquido iônico [ChOH]. A- Processo de mistura da fonte de cátion e da fonte do ânion, sob agitação, tempo e temperatura determinados; B – Filtração para remoção do KCl produzido; C – Processo de rotaevaporação.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O produto formado foi armazenado em vidro âmbar e acondicionado na geladeira para posterior utilização. Para ser utilizado, tendo em vista os possíveis ganhos de umidade, o [ChOH] foi seco novamente seguindo o mesmo procedimento de rotaevaporação relatado. A Figura 16 apresenta a reação de síntese do líquido iônico [ChOH].

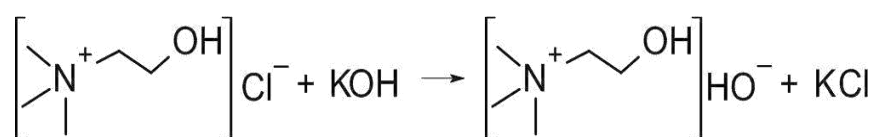


Figura 16 – Reação de síntese do hidróxido de colina [ChOH].

Fonte: Reis (2021).

O procedimento de síntese dos outros líquidos iônicos segue o ilustrado pela Figura 15 (exceto Fig. 15B).

#### 4.1.2 Síntese do líquido iônico formiato de colina [ChFor]

O LIP1 foi sintetizado a partir de uma mistura equimolar de hidróxido de colina [ChOH] e ácido fórmico ( $\geq 85\%$ ). Para isso, 0,5mol (60,60g) de [ChOH] foi

adicionado a um balão de três bocas de 250mL, equipado com um dispositivo de condensação para refluxo e um termômetro. Em seguida, em banho de gelo (0°C) e sob agitação contínua, 0,5 mol (23,01g) do ácido foi gotejado lentamente sobre a substância. A mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa por 24h e temperatura ambiente (25°C). Posteriormente, a solução foi rotaevaporada a 70°C sob vácuo, por meio de um evaporador rotativo (QUIMIS, modelo Q344B2), e armazenada a 28 °C em frasco âmbar, a fim de evitar degradação pela luz (MEERA *et al.*, 2011). A reação de síntese do LI pode ser observada por meio da Figura 17.

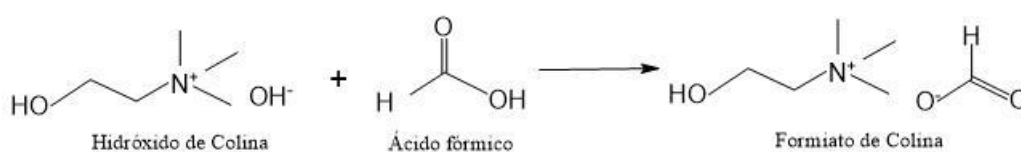


Figura 17 – Reação de síntese do formiato de colina [ChFor].

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

#### 4.1.3 Síntese do líquido iônico acetato de trietanoamônio [TEAA]

O LIP2 foi sintetizado a partir de uma reação entre a trietanolamina ( $\geq 99\%$ ) e ácido acético ( $\geq 99.5\%$ ). Para esse experimento, 1 mol de trietanolamina (101,2g) foi adicionado ao balão, seguido por um gotejamento lento de 1,5 mols (90,1g) de ácido acético. A mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa a 70°C por 1 hora e, em seguida, a 80°C, por 2 horas. Posteriormente a solução foi rotaevaporada a 80°C sob vácuo, por meio de um evaporador rotativo (QUIMIS, modelo Q344B2), e armazenada a 28 °C em frasco âmbar, a fim de evitar degradação pela luz (REHMAN *et al.*, 2017). Na Figura 18 é apresentada a reação de síntese do [TEAA].



Figura 18 – Reação de síntese do acetato de trietanoamônio.

Fonte: REHMAN *et al.*, (2017).

#### 4.1.4 Síntese do líquido iônico acetato de 1, 5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene [DBNH][OAc]

O LIP3 foi sintetizado a partir de uma mistura equimolar entre a superbase 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene] (DBN) e o ácido acético ( $\geq 99.5\%$ ). Assim, 0,1

mol(12,4g) de DBN foi adicionado ao meio reacional, seguido pelo gotejamento de 0,1 mol (6g) de ácido acético. Inicialmente, a mistura foi agitada e resfriada para 25°C, a fim de desviar a entalpia da reação exotérmica.

Em seguida, próximo ao fim do gotejamento, o sistema foi aquecido a 70°C para evitar a solidificação do LI. A solução permaneceu então sob agitação magnética por mais 1h, para garantir a conclusão da reação (GUIZANI *et al.*, 2020). Da mesma forma dos anteriores, armazenou-se o líquido iônico a 28 °C em frasco âmbar, a fim de evitar degradação pela luz. A reação de síntese pode ser observada na Figura 19.

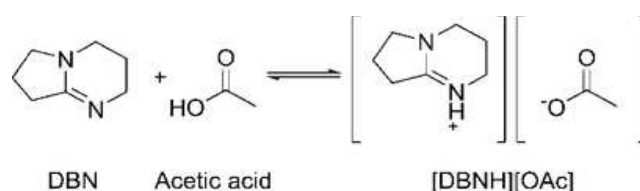


Figura 19 – Reação de síntese do [DBNH][OAc].

Fonte:OSTONEN *et al.*, 2016.

#### 4.1.5 Síntese do líquido iônico formiato de tetrametilamônio [TeMA][For]

O LIP4foi sintetizado a partir de uma mistura equimolar de hidróxido de tetrametilamônio [TMAH] e ácido fórmico( $\geq 85\%$ ). Assim, 1,5 mols (136,7g) de [TMAH]foi adicionado ao balão de três bocas, seguido pelo gotejamento lento de 1,5 mols (69,1g) de ácido fórmico. A solução permaneceu sob agitação magnética por 24h em temperatura ambiente (25°C). Em seguida, a solução foi rotaevaporada a 60°C sob vácuo.O líquidoiônico obtido foi armazenado a 28 °C em frasco âmbar, a fim de evitar degradação pela luz. A Figura 20 traz a reação de síntese do LI em questão.



Figura 20 – Reação de síntese do [TeMA][For].

Fonte:Elaborada pela autora (2023).

## 4.2 Caracterização dos líquidos iônicos

Visando averiguar a qualidade dos líquidos iônicos produzidos e devido à limitação de dados encontrados na literatura, foram realizadas análises de FT-IR, RMN

$^1\text{H}$ , viscosidade, densidade e toxicidade aguda desse material frente a *Artemia salina*.

#### **4.2.1 Propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados**

As medições da densidade e viscosidade dos líquidos iônicos foram realizadas utilizando o viscosímetro digital SVM 3000 - Anton Paar, e aconteceram no Laboratório de Termodinâmica e Separação – LTS, parte integrante do GPTA-UFC. Cada análise envolveu a injeção de uma amostra de 5 mL. Além disso, o pH dos LIs e do produto sintetizado foi avaliado por meio do uso de papel de pH.

#### **4.2.2 FT-IR dos líquidos iônicos sintetizados**

As análises de FT-IR foram realizadas no Laboratório de Equilíbrio de Fases - LEF (UFC). Para isso, o equipamento Cary 630 da Agilent Technologies foi utilizado, o qual possibilita análises de sólidos e líquidos. Os espectros de transmitância foram coletados utilizando a faixa de comprimento de onda de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 8  $\text{cm}^{-1}$  e 32scans.

#### **4.2.3 RMN de $^1\text{H}$ dos líquidos iônicos sintetizados**

Os espectros RMN de  $^1\text{H}$  dos LIP1, LIP2 e LIP3 foram obtidos no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear – CENAUREN (UFC), por meio de um equipamento Bruker (Avance DRX 500). Foram utilizadas amostras de 30 mg de cada líquido iônico, as quais foram dissolvidas separadamente em 500  $\mu\text{L}$  de dimetil-sulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ , Cambridge Isotope Laboratories). Para o processamento dos dados utilizou-se o programa VNMRJ™ 4.0. As alterações nas posições químicas foram indicadas em partes por milhão (ppm) e referenciadas com base no sinal do resíduo não deuterado do solvente 2,50 ( $^1\text{H}$ ).

Os espectros RMN de  $^1\text{H}$  do LIP4 foram cedidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, e realizados em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz, equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (HF/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. Nesse caso, o líquido iônico foi dissolvido em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### 4.2.4 Ensaio de toxicidade aguda dos líquidos iônicos sintetizados

Os ensaios de toxicidade foram realizados frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, seguindo a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982) e Santos e Piovezan (2019).

A *Artemia salina* é um organismo invertebrado, componente da fauna de águas salinas e ecossistemas marinhos, e sua escolha deu-se por estudos anteriores que utilizaram-o, com sucesso, na estimativa da toxicidade de líquidos iônicos (GOUVEIA *et al.*, 2014).

Assim, o ensaio iniciou-se pela incubação de 0,2g de cistos de *Artemia salina*, para que ocorresse sua eclosão, em 200 mL de uma solução de água do mar, durante 48 horas, a uma temperatura de  $(24 \pm 2)$  °C e fornecimento constante de ar e luz. Os náuplios eclodidos foram separados dos cistos não eclodidos com base em sua atração pela luz.

O teste foi conduzido em microplacas contendo 24 poços, nos quais foram preparadas concentrações de 20, 200, 500 1000 e 2000 mg/L de [ChFor], [TEAA], [DBN][OAc] e [TeMA][For] dissolvidos em água do mar, com um volume final de 1 mL. Em cada poço, foram adicionados 10 náuplios do microcrustáceo e incubados por 24 e 48 horas. Também foi realizado um ensaio nas mesmas condições, utilizando apenas água do mar como controle negativo. O experimento foi conduzido em triplicata.

Após esse período, o número de microcrustáceos vivos e mortos foi contado, considerando-se como mortas as *Artemias salinas* que permaneceram imóveis por mais de 10 segundos. Após a realização da contagem, foi determinada a média de mortalidade para cada concentração testada, observando-se que a taxa de mortalidade no controle negativo não deve exceder 10% para que o teste seja considerado válido. A  $CL_{50}$  (concentração letal para 50% dos organismos) foi calculada para todas as amostras utilizando o método de probit e os resultados foram comparados com resultados encontrados na literatura (SANTOS; PIOVEZAN, 2019).

### 4.3 Hidrólise dos microplásticos PET

O processo de despolimerização do PET foi analisado sob condições brandas, utilizando os líquidos iônicos próticos [ChFor], [TEAA], [DBN][OAc] e [TeMA][For], como solventes da reação.

Os microplásticos PET foram obtidos em formiato de grânulos semi-



crystalinos, e então submetidos a um processo de trituração, utilizando um moedor de grãos, modelo MDR302 (60Hz e 150W). Esse procedimento foi realizado a fim de diminuir o tamanho das partículas, por meio de uma simulação dos processos de fragmentação física a que ficam expostos os resíduos plásticos no ambiente.

Em seguida, uma seleção granulométrica foi realizada, utilizando um agitador eletromagnético, para que um material com granulometria entre  $63\mu\text{m}$  e  $500\mu\text{m}$  fosse obtido. O procedimento experimental de preparação dos microplásticos está ilustrado na Figura 21.



Figura 21 – Procedimento experimental de preparação dos MPs. A – Moedor utilizado no processo; B – Interior do moedor; C – Agitador eletromagnético; D – Peneira utilizada na seleção granulométrica ( $63\mu\text{m}$  a  $500\mu\text{m}$ ).

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os grânulos de PET analítico, bem como os microplásticos PET obtidos a através do procedimento relatado, podem ser observados por meio da Figura 22.

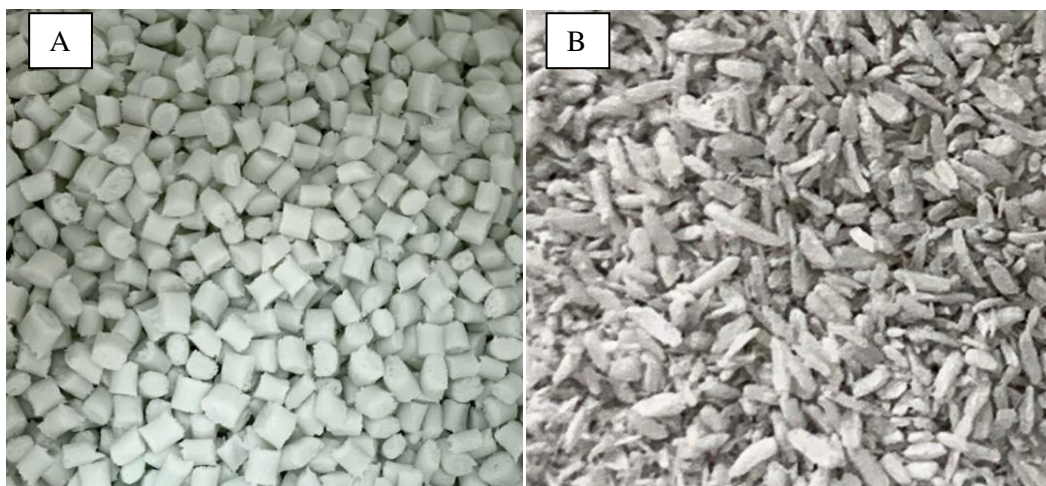


Figura 22 – PET utilizado no processo. A – PET de grau analítico, em formato de grânulos; B – Microplásticos obtidos após trituração e seleção granulométrica.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O procedimento inicial de hidrólise foi realizado em triplicata e ocorreu em um balão de fundo redondo, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, onde foram adicionados 4g de cada líquido iônico, juntamente com 0,3g de microplásticos PET ( $w_1$ ) previamente secos em estufa a 60°, por 24h. O balão foi imerso em um banho de óleo a 130°C e vedado, mantendo-se a pressão atmosférica, por 1,5h, conforme realizado em trabalhos anteriores (Rollo *et al.*, 2023).

Após o tempo de reação determinado, aproximadamente 10 mL de água de osmose foram adicionados a solução reativa, visando precipitar o ácido tereftalático (TPA). Assim, o produto sólido, composto por TPA, PET não reagido ( $w_2$ ) e seus oligômeros, foram separados por filtração a vácuo. O resíduo líquido resultante desse processo foi reutilizado em processos futuros, conforme detalhado no Tópico 3.3.1.

Em seguida, o TPA foi ressolubilizado com uma solução aquosa de NaOH (1M), resultando em tereftalato de sódio. O PET não reagido ( $w_2$ ) e seus oligômeros, os quais são insolúveis em meio alcalino, foram removidos manualmente e por filtração, respectivamente. Após sua remoção, esses materiais foram depositados em filtros de papel previamente pesados, e levados para secagem em estufa a 60°C, por 24h, dentro de placas de Petri tampadas. Passado o tempo estabelecido, o material foi pesado em uma balança analítica. A conversão do PET pode ser calculada utilizando a Eq. (1) (ROLLO *et al.*, 2023):

$$\text{Conversão de PET (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

Por fim, o TPA foi reprecipitado pela adição de ácido clorídrico (>37%), e então coletado por filtração. O pó branco obtido ( $w_3$ ) foi lavado diversas vezes com água de osmose e seco a 60 °C por 24 horas em estufa. O rendimento de TPA foi calculado por meio da Eq. (2) (LIU *et al.*, 2009):

$$\text{Rendimento TPA} = \frac{w_3}{w} \times 100\%(2)$$

Onde  $w$  é o peso de TPA que se esperava obter teoricamente.

As amostras de TPA reciclado obtidas pelo processo de hidrólise foram comparadas com amostras de TPA comercial (Merck, pureza >98%), tomadas como referência por meio das análises de caracterização. O processo de hidrólise foi também realizado utilizando água de osmose como solvente, objetivando simular uma hidrólise neutra. Os resultados foram analisados a efeito de comparação com os obtidos por meio da hidrólise com líquidos iônicos.

#### **4.3.1 Reciclagem dos líquidos iônicos sintetizados**

Ao final da reação de hidrólise, um processo de separação por filtração a vácuo foi realizado, de forma a separar a mistura reacional entre produtos sólidos e líquidos. A fração líquida, composta basicamente por água, líquido iônico e etileno glicol (EG) liberado no processo hidrolítico, foi então submetida a um processo de rotaevaporação a vácuo, a fim de obter um resíduo composto principalmente por LI. Para isso, utilizou-se o mesmo rotaevaporador usado na síntese dos líquidos iônicos (QUIMIS, modelo Q344B2), sob temperatura de 80°C, por 2 horas, ou até que não mais fosse observada a passagem de solventes pelo condensador.

A solução resultante, composta essencialmente por líquido iônico, foi reutilizada em processos futuros de hidrólise, e analisada quanto à sua eficiência em diferentes ciclos de reciclagem.

#### **4.3.2 Otimização das condições de reação**

Após a seleção do líquido iônico com melhor desempenho no processo de hidrólise dos microplásticos PET, uma otimização das condições de reação foi realizada. Para isso, inicialmente foram feitos testes variando o tempo de reação

mantendo-se a temperatura de 130°C, a fim de obter um processo mais rápido e econômico. Assim, foram selecionados os tempos de 0,5h e 1h como intervalos inferiores, e de 3h como intervalo superior. Os resultados foram comparados com o obtido no teste inicial (tempo de 1,5h).

De posse desses resultados, testes variando a temperatura foram realizados, de forma a diminuir os gastos com energia e tornar o processo o mais brando possível. Para isso, foram selecionadas as temperaturas de 90°C e 110°C como intervalos inferiores, e de 150°C como intervalo superior. Os resultados foram comparados com o obtido no teste inicial (temperatura de 130°C).

Posteriormente foram realizadas análises variando a massa de líquido iônico na mistura reacional, e utilizando diferentes ciclos de reciclagem do LI selecionado, a fim de alcançar um processo mais sustentável. Assim, foram selecionadas as massas de 0,6g, 0,9g, 1,5g, e 2g, e os resultados foram comparados com o obtido no teste inicial (massa de LI = 4g). Intervalos superiores não foram considerados devido à limitação de reagente. Para os testes de desempenho do LI reciclado, foram realizados 5 (cinco) diferentes ciclos de reciclagem no processo de hidrólise.

#### **4.4 Caracterizações dos microplásticos PETe dos produtos da hidrólise**

Os microplásticos PET triturados e peneirados em uma faixa de 63µm a 500µm foram caracterizados quanto à sua composição química, estabilidade térmica e morfologia, para fins de comparação com os produtos sólidos adquiridos do procedimento experimental (oligômeros do PET e TPA). Esses produtos foram obtidos da hidrólise com o líquido iônico que apresentou melhor capacidade de reciclagem, nas condições de reação inicialmente estabelecidas (130°C e 1,5h). Assim, os oligômeros do PET e o TPA reciclado foram submetido às mesmas análises realizadas com os microplásticos PET.

##### ***4.4.1 FT-IR dos produtos da hidrólise***

As análises de FT-IR dos oligômeros do PET e do TPA reciclado foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para analisar os líquidos iônicos. Os espectros de transmitância foram coletados utilizando uma onda na faixa de 650-4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 8 cm<sup>-1</sup> e 32 scans.

#### ***4.4.2 Análises térmicas dos microplásticos PETe dos produtos da hidrólise***

As análises termogravimétricas (TGA) dos microplásticos PET e do TPA reciclado foram realizadas em um analisador termogravimétrico (NETZSCH STA 409 C/CD), localizado no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> - LPACO<sub>2</sub>, (bloco 731a, UFC). Amostras de aproximadamente 15 mg foram aquecidas de 20°C a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio (vazão = 50mL/min).

#### ***4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise***

A morfologia e alterações na estrutura física do microplástico, devido o processo de hidrólise com líquido iônico, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), na Central Analítica (UFC). Nesta análise utilizou-se o microscópio Quanta FEG 450 operado a 20kV e 0,7 torr. As amostras foram secas a 60°C durante 24 horas e, em seguida, depositadas em fita de carbono e metalizadas com prata metálica pelo Metalizador Quorum QT150ES. Foram aplicados 10 Pa de pressão na câmara MEV, com feixe de elétrons incidente de 20kV.

#### ***4.4.4 RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise***

Os espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos microplásticos de PET e do TPA reciclado foram obtidos por meio do mesmo equipamento utilizado na análise de RMN dos líquidos iônicos (Bruker - Avance DRX 500). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm, referenciados pelo sinal do solvente DMSO-*d*<sub>6</sub> 2,50.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram sintetizados em laboratório e os critérios de seleção basearam-se, principalmente, em estudos de toxicidade e dissolução do PET. Para tanto, a triagem realizada por Mohan *et al.*, (2022) foi primordial, tendo em vista que sua investigação, baseada em conceitos termodinâmicos, pôde apresentar os melhores LIs para o processo em questão.

Diante disso, foram sintetizados cinco líquidos iônicos próticos, dos quais

quatro foram testados no processo de hidrólise de microplásticos PET, e um deles ([ChOH]) foi utilizado como reagente para realizar uma das sínteses.

Os resultados da dissertação foram divididos em síntese e caracterização dos líquidos iônicos (Tópico 5.1), hidrólise dos microplásticos PET (Tópico 5.2), e caracterização dos microplásticos PET, e dos produtos da hidrólise com o LIP selecionado (Tópico 5.3).

## 5.1 Síntese e caracterização dos líquidos iônicos

### 5.1.1 Propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados

As variações nas viscosidades e densidades dos LIPs, de acordo com o aumento da temperatura, podem ser observadas por meio da Fig. 23 e Fig. 24, respectivamente.

Os dados detalhados estão expostos no material suplementar (APÊNDICE A, Tabela A.1; APÊNDICE B, Figuras B1, B2, B3 e B4).

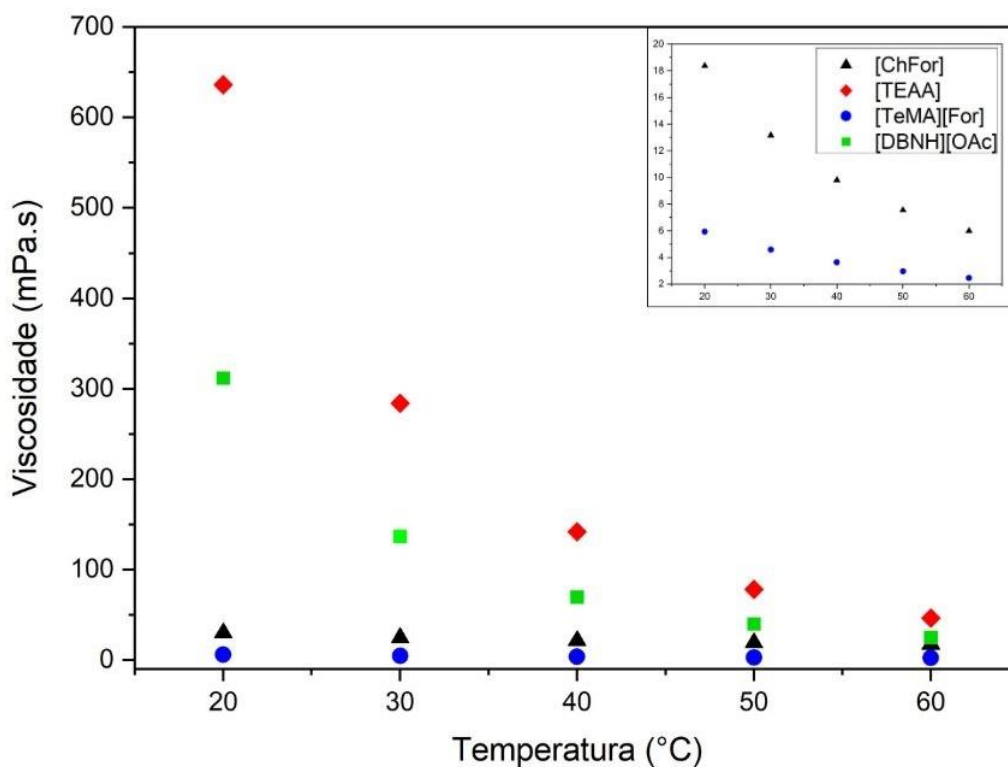


Figura 23 – Dados de viscosidade dos líquidos iônicos sintetizados, a partir da variação na temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

De acordo com o esperado, pôde ser observado um decréscimo nos valores de densidade e viscosidade em todos os LIs, a partir do aumento da temperatura. Esse

comportamento se deve à redução das forças de atração intermoleculares em temperaturas mais elevadas, causando redução da viscosidade, e ao aumento do volume devido à dilatação, diminuindo a relação peso/volume e, conseqüentemente, a densidade.

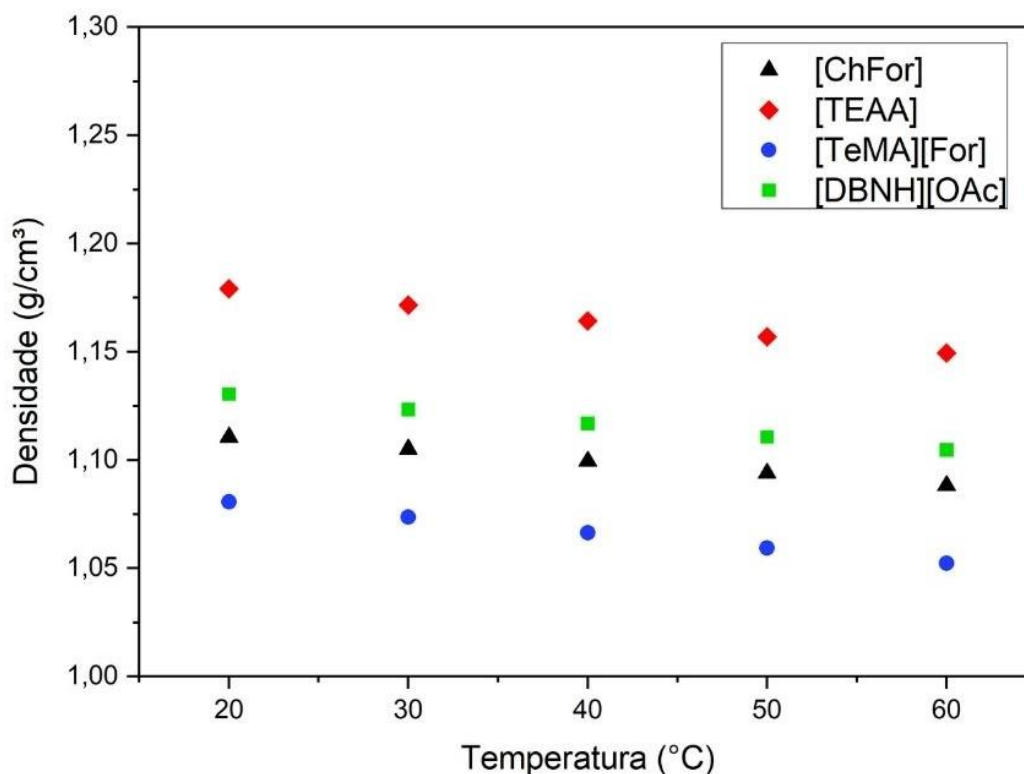


Figura 24 – Dados de densidade dos líquidos iônicos sintetizados, a partir da variação na temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A partir dos dados obtidos, os líquidos iônicos que apresentaram maior viscosidade foram, respectivamente, o [TEAA] e o [DBNH][OAc], compondo a relação com todos os LIs por meio da ordem: [TEAA] > [DBNH][OAc] > [ChFor] > [TeMA][For]. Isso pode ser explicado pelo fato de que a viscosidade é uma propriedade que sofre muita influência da estrutura do cátion, e de que foi verificado que um aumento na cadeia dos grupos alquílicos do cátion leva a um aumento da sua viscosidade, devido às forças de Van der Waals existentes entre esses grupos (SEQUEIRA *et al.*, 2021).

Além disso, os dados mostram uma redução significativa na viscosidade de todos os LIs, apesar dessa redução ter apresentado um valor percentual maior nos líquidos iônicos mais viscosos. Assim, a uma temperatura de 60°, os valores de viscosidade para [TEAA] e [DBNH][OAc] diminuem consideravelmente, atingindo valores de 46,51mPa.s e 25,08mPa.s, respectivamente.

Em relação à densidade, sabe-se que, em geral, os líquidos iônicos apresentam densidade maior que 1 e que esta é menos influenciada pela variação de temperatura, do que a viscosidade (WASSERSCHIED; WELTON, 2002). Por exemplo, enquanto o LI [DBNH][OAc] sofreu redução de 93% na sua viscosidade, ao aumentar a temperatura de 20°C para 60°C, sua densidade reduziu apenas 2% sob as mesmas condições relatadas.

Ao comparar os valores de densidade dos líquidos iônicos, percebe-se que a mesma relação obtida para a viscosidade é mantida para a densidade, uma vez que o acetato de trietanoamônio[TEAA] apresentou os valores mais altos do grupo, e o formiato de tetrametilamônio [TeMA][For], os mais baixos. Esse resultado está em desacordo com encontrado por SEQUEIRA *et al.*(2021), que concluíram que quanto maior a cadeia alquílica do cátion, menor a densidade do líquido. Entretanto, a relação dada pelos autores contempla apenas LIs com o mesmo ânion, o que não é o caso dos líquidos iônicos aqui abordados. Logo, o fato da relação ter se apresentada contraditória, pode estar atrelado ao ânion formador de cada LI.

As propriedades encontradas para o LIPs [TEAA], [ChFor] e [DBNH][OAc] estão coerentes com os valores encontrados por Wang *et al.*, (2022), Sharma *et al.*, (2021) e Becherini *et al.*(2019), respectivamente.

### **5.1.2 FT-IR dos líquidos iônicos sintetizados**

A análise de FT-IR é uma importante ferramenta obtenção de informações referentes às bandas de absorção características das ligações químicas de uma molécula, e fornece um espectro de absorção infravermelho semelhante a uma impressão digital da molécula(GONG *et al.*,2021).

Nas Figuras 25 a 28 estão demonstrados os espectros de FT-IR dos LIPs: [ChFor], [TEAA], [TeMA][For] e [DBNH][OAc], respectivamente.

Os dados de FT-IR do líquido iônico formiato de colina [ChFor] (Fig. 25) revelaram uma banda de absorção em 3317  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração de alongamento de uma ligação simples N-H. O sinal observado em 3027  $\text{cm}^{-1}$ , pode estar atribuído às vibrações simétricas e assimétricas do grupo  $\text{CH}_2$ , as quais são muito significativas para a colina (POHLE *et al.*, 2001) e aparecem tanto no formiato de colina[ChFor], quanto na sua mistura física, hidróxido de colina.



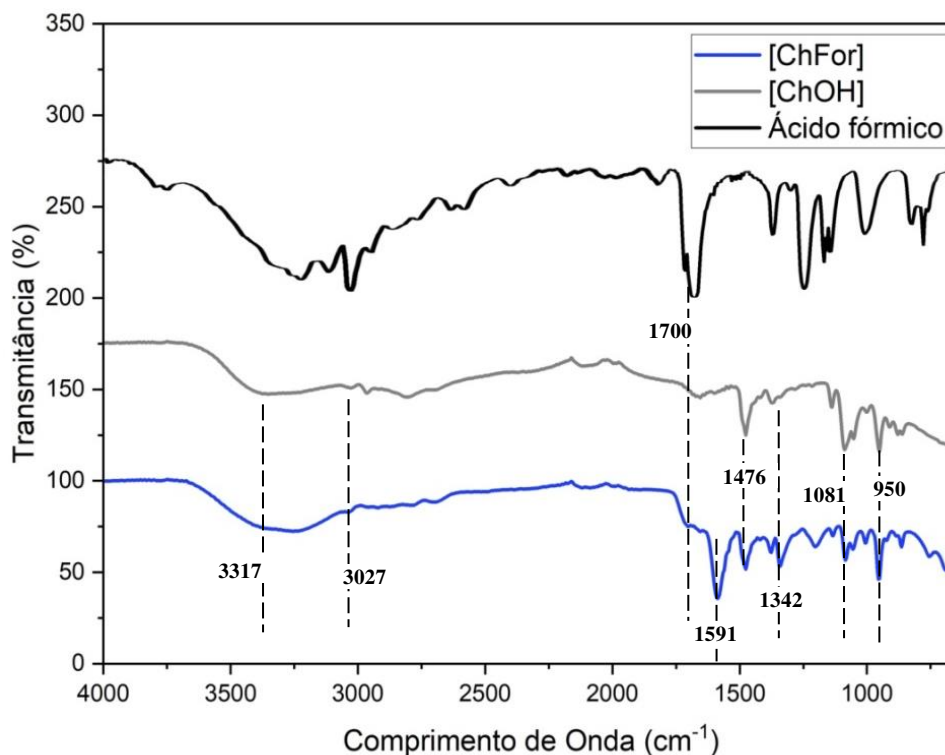


Figura25 – Espectro de FT-IR do líquido iônico [ChFor], e das suas misturas físicas, hidróxido de colina e ácido fórmico.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A banda referente ao estiramento OH da colina apresenta uma ampla absorção de infravermelho entre  $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  devido à ampla distribuição de ligações de hidrogênio intermoleculares e conformações de colina (TANZI *et al.*, 2016).

Sinais característicos em  $1081\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionados ao estiramento C=O, o qual também está presente no [ChOH]. Já a banda de absorção do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) aparece em  $1591\text{ cm}^{-1}$ , apenas no líquido iônico [ChFor].

A banda característica de deformação C-H do grupo  $-\text{CH}_2-$  aparece em  $950\text{ cm}^{-1}$ , no formiato de colina e na sua mistura física (ChOH), e as vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  produzem sinais de ressonância em  $1476\text{ cm}^{-1}$  e  $1342\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Em relação à influência do ácido, observa-se uma banda muito forte de estiramento C=O em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda pode ser observada a partir de um aumento no estiramento em  $1700\text{ cm}^{-1}$  no [ChFor], se comparado ao [ChOH]. Os dados obtidos estão em consonância com o observado na literatura (MOBINet *et al.*, 2022; REIS, 2021).

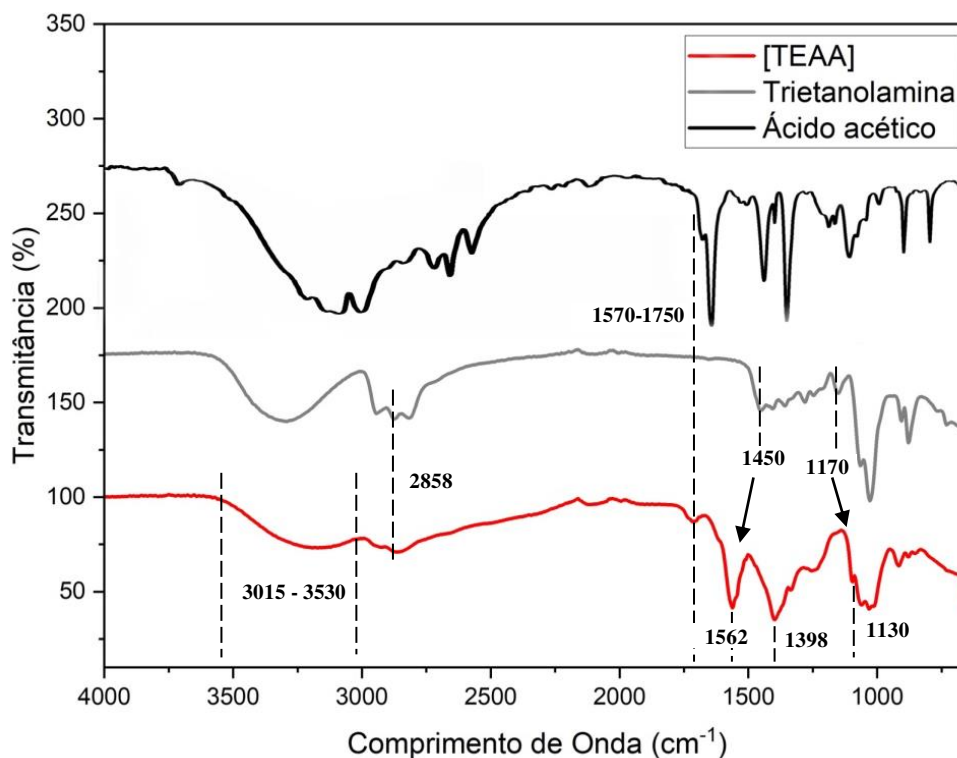


Figura 26 – Espectro de FT-IR do líquido iônico [TEAA], e das suas misturas físicas, trietanolamina e ácido acético.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Em relação ao espectro FT-IR do líquido iônico [TEAA] (Fig. 26), foram observadas bandas de vibração  $\nu(\text{N}^+\text{H})$  em  $2858\text{cm}^{-1}$ , indicando uma protonação do átomo de nitrogênio do cátion, a trietanolamina, como confirmado por meio da estrutura química do composto.

O estiramento na banda da região de  $3530\text{--}3015\text{ cm}^{-1}$  observado no [TEAA], se comparado à sua mistura física (trietanolamina), é causado por vibrações do grupo hidroxila (O-H). Ao contrário do que ocorre com a base, no caso do LI os grupos catiônicos OH participam na formação de ligações de hidrogênio com o próton do grupo  $\text{N}^+\text{H}$ .

No líquido iônico pode ser observada ainda uma banda intensiva em  $1398\text{ cm}^{-1}$ , a qual está relacionada com a mudança nas vibrações de deformação dos grupos (CH, OH, e  $\text{N}^+\text{H}$ ), e não aparece nas misturas físicas. A banda de vibrações do estiramento da ligação simples C-N, a qual estava localizada em  $1170\text{ cm}^{-1}$  na trietanolamina, é deslocada para  $1130\text{ cm}^{-1}$  no líquido iônico.

Além disso, as vibrações de deformação do grupo metileno, se comparadas com o espectro da trietanolamina e do líquido iônico estudado, são deslocadas da região de  $1450\text{cm}^{-1}$  para a região de  $1562\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do [TEAA] também apresenta bandas de vibração com origem no seu ânion (ácido acético) na região entre  $1570$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Os dados encontrados estão em consonância com o observado na literatura (GRUZDEV *et al.*, 2018).

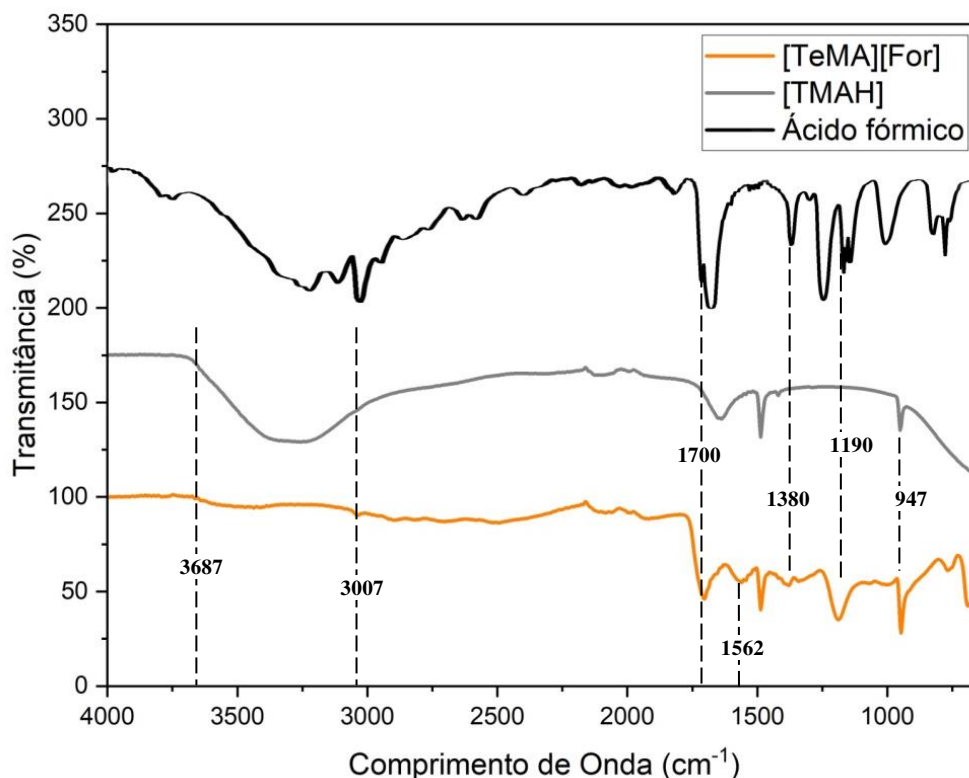


Figura 27 – Espectro de FT-IR do líquido iônico [TeMA][For], e das suas misturas físicas, [TMAH] e ácido fórmico.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O espectro obtido para o líquido iônico [TeMA][For] (Fig. 27), apresenta um desaparecimento quase total da banda de absorção OH, a qual estava localizada, na base (TMAH), entre os comprimentos de onda  $3007\text{ cm}^{-1}$  e  $3687\text{ cm}^{-1}$ . Isso se deve, possivelmente, ao ataque nucleofílico causado pelo ácido fórmico, ao grupo hidroxila presente na base.

Um aumento no estiramento da ligação C=O observado na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  é observado, ao comparar-se a base e o líquido iônico [TeMA][For], o que pode ser visto como uma influência do ácido, o qual apresenta uma intensa banda de absorção nessa mesma região.

Além disso, foi observado um aparecimento de vibrações de deformação do grupo metileno, na região de  $1562\text{ cm}^{-1}$ , as quais estão relacionadas às mudanças na conformação molecular e no ambiente ao redor do grupo metileno, o que torna suas vibrações de deformação mais perceptíveis. Isso pode ser comprovado pelo aumento na

intensidade da banda característica da deformação C-H do grupamento  $-\text{CH}_2-$ , na região  $947\text{ cm}^{-1}$ , se comparados o [TMAH] e o [TeMA][For].

O espectro do LI também apresenta bandas de vibração originadas no seu ânion (ácido fórmico), as quais estão localizadas nas regiões de  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1190\text{ cm}^{-1}$ . Não foram encontrados dados comparativos de análises FTIR para o líquido iônico em questão.

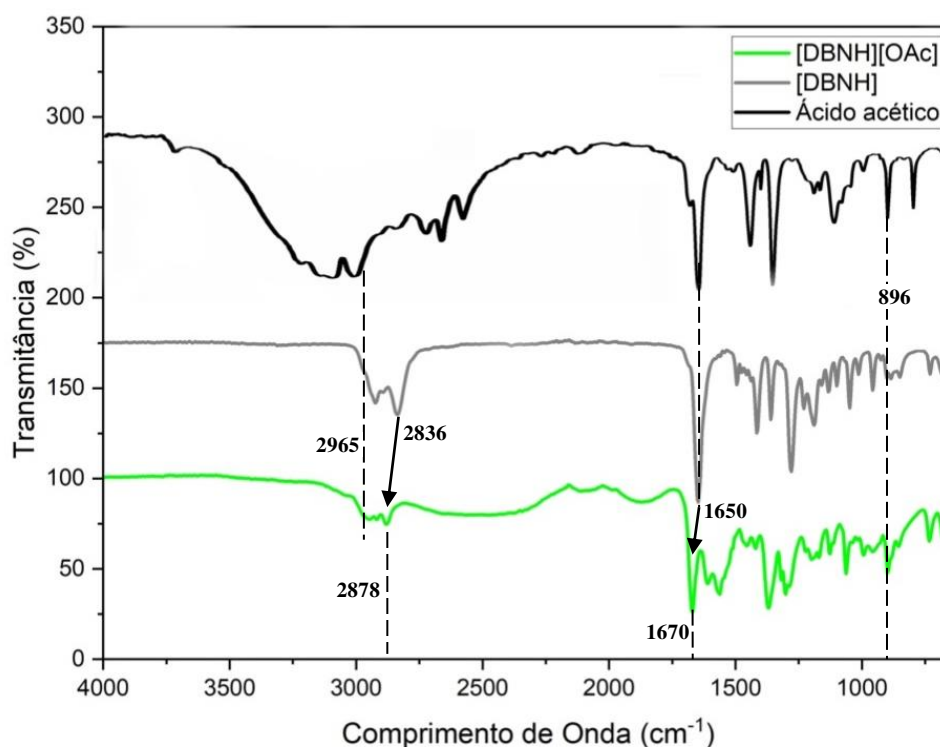


Figura 28 – Espectro de FT-IR do líquido iônico [DBNH][OAc], e das suas misturas físicas, [DBNH] e ácido acético.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Pelo espectro de FTIR do líquido iônico [DBNH][OAc] (Fig. 28), uma mudança notável pode ser observada na banda referente às vibrações  $-\text{CH}_2-$ , a qual é deslocada da região de  $2836\text{ cm}^{-1}$  na base pura, para  $2878\text{ cm}^{-1}$  no LIP. Isso se deve, possivelmente, pela ionização e interações entre o ácido acético, em forma molecular e ionizada, e o DBN.

Também podem ser observadas bandas de absorção na região entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem estar associadas a ligações C-H em anéis, indicando a presença de anéis na molécula, o que pode ser comprovado pela fórmula química do líquido iônico.

Outra mudança perceptível está atrelada ao estiramento C=C, o qual pode ser observado na banda existente na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  na base, e desloca-se a região de

1670  $\text{cm}^{-1}$  no líquido iônico, com uma diminuição substancial na intensidade da banda. Essas ligações podem ser indicativas de insaturações na estrutura.

No espectros do ácido acético, as bandas de absorção observadas nas regiões de 896  $\text{cm}^{-1}$  e de 2965  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos, respectivamente, às vibrações de estiramento C – C e C – H, enquanto o estiramento na região de 1650  $\text{cm}^{-1}$  é atribuível à vibração de alongamento C=O, o qual indica a presença de grupos carbonila, como os encontrados no íon acetato (OAc). Não foram encontrados dados comparativos de análises FTIR para o líquido iônico em questão.

### 5.1.3 RMN de $^1\text{H}$ dos líquidos iônicos sintetizados

Os LIPs sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética baseada na identificação dos hidrogênios (RMN de  $^1\text{H}$ ). Nas Figuras 29 a 32 estão demonstrados os espectros de  $^1\text{H}$  em DMSO- $d_6$  do LIP1, LIP2, LIP3 e LIP4, respectivamente.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do LIP1 - formiato de colina (Fig. 29), pode ser observada a presença de um singlete em 3,12 ppm (1), referente aos hidrogênios do grupo metil ( $-\text{CH}_3$ ). Dois tripletos referentes aos hidrogênios do grupo metileno ( $-\text{CH}_2$ ) apareceram em 3,41 ppm (2) e em 3,83 ppm (3). Além disso, é possível observar a existência de um singlete em 4,97 ppm (4), referente ao hidrogênio do grupo hidroxila da colina, e um singlete em 8,41 ppm (5), referente ao próton do grupo formiato.

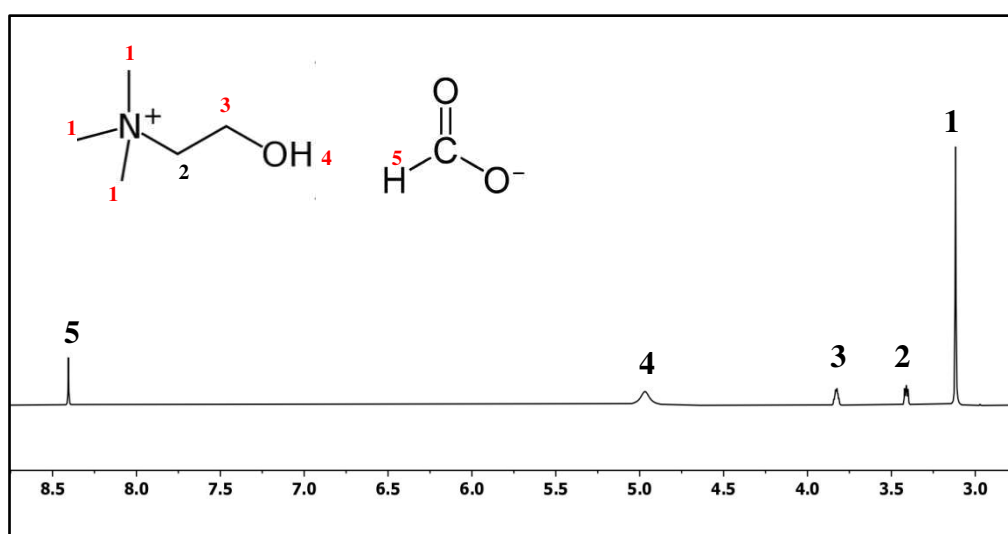


Figura29 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  doLIP1.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) para o LIP1: (1) 3,12 ppm (3 H, s,

CH<sub>3</sub>); (2) 3,41 ppm (6 H, t, CH<sub>2</sub>OH); (3) 3,83 ppm (2 H, t, CH<sub>2</sub>NH); (4) 4,97 ppm (1 H, s, OH); (5) 8,41 ppm (1 H, s, HCOO<sup>-</sup>).

Os espectros analisados estão em acordo com resultados de análises anteriores de RMN de <sup>1</sup>H realizados com o formiato de colina (MOBIN *et al.*, 2022). Essa relação com a literatura, juntamente com o resultado de outras análises, apontam para a síntese correta do LIP1.

Em relação ao espectro de RMN de <sup>1</sup>H do LIP2 - acetato de trietanoamônio (Fig. 30), observa-se a presença de um singlete em 1,88 ppm (1), referente aos hidrogênios do grupo metil (-CH<sub>3</sub>), presente no íon acetato. Dois tripletos referentes aos hidrogênios do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>) apareceram em 2,58 ppm (2) e em 3,43 ppm (3). Além disso, foi possível observar um sinal em 6,89 ppm (4) durante a análise, o qual está provavelmente relacionado ao íon amônio (NH<sup>+</sup>).

O RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) para o LIP2: 1,88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,58 (t, 6H, CH<sub>2</sub>); 3,43 (t, 6H, CH<sub>2</sub>); 6,89 (s, 1H, NH<sup>+</sup>).

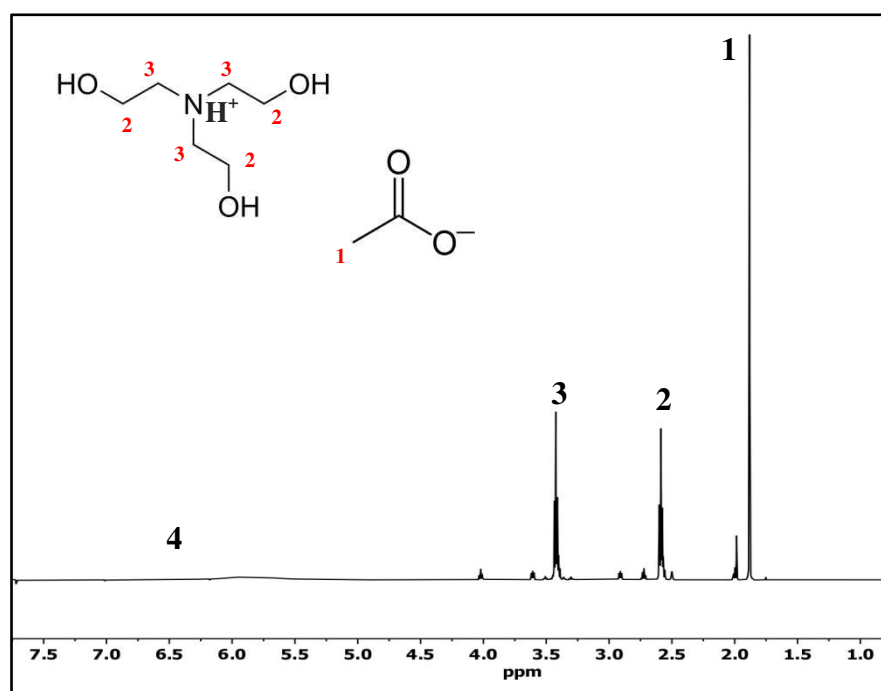


Figura30 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H doLIP2.  
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O espectro do LIP sintetizado assemelha-se ao encontrado em trabalhos anteriores, em análises de RMN de <sup>1</sup>H do acetato de trietanoamônio (GRUZDEV *et al.*, 2018), indicando uma síntese bem-sucedida do composto em questão.

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do LIP3 - acetato de 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-

5-ene] (Fig. 31), pode ser observada a presença de um singlete em 1,65 ppm (1), referente aos hidrogênios do grupo metil (-CH<sub>3</sub>) presente no íon acetato. Dois duplos tripletos referentes aos prótons dos grupos metílicos do DBN aparecem em em 1,86 ppm (3) e em 2,01 ppm (7). Um sinal relacionado ao DMSO-*d*<sub>6</sub> pôde ser observado em 2,50 ppm, e há o aparecimento de um tripleto em 2,75 ppm (8), relacionado ao grupo alílico. Além disso, multipletos relacionados aos grupos de alquilaminas podem ser observados em 3,25 ppm (4), 3,31 ppm (2) e 3,52 ppm (6).

O RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) para o LIP3: 1,65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,86 (dt, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,01 (dt, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,75 (t, 2H, CH<sub>2</sub>C=N); 3,25 (m, 2 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 3,31 (m, 2 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 3,52 (m, 2 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N).

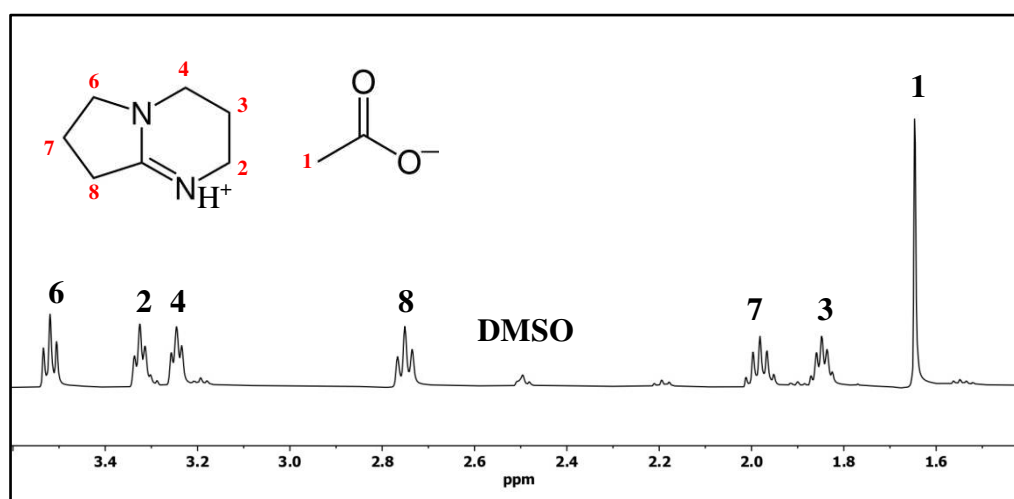


Figura31 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do LIP3.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os dados encontrados assemelham-se aos encontrados em trabalhos anteriores envolvendo análises de RMN de <sup>1</sup>H do líquido iônico acetato de 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene] (RIBEIRO, 2018).

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do LIP4 - formiato de tetrametilamônio (Fig. 32), pode ser observada a presença de um singlete em 3,31 ppm (1), referente aos hidrogênios do grupo metil (-CH<sub>3</sub>) da base, e um singlete em 8,28 ppm (2), referente aos prótons do grupoformiato (HCOO<sup>-</sup>) do ácido. No caso desse LIP em específico, a análise foi utilizada com o solvente CDCl<sub>3</sub>, o qual gerou um pico em 7,25 ppm.

O RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) para o LIP4: (1) 3,31 ppm (12 H, s, 3 × CH<sub>3</sub>N); (2) 8,28 ppm (1 H, s, HCOO<sup>-</sup>).

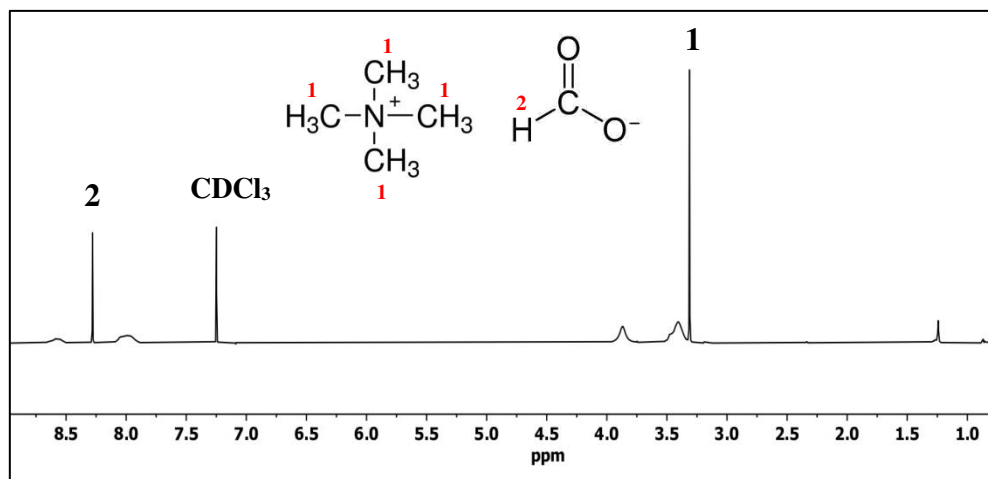


Figura32 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  doLIP4.  
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Não foram encontrados dados de análises de RMN de  $^1\text{H}$  para o formiato de tetrametilamônio. Entretanto, comparando-se estruturas químicas semelhantes às suas, correlações com resultados anteriores apontam para uma síntese adequada do LIP.

#### 5.1.4 Ensaios de toxicidade aguda dos líquidos iônicos sintetizados

O potencial de toxicidade dos LIP1, LIP2, LIP3 e LIP4, utilizados na reciclagem do PET, foi determinado pelo ensaio de toxicidade aguda frente a *Artemia salina*. A letalidade exercida sobre esses náuplios vem sendo utilizado em bioensaios laboratoriais como forma de prever a toxicidade química em organismos aquáticos por meio da estimativa da dose letal média ( $CL_{50}$ ) (APÊNDICE A, Tabela A.2).

O teste de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Artemia salina* (TAS) é um ensaio biológico amplamente utilizado, por apresentar características como rapidez, confiabilidade, baixo custo, e por demonstrar uma boa correlação com várias atividades biológicas (Meyer *et al.*, 1982).

As médias de morte dos náuplios, em 24h e 48h de exposição à diferentes concentrações de cada um dos LIPs testados, são apresentadas na Figura 33.



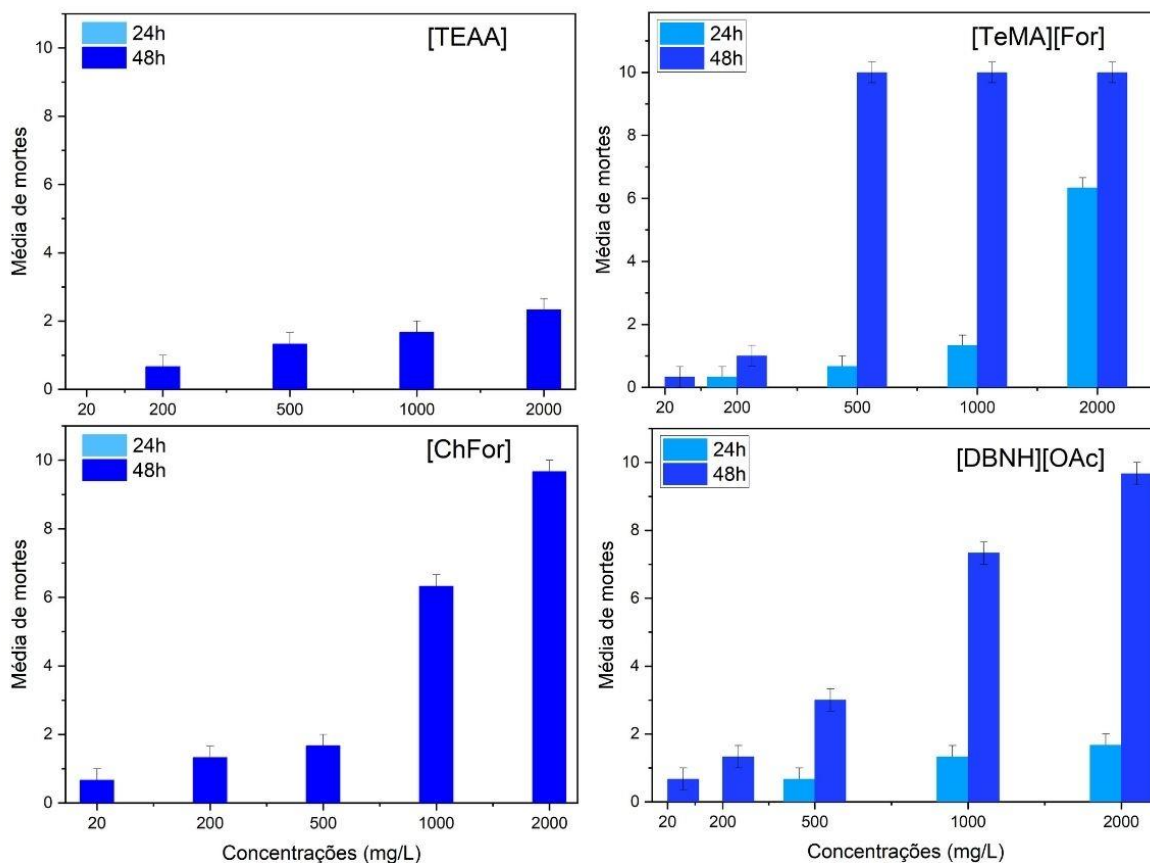


Figura33 – Média de morte dos náupilos, em 24h e 48h de exposição à diferentes concentrações dos LIPs testados.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

De acordo com a classificação de toxicidade estabelecida por Dolabela (1997), uma substância considerada altamente tóxica deve apresentar  $CL_{50} < 80 \mu\text{g/mL}$ ; enquanto uma moderadamente tóxica,  $CL_{50} > 80 \mu\text{g/mL}$  e  $< 250 \mu\text{g/mL}$ ; e com baixa toxicidade ou atóxica,  $CL_{50} > 250 \mu\text{g/mL}$ .

Assim, todos os líquidos iônicos sintetizados podem ser classificados como substâncias de baixa toxicidade ou atóxicas, uma vez que apresentaram valores de  $CL_{50}$  superiores a  $250 \mu\text{g/mL}$ . A relação de toxicidade segue ainda a ordem  $[\text{TeMA}][\text{For}] > [\text{DBNH}][\text{OAc}] > [\text{ChFor}] > [\text{TEAA}]$ .

A baixa toxicidade observada para todos os LIPs pode estar atrelada à escolha de íons com cadeia alquílica curta ou compostos utilizando cátions de colina (MOHAN *et al.*, 2022). Além disso, o alto valor de  $CL_{50}$  observado para o líquido iônico [TEAA] pode estar atrelado à sua estrutura química e polaridade, uma vez que compostos com estruturas maiores e mais complexas são geralmente mais dificilmente absorvidos pelo organismo e que substâncias polares podem ter dificuldade em atravessar membranas celulares lipídicas.

Em relação ao líquido iônico [TeMA][For], que apresentou o menor valor de  $CL_{50}$  (343,74  $\mu\text{g/mL}$ ) do grupo estudado, sua maior toxicidade frente aos outros LIPs pode ser explicada pela presença de uma amina quaternária na sua estrutura química, e por seu caráter anfifílico, características que aumentam sua capacidade em atravessar membranas biológicas ou se dissolver em meio aquoso, aumentando com isso seu potencial de toxicidade.

De um modo geral, no tempo de 48 h foi observada baixa porcentagem de *Artemiasalinas* mortas no ensaio usando as concentrações de 20  $\mu\text{g/mL}$  e 200  $\mu\text{g/mL}$ , para todos os LIs. O efeito da toxicidade do LI é variável e depende da sua estrutura química (KEBAILI *et al.*, 2020).

Todos os LIPs sintetizados neste trabalho apresentaram menor toxicidade que o LI comercial, tetrafluoroborato de 1-octil-3-metimidazolio, cujo valor de  $DL_{50}$  foi de 45,3  $\mu\text{g/mL}$  frente a *Artemia Franciscana* (TSARPALI; DAILIANIS, 2015).

## 5.2 Hidrólise dos microplásticos PET

Os LIPs [ChFor], [TEAA], [TeMA][For] e [DBNH][OAc], sintetizados e caracterizados no Tópico 5.1, foram utilizados como solventes no processo de despolimerização do PET, mais especificamente uma hidrólise sob condições brandas de reação.

Assim, diferentes produtos sólidos foram obtidos e comparados com o TPA, produto principal da despolimerização do PET, o qual apresenta alto valor agregado devido a sua importância no processo de reciclagem desse polímero. Essas novas formas sólidas foram caracterizadas por FT-IR, TGA, MEV e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

### 5.2.1 Conversão do PET e rendimento de TPA

Buscando avaliar o desempenho dos diferentes líquidos iônicos no processo de hidrólise dos microplásticos PET, as mesmas condições de reação foram utilizadas, como pode ser observada por meio da Tabela 1. As variações percentuais observadas na tabela têm relação com as perdas de material durante o procedimento experimental ( $e = 2,3\text{mg}$ ), acrescidas dos erros inerentes à balança analítica utilizada nas pesagens ( $e = 1\text{mg}$ ).

É importante ressaltar que, diferentemente de outros estudos que utilizavam o

PET em forma de grânulos, este estudo propôs o uso de microplásticos, os quais são mais dificilmente separáveis por métodos manuais.

Tabela 1 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes solventes durante a reação hidrolítica.

LIP	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão do PET (%)	Rendimento TPA (%)
[ChFor]	130	1,5	81,03 ± 0,76 <sup>1</sup>	95,56 ± 0,76
[TEAA]	130	1,5	36,02 ± 0,76	91,60 ± 0,76
[TeMA][For]	130	1,5	41,67 ± 0,76	90,64 ± 0,76
[DBNH][OAc]	130	1,5	99,58 ± 0,76	95,87 ± 0,76
Água de osmose	130	1,5	21,02 ± 0,76	0,5 ± 0,76

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Erro: 0,0023g.

Observa-se que os valores de conversão do PET variaram entre 36,02% e 99,58% de um líquido iônico para outro, enquanto os valores de rendimento TPA foram superiores a 90% em todos os sistemas que contaram com o uso de LIs. Isso pode estar relacionado à menor capacidade de dissolução de alguns dos LIs estudados, e da maior dificuldade por parte de outros, de realizar a despolimerização completa das partículas convertidas, o que leva a formação de oligômeros.

Os resultados de conversão e rendimento do sistema composto apenas por água de osmose foram inferiores a 20% e 1%, respectivamente, reforçando o que afirmam os estudos sobre hidrólise neutra, de que esta necessita de altas temperaturas e pressões para apresentar resultados eficientes (LOISHYN *et al.*, 2020; MAO *et al.*, 2023).

Os melhores resultados obtidos nos sistemas compostos por LIs, se comparados ao sistema composto apenas por água, estão atrelados, possivelmente, à protonação, por meio do ácido de Brønsted presente no LI, de um oxigênio do grupo éster presente no polímero (PET), o que aumenta a suscetibilidade do carbono, ao ataque nucleofílico da água. Esse mecanismo pode ser responsável, portanto, pela ocorrência da despolimerização em condições brandas.

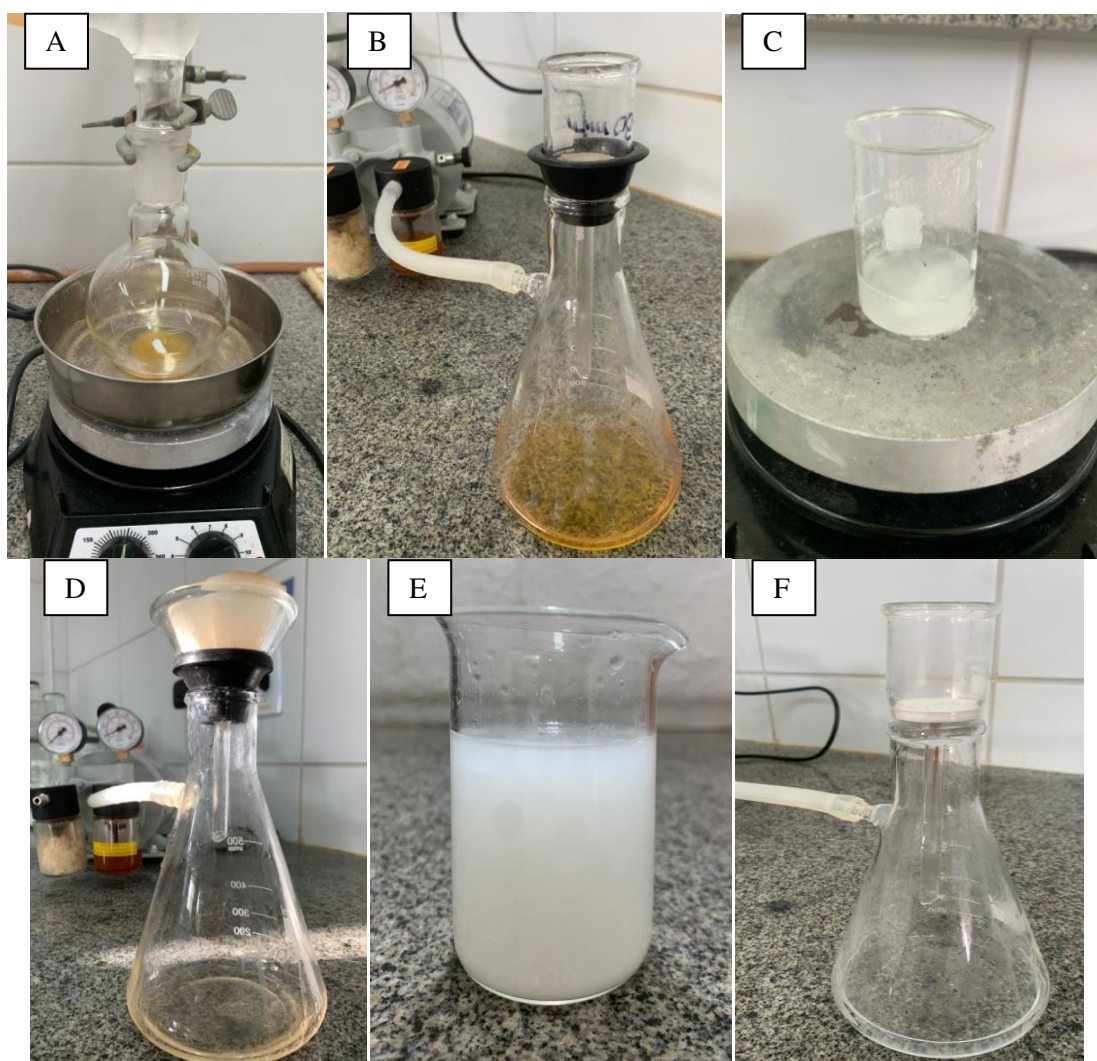
Além disso, a reação proposta é de fácil execução, com a utilização de um recipiente selado sendo viabilizada pela baixa volatilidade dos LIPs, os quais não sofrem

evaporação substancial dentro da faixa de temperatura utilizada, e não provocam, assim, um aumento significativo da pressão interna (ROLLO *et al.*, 2023).

Os dados demonstram que o líquido iônico [DBNH][OAc] apresentou a maior eficiência do grupo, para a temperatura e tempo de reação propostos. Isso está em consonância com estudos anteriores que analisaram a capacidade da dissolução plástica de diferentes líquidos iônicos, de acordo com suas propriedades termodinâmicas (MOHAN *et al.*, 2022).

Assim, pode-se dizer que os resultados experimentais estão em acordo com os resultados computacionais, uma vez que o LI que apresentou maior capacidade de dissolução plástica é também o que apresenta menores valores de atividade logarítmica ( $\ln \gamma$ ) e de entalpias de excesso (HE) do grupo (MOHAN *et al.*, 2022).

O procedimento experimental de reciclagem utilizando o líquido iônico [DBNH][OAc] pode ser observado por meio da Figura 34.



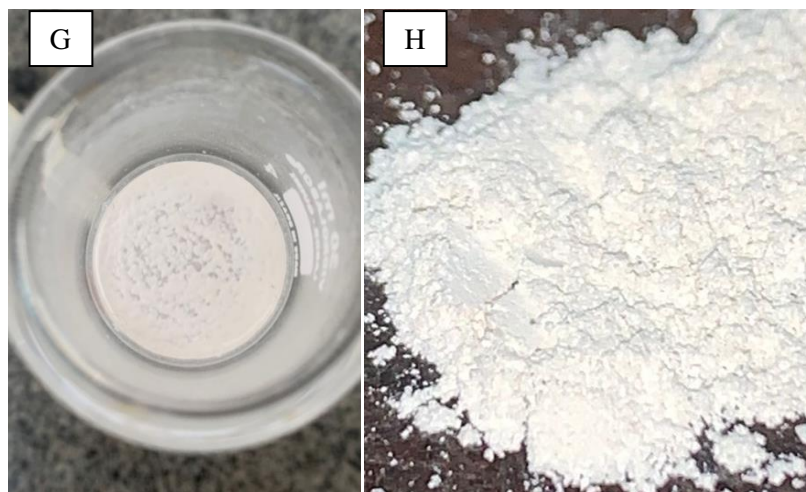


Figura34 – Procedimento de reciclagem de microplásticos PET, utilizando [DBNH][OAc]. A – Reação de hidrólise; B – Separação do produto sólido e do residual líquido; C – Dissolução do produto sólido em NaOH (1 mol), a fim de separar o TPA do PET não reagido e seus oligômeros, os quais são insolúveis em NaOH; D – Separação do TPA (dissolvido), do PET não reagido e seus oligômeros, utilizando um filtro de papel; E – Ressolubilização do TPA dissolvido em NaOH, pela adição de HCL; F – Separação do TPA sólido do meio; G– TPA sólido retido no filtro; H – TPA após secagem.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.2.2 Reciclagem dos líquidos iônicos sintetizados

Após o procedimento de rotaevaporação a vácuo dos produtos líquidos obtidos da hidrólise dos MPs (LIPs + EG + água), um composto formado majoritariamente por líquido iônico reciclado foi obtido. Por meio da Figura 35 podem ser observados três líquidos iônicos reciclados.



Figura 35 – Líquidos iônicos reciclados pós uso no processo de hidrólise de microplásticos a 130°C e 1,5h.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Finalizado um ciclo de reciclagem de cada LIP, o resíduo obtido foi pesado em balança analítica, onde observou-se uma recuperação praticamente total da massa de líquido iônico que havia sido utilizada no processo de hidrólise (4g).

Por meio de uma análise visual concluiu-se que os líquidos iônicos reciclados apresentaram coloração idêntica aos LIPs puros, apesar de uma viscosidade moderadamente mais baixa. Isso ocorreu possivelmente devido à presença de água residual na solução, resultado de um processo de reciclagem incompleto. Uma estratégia para contornar essa problemática seria utilizar um tempo mais longo durante o procedimento de rotaevaporação.

### 5.2.3 Otimização das condições de reação

Novas análises foram realizadas com o LIP3, a fim de otimizar o processo de reciclagem. Para isso, inicialmente o tempo de reação foi variado, mantendo-se a temperatura de 130°C. Os resultados podem ser observados por meio da Tabela 2 e da Figura 36.

Tabela 2– Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes tempos de reação de hidrólise, utilizando [DBNH][OAc], a 130°C.

LIP	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão do PET (%)	Rendimento TPA (%)
LIP3	130	0,5	98,84± 0,76	94,65± 0,76
		1,0	99,01± 0,76	94,75± 0,76
		1,5	99,58± 0,76	95,87± 0,76
		3,0	99,61± 0,76	96,32± 0,76

Fonte: Elaborada pela autora (2023).  
 Erro: 0,023g.

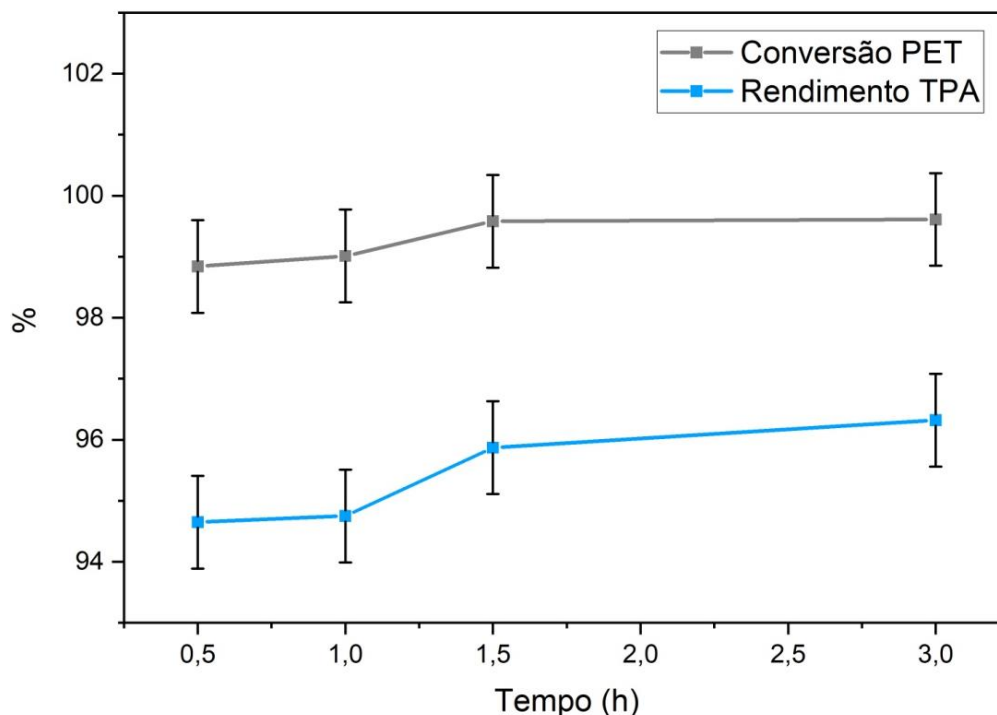


Figura 36 – Conversão do PET e rendimento TPA em diferentes tempos de reação, utilizando o LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise a 130°C.  
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Verifica-se que para todos os tempos de reação analisados, a conversão do PET e o rendimento TPA foram superiores a 94%, demonstrando que o [DBNH][OAc] foi capaz de converter 98,84% dos microplásticos PET, e desses, transformar 94,65% em ácido tereftálico, a 130° e por apenas 30 minutos.

Além disso, não foram observados aumentos significativos nos valores percentuais de conversão e rendimento, para tempos de reação maiores. Após 3 horas de reação, a conversão de PET alcançou 99,61%, enquanto o rendimento TPA, 96,32%. Isso confirma a capacidade do [DBNH][OAc] em realizar a reciclagem química de microplásticos PET, por meio de reações de curta duração.

De acordo com isso, análises variando a temperatura foram realizadas mantendo-se o tempo de reação em 30 minutos, como pode ser observado pela Tabela 3e Figura 37.

Tabela 3 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes temperaturas de reação de hidrólise, utilizando [DBNH][OAc], durante 30 minutos.

LIP	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão do PET(%)	Rendimento TPA(%)
LIP3	0,5	90	99,58± 0,76	55,81± 0,76
		110	99,67± 0,76	92,52± 0,76
		130	99,84± 0,76	94,65± 0,76
		150	99,85± 0,76	95,65± 0,76

Fonte: Elaborada pela autora (2023).  
 Erro: 0,023g.

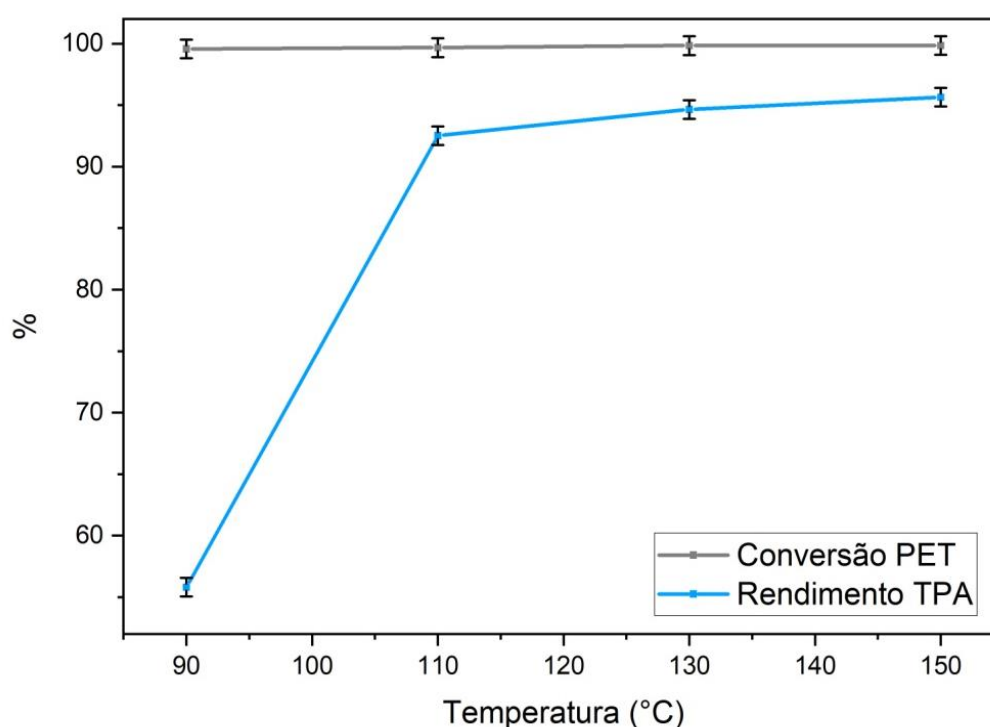


Figura 37 – Conversão do PET e rendimento TPA em diferentes temperaturas de reação, utilizando o LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise, por 30 minutos.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Por meio da análise da Fig. 36, observa-se que, enquanto a conversão do PET manteve-se estável e superior a 95%, comprovando o bom potencial de dissolução do líquido iônico, o rendimento TPA é favorecido com um aumento de 90°C para 110°C, passando assim de 55,81% para 92,52%. Os aumentos posteriores na temperatura, de 110°C para 130°C, e em seguida para 150°C, ocasionaram leves aumentos no rendimento, o qual passou a ser de 94,65% e 95,5%, respectivamente.

Isso pode ser justificado pela possível ocorrência de despolimerizações



incompletas em temperaturas mais baixas, como a 90°C, onde, apesar de 99,58% do PET ter sido convertido, boa parte não chegou a transformar-se em TPA, mantendo-se na forma de oligômeros.

Após análises variando os tempos e as temperaturas de reação, uma investigação da influência da massa de líquido iônico na mistura reacional foi realizada (Tabela 4; Fig. 38), a fim de otimizar os gastos com solvente.

Tabela 4 – Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes massas de [DBNH][OAc], durante 30 minutos.

LIP	Tempo (h)	Temperatura(°C)	Massa de LI (g)	Conversão do PET(%)	Rendimento TPA(%)
LIP3	0,5	130	0,6	42,04± 0,76	47,91± 0,76
			0,9	63,67± 0,76	79,36± 0,76
			1,5	96,73± 0,76	92,36± 0,76
			2	97,07± 0,76	92,52± 0,76

Fonte: Elaborada pela autora (2023).  
Erro: 0,023g.

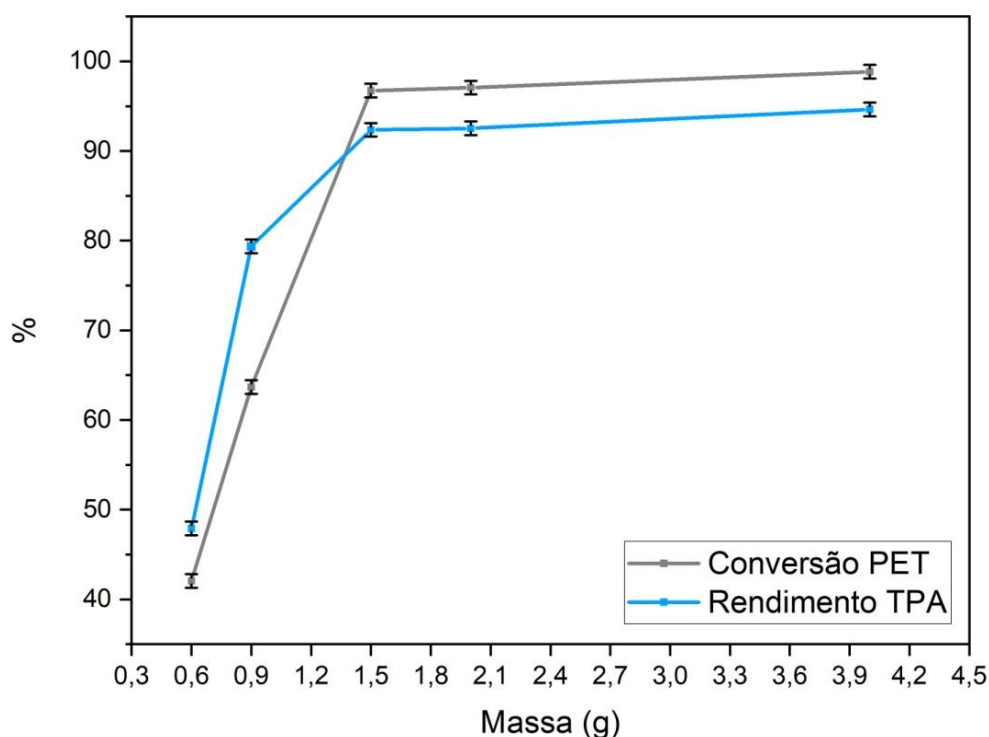


Figura 38 – Conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes massas do LI [DBNH][OAc] no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Observa-se que a massa do LI na mistura reacional influencia diretamente nos resultados de conversão do PET e rendimento TPA, principalmente ao serem utilizadas proporções mais baixas. Enquanto a conversão e o rendimento foram de 42,04% e 47,91%, respectivamente, em sistemas utilizando 0,6g do LI, esses valores para o sistema composto de 0,9g de LI passaram a ser de 63,67% e 79,36%, respectivamente.

Além disso, os aumentos na conversão e no rendimento mantêm-se expressivos ao aumentar a massa do LIP até 1,5g, atingindo valores de 96,73% e 92,36%. A partir desse valor, os aumentos passam a ser menos representativos e atingem seu valor máximo no sistema contendo 4g de LIP, com 98,84% de conversão de PET e 94,65% de rendimento TPA. Os resultados demonstram que proporções mais baixas do líquido iônico podem ser utilizadas, sem gerar grandes prejuízos à eficiência.

Por fim, o LIP reciclado do processo de hidrólise foi reintroduzido no processo, a fim de medir possíveis variações na sua eficiência (Tabela 5; Fig. 39).

Tabela 5– Valores de conversão do PET e rendimento TPA, para diferentes temperaturas de reação de hidrólise, utilizando [DBNH][OAc], durante 30 minutos.

LIP	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Ciclos de uso LI	Conversão do PET (%)	Rendimento TPA (%)	Rendimento LI (%)
<b>LIP3</b>	0,5	130	1	98,84± 0,76	94,65± 0,76	-
			2	98,56± 0,76	84,92± 0,76	104,5
			3	98,00 ± 0,76	84,89± 0,76	90,00
			4	97,67± 0,76	83,33± 0,76	87,25
			5	97,03± 0,76	82,43± 0,76	85,00

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Erro: 0,023g.

Verifica-se que a conversão de PET apresentou um comportamento constante e linear no decorrer dos ciclos de reciclo do LI, diminuindo ligeiramente de 98,84% no ciclo 1, para 97,03% no ciclo 5.

Em relação ao rendimento TPA, um maior decaimento pôde ser observado imediatamente após o ciclo 1, o qual apresentava valor de 94,65% e passou a ser de 84,92% no ciclo 2. Essa redução relaciona-se a um falso aumento no rendimento de

líquido iônico, ocorrido durante o ciclo 2, quando, após o processo de reciclagem, a quantidade obtida foi levemente maior que o valor inicial, dando a entender que o processo não foi completamente finalizando e, portanto, ainda existiam resquícios de água no sistema.

Assim, sabendo-se que o aumento na proporção de água pode causar uma diminuição nos rendimentos do sistema (ROLLO *et al.*, 2023), possivelmente esse menor valor de rendimento TPA está relacionado a uma maior quantidade de água, decorrente de um processo incompleto de reciclagem do LI.

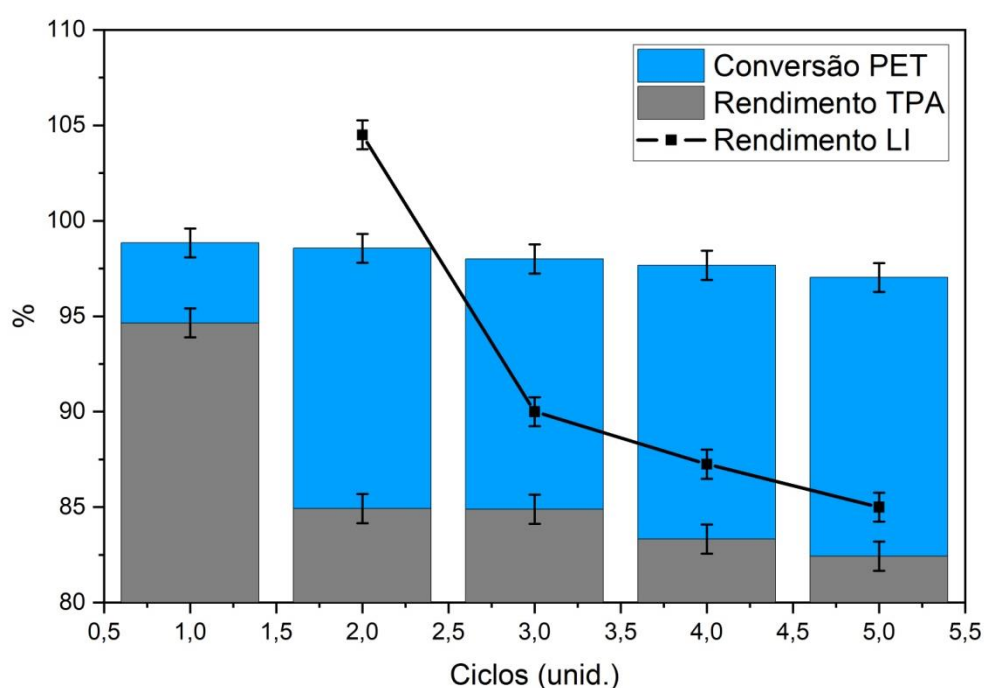


Figura 39 – Conversão do PET e rendimento TPA, utilizando diferentes ciclos do LI [DBNH][OAc] reciclado, no processo de hidrólise a 130°C, por 30 minutos.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nos ciclos seguintes, o rendimento de LI foi satisfatório, e apresentou valores de 90%, 87,25% e 85% nos ciclos 3, 4 e 5, respectivamente.

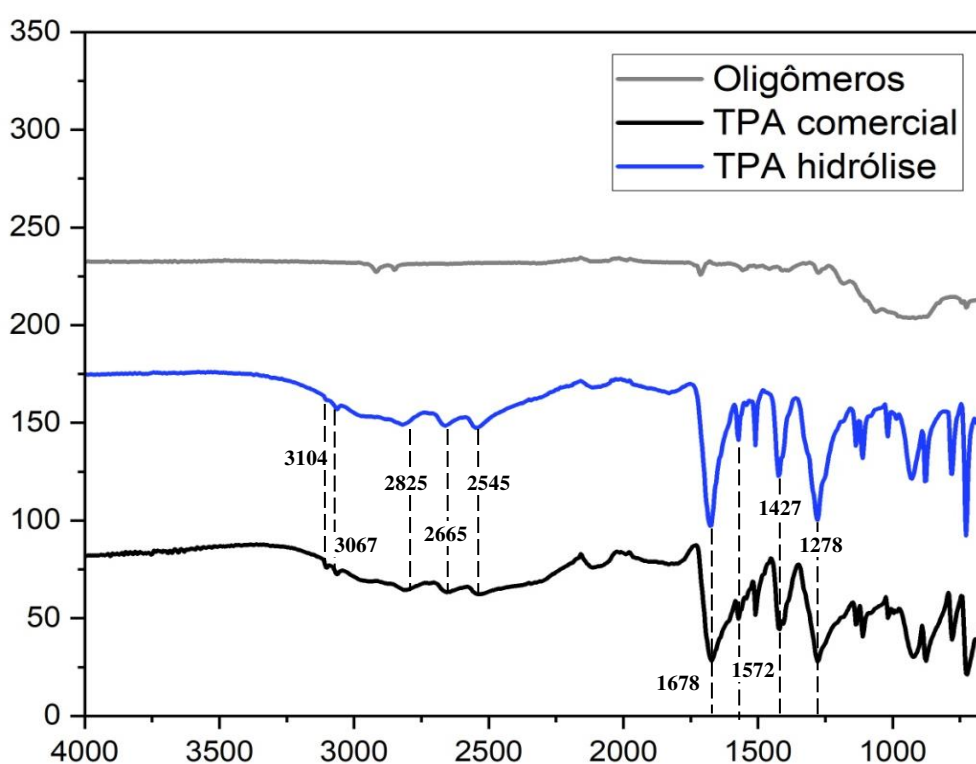
### 5.3 Caracterização dos microplásticos PETe dos produtos da hidrólise

#### 5.3.1 FT-IR dos produtos da hidrólise

Com intuito de traçar um comparativo com o produto final, o FT-IR de um TPA

comercial foi analisado junto aos produtos obtidos da hidrólise (Fig. 39).

Por meio da comparação entre os espectros de oligômeros do PET e dos ácidos tereftálicos analisados na Fig. 40, percebe-se que tanto no TPA comercial, quanto no TPA reciclado com o LIP3, ocorre o aparecimento de uma ampla banda de absorção entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $2100\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao estiramento da hidroxila ligada à carbonila do ácido. O aparecimento dessa banda pode também estar relacionado a água residual do processo de hidrólise, caso o material não tenha sido devidamente seco antes das análises.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Quanto à comparação entre os espectros dos ácidos tereftálicos, percebe-se que os grupos funcionais do TPA comercial exibem frequências por IR entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3250\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações do estiramento C-H do anel aromático. No TPA reciclado, essas mesmas vibrações aparecem em  $3067\text{ cm}^{-1}$  e  $3104\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, há o aparecimento de bandas de absorção nos comprimentos de onda de  $2545\text{ cm}^{-1}$ ,  $2665\text{ cm}^{-1}$ ,  $2825\text{ cm}^{-1}$  e  $3067\text{ cm}^{-1}$ , no TPA oriundo da hidrólise, as quais não estão presentes nos oligômeros do PET, mas podem ser identificadas em posições semelhantes no TPA comercial.

A banda referente ao estiramento C=O da carbonila do grupo hidrazida, aparece no TPA comercial aproximadamente  $1670\text{ cm}^{-1}$ , e repete-se no TPA reciclado, no comprimento de onda de  $1678\text{ cm}^{-1}$ . A presença de ligações C=O, no ácido tereftálico, pode ser um indicativo da presença do grupo funcional carboxila (-COOH).

A banda em  $1572\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=C no anel aromático, e aparece nos dois espectros de TPA. Bandas associadas ao estiramento C-OH, acoplado com a deformação O-H, aparecem, ainda, entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  no TPA comercial, e em  $1282\text{ cm}^{-1}$  e  $1423\text{ cm}^{-1}$  no TPA utilizado reciclado.

A banda de absorção observada na região de  $1427\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligações C-C no anel benzênico, e aparece tanto no TPA comercial, como no TPA reciclado. Por fim, a banda existente em  $1278\text{ cm}^{-1}$  nos dois espectros de TPA, pode ser atribuída ao grupo COOH, o qual está presente no ácido tereftálico, como comprovado por sua estrutura química (Fig. 5). De maneira geral, o espectro do TPA reciclado condiz com o encontrado na literatura (VANINI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2021).

### 5.3.2 Análises térmicas dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise

Com o intuito de comparar o comportamento térmico do PET com seu produto (TPA) após processo de reciclagem, foram utilizadas técnicas de análise termogravimétrica (TGA), a fim de obter características relacionadas a degradação e estabilidade do material proposto. Para isso, amostras de aproximadamente 15 mg foram aquecidas de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio (vazão =  $50\text{ mL/min}$ ) e rampa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C/min}$ .

As Figuras 41 e 42 mostram, respectivamente, as curvas de TG/DTG para os microplásticos PET e para o TPA reciclado.

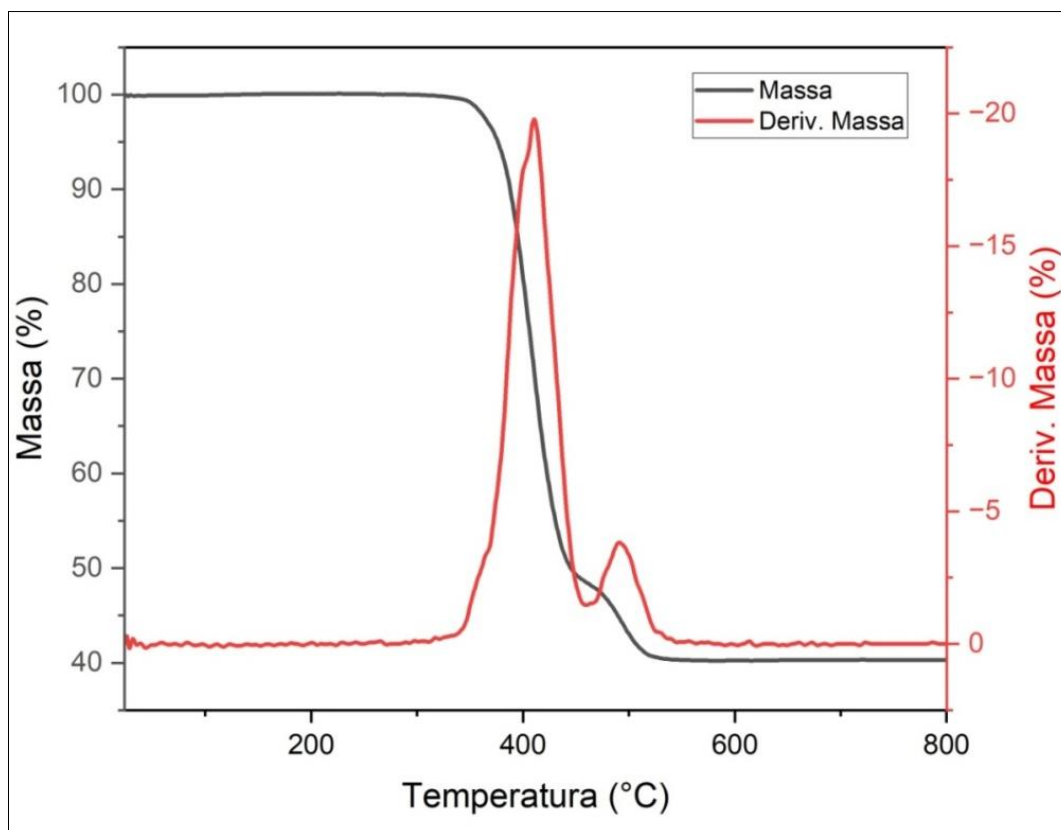


Figura 41– Curva termogravimétrica (preto) e curva termogravimétrica derivada (vermelho) dos microplásticos PET, com rampa de aquecimento  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de ar sintético  $50\text{ mLmin}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pela autora(2023).

Em relação à análise Tg, foi possível observar apenas uma perda de massa significativa nos dois componentes. A perda de massa completa do PET (Fig. 41) inicia-se em temperaturas próximas a  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , devido a necessidade de oxidação do ácido tereftálico e do etileno glicol presentes na sua matriz. Além disso, o ponto máximo da sua derivada encontra-se na temperatura de aproximadamente  $420^{\circ}\text{C}$ .

Por outro lado, a perda de massa do TPA reciclado (Fig. 42), inicia-se em temperaturas mais baixas (aproximadamente  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por meio de uma oxidação do ácido tereftálico a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A diminuição observada na temperatura está atrelada à retirada do etileno glicol da matriz do composto, durante o processo de despolimerização. Além disso, ao analisar-se a curva derivada, observa-se que o TPA sublima-se antes da sua decomposição, o que é representado por um pico primário ( $T_{\text{máx}}$ ) em aproximadamente  $370^{\circ}\text{C}$ . É possível observar ainda a existência de um pico secundário em aproximadamente  $540^{\circ}\text{C}$ , atribuído ao traço de decomposição térmica. Os resultados confirmaram que o produto recuperado é o TPA, apresentando mecanismo de decomposição térmica muito semelhante ao TPA comercial (KIMYONOK; ULUTÜRK,

2016).

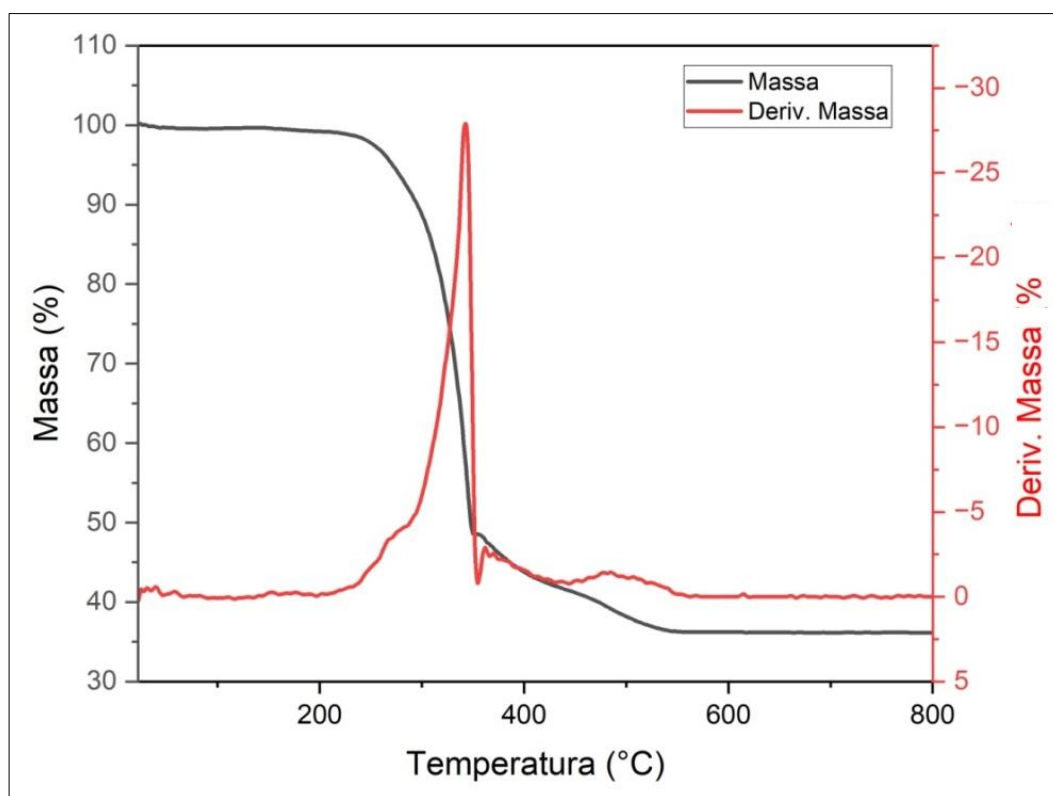


Figura42 – Curva termogravimétrica (preto) e curva termogravimétrica derivada (emvermelho) do ácido tereftálico (TPA) reciclado, com rampa de aquecimento  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de ar sintético  $50\text{ mLmin}^{-1}$ .

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Essa diferenciação entre as temperaturas necessárias para que ocorra a perda de massa total pode estar relacionada a uma degradação do PET durante o processo de hidrólise, atribuindo ao TPA uma característica mais instável.

Além disso, o papel dos líquidos iônicos no processo de hidrólise pode ser confirmado pelo fato de que as temperaturas utilizadas no procedimento experimental não foram próximas às de perda de massa do PET ( $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nem do TPA reciclado ( $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 5.3.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise*

A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível obter a caracterização morfológica dos microplásticos PET (Fig. 43), bem como dos seus oligômeros, e do TPA reciclado.

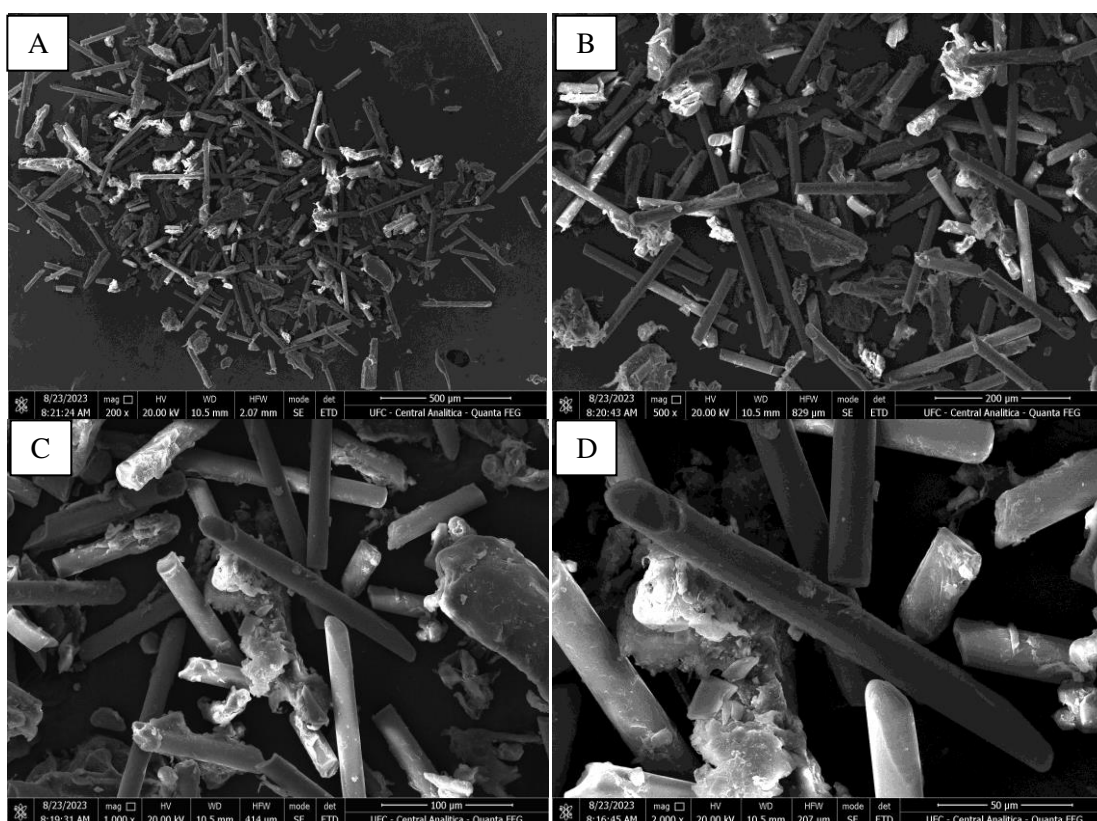


Figura43–Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos microplásticos PETutilizados no processo de hidrólise. A – magnificação de 200x; B - magnificação de 500x; C - magnificação de 1000x; D - magnificação de 2000x.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Uma análise da Fig.43permite a observação deque as partículas de microplásticos PETobtidos após trituração apresentavam tamanhos regulares, e em forma de bastões, com superfície lisa. Além disso, é possível também perceber a existência de estruturas menores e irregulares entre os bastões, o que ocorre, possivelmente, devido a ampla faixa de tamanhos de microplásticos utilizados (63 $\mu$ m a 500 $\mu$ m). Uma segunda possibilidade seria a ocorrência de um processo de adsorção com impurezas presentes no ambiente.

Pela Figura 44 é possível perceber as conformações dos oligômeros do PET, os quais são originados a partir da despolimerização parcial do plástico e, assim, espera-se que sejam estruturas modificadas do polímero.



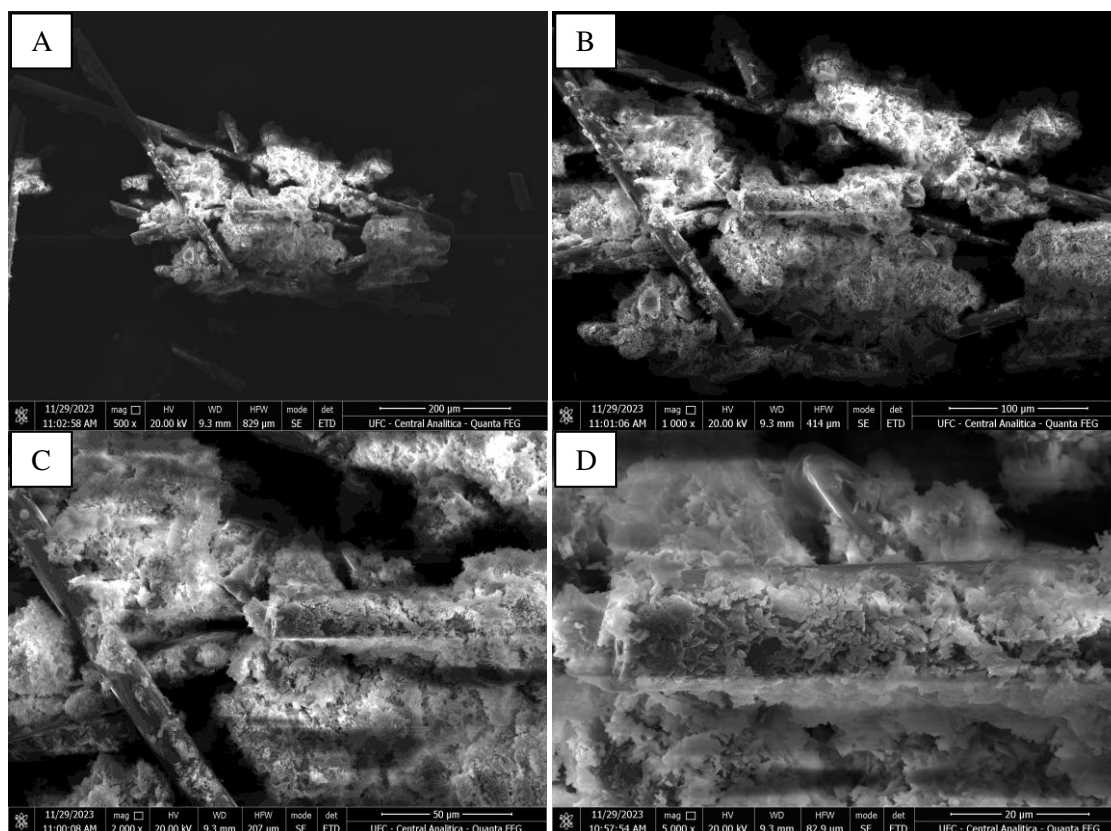


Figura44–Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos oligômeros do PET obtidos no processo de hidrólise com [DBNH][OAC]. A – magnificação de 500x; B - magnificação de 1000x; C - magnificação de 2000x; D - magnificação de 5000x.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Foi verificado a presença tanto de estruturas em forma de bastões, como as presentes na microscopia do PET sem processamento (Fig. 43), quanto de aglomerados texturizados, relacionados, provavelmente, ao processo de “quebra” parcial de algumas das moléculas, gerando os oligômeros.

Assim, um processo de despolimerização incompleta pode ser observado por meio da Fig. 44, estando em acordo com o esperado para os materiais analisados.

As imagens de microscopia do TPA reciclado com o LIP3 podem ser observadas por meio da Figura 45.

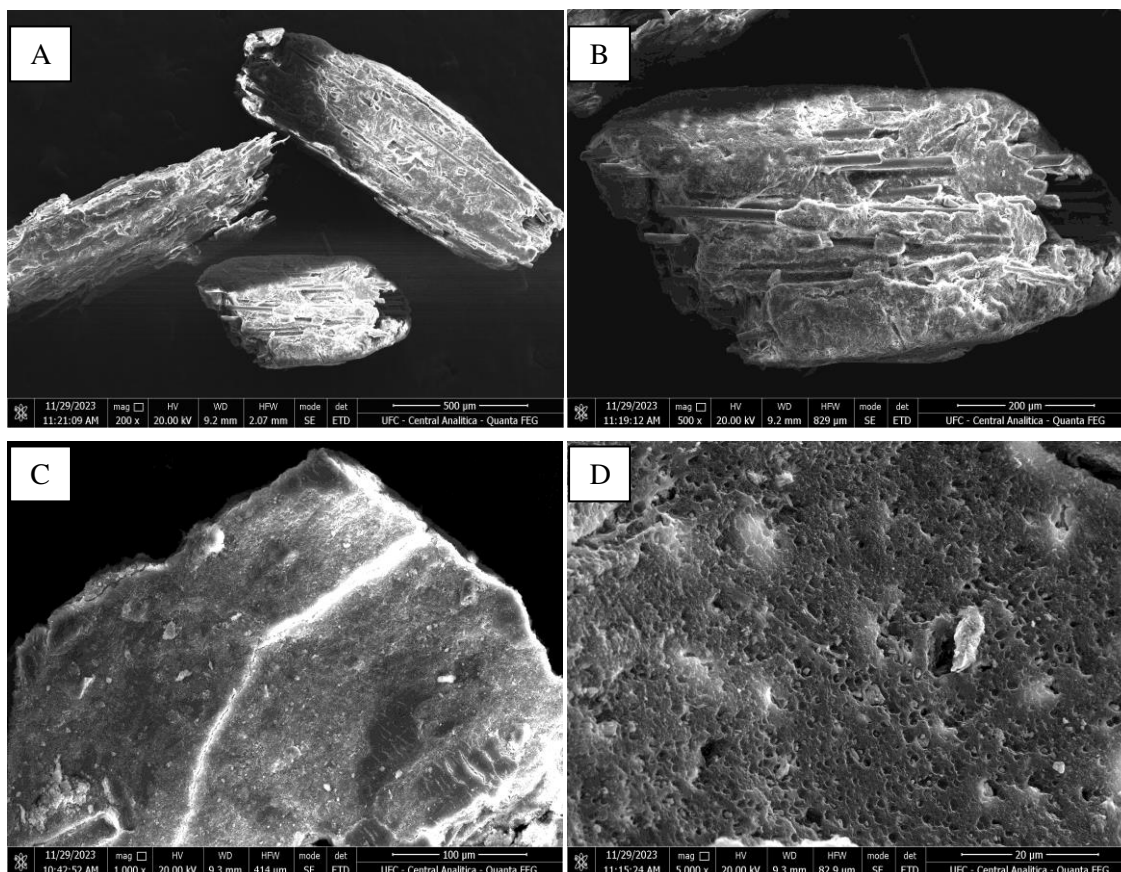


Figura45–Imagens de microscopia eletrônica de varredura do TPA reciclado. A – magnificação de 200x; B - magnificação de 500x; C - magnificação de 1000x; D - magnificação de 5000x.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

OTPA reciclado apresenta hábito tabular com superfície rugosa, além de uma aparência fibrosa e/ou granular. Essas características morfológicas relacionam-se ao processo de quebra ocorrido na estrutura, durante a despolimerização do PET.

Além disso, é possível observar a presença de estruturas cristalinas assimétricas e ordenadas de forma regular, como visto na Fig. 45A. Isso ocorre devido às forças moleculares presentes no TPA, em especial as ligações de hidrogênio, que desempenham um papel fundamental na organização em forma de estruturas cristalinas.

A forma do cristal é principalmente influenciada pelas interações intermoleculares, as quais são específicas para cada molécula. Essas interações propiciam o desenvolvimento de planos cristalográficos com diferentes níveis de ordem de energia superficial, dependendo das condições durante o crescimento. (PARK; PARK; CHOI, 2014).

Com base nos resultados obtidos nesse tópico, os resultados de MEV revelam

mudanças estruturais no PET, tanto ao ser convertido em oligômero, quanto em TPA. Além disso, as estruturas analisadas na microscopia do TPA reciclado se assemelham às estruturas comumente observadas em análises do ácido tereftálico.

### 5.3.4 *Análise de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise*

Osmicroplásticos PET e o TPA reciclado foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética baseada na identificação de hidrogênios (RMN de  $^1\text{H}$ ) e carbonos (RMN de  $^{13}\text{C}$ ).

Na Figura 46 estão demonstrados os espectros de  $^1\text{H}$  em DMSO- $d_6$  dos microplásticos PET (Fig. 46A) e do TPA reciclado (Fig. 46B).

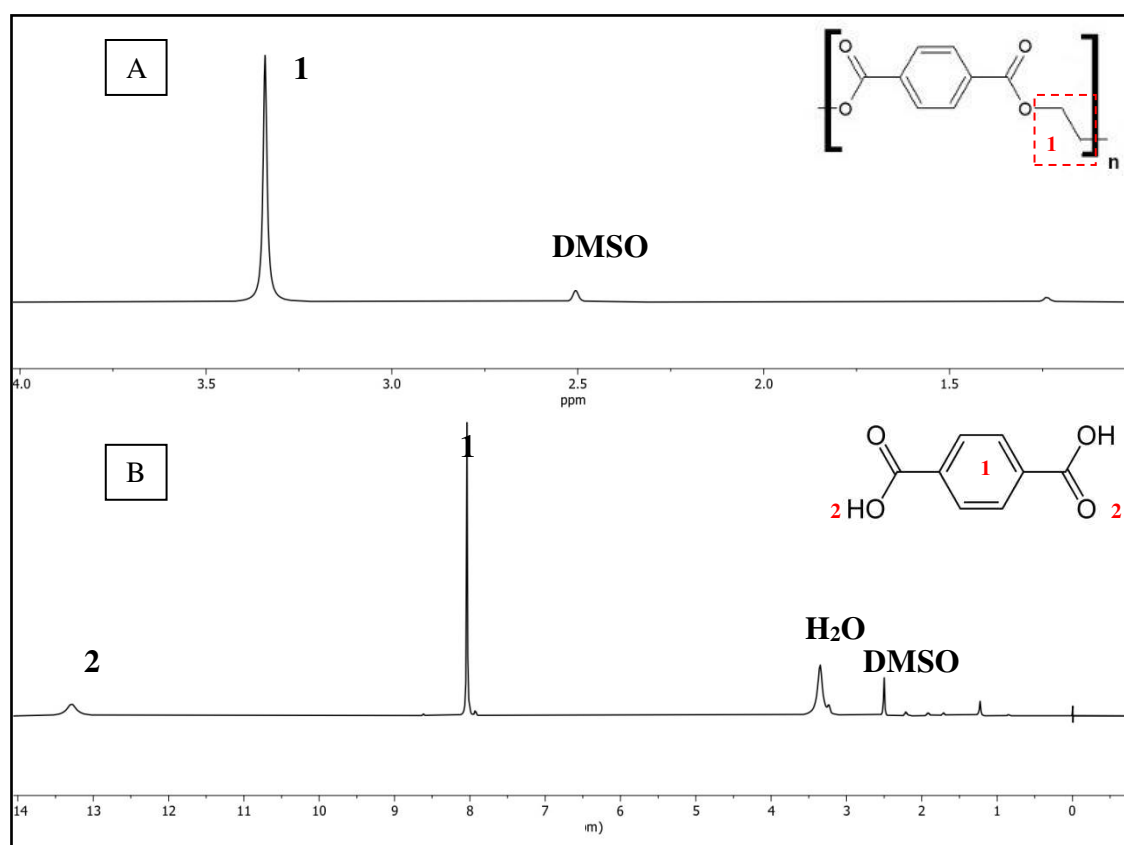


Figura 46 – Espectros de  $^1\text{H}$  dos microplásticos PET e dos produtos da hidrólise. A – microplásticos PET; B – TPA reciclado.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PET (Fig. 46A), pode ser observada a presença de um singlete em 3,34 ppm (1), referente aos hidrogênios do grupo metileno (-

CH<sub>2</sub>), e um sinal característico do DMSO, em 2,5 ppm. Já no espectro de RMN de <sup>1</sup>H do TPA (Fig.46B), é possível observar a existência de um singlete em 8,04 ppm (1), referente aos prótons do anel aromático, e um singlete em 13,29 ppm (2), referente aos prótons do ácido carboxílico (ˉCOOH).

RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) para o PET: (1) 3,34ppm (4 H, s, CH<sub>2</sub>).

RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) para o TPA: (1) 8,04 ppm (4 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); (2) 13,29 ppm (2 H, s, ˉCOOH).

Na Figura 47 estão demonstrados os espectros de <sup>13</sup>C em DMSO-d<sub>6</sub> dos microplásticos PET (Fig. 47A) e do TPA reciclado (Fig. 47B).

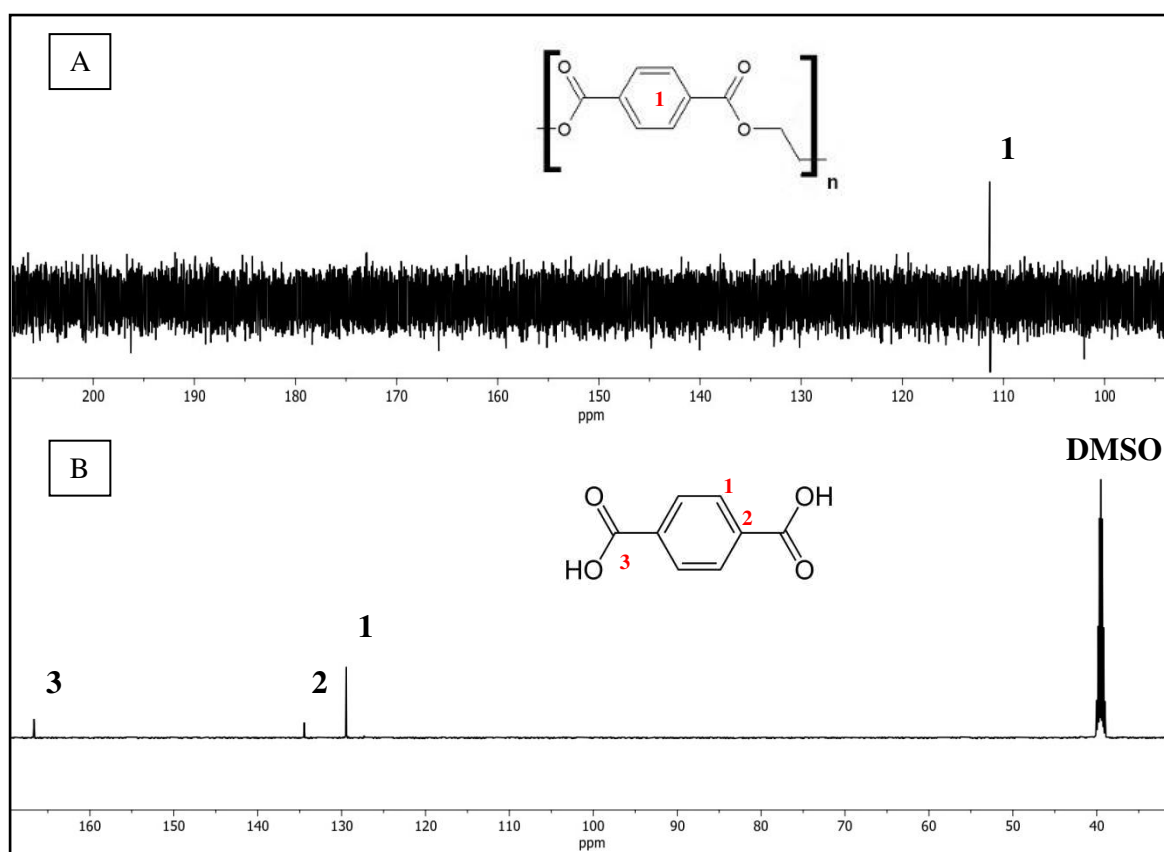


Figura47–Espectros de <sup>13</sup>C dos microplásticos PET, e dos produtos da hidrólise. A – microplásticos PET; B – TPA reciclado.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O RMN de <sup>13</sup>C do PET (Fig. 47A), é caracterizado pelo aparecimento de sinais durante todo o espectro analisado, o que aponta para a existência de muitas repetições de unidades (“n”) de monômero polimerizadas. Isso também pode ser um indicativo da existência de diferentes conformações de carbono na estrutura, como carbonos alifáticos e aromáticos. Além disso, pode ser observada a existência de um

singleto em 111,7ppm (1), referente aos carbonos do anel aromático.

Já no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do TPA (Fig. 47B), é possível observar a existência de dois singletos, em 129,45 ppm (1) e em 134,45 ppm (2), referentes aos carbonos do anel aromático, além de um singleto em 166,66 ppm (3), referente ao carbono do grupo carbonila.

RMN de  $^{13}\text{C}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) para o PET: (1) 111,7 ppm (6 H, s,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) para o TPA: (1) 129,45 ppm (4 C, s,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); (2) 134,45 ppm (2 C, s,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}$ ); (3) 166,66 ppm (2 C, s,  $\text{COOH}$ ).

Os padrões observados nos espectros coincidem com os resultados obtidos em análises prévias de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , conduzidas com o ácido terefático (GHAMARY *et al.*, 2018). Essa concordância com estudos anteriores, aliada a outras investigações, indica a síntese de um TPA semelhante ao comercial.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizados, de forma inédita, líquidos iônicos próticos capazes de realizar a reciclagem química de microplásticos PET, sob condições brandas de reação, com o intuito de apresentar formas mais sustentáveis de reciclagem, além de agregar valor a esses resíduos e, assim, promover uma maior preocupação quanto ao seu descarte e coleta do meio.

A síntese dos líquidos iônicos próticos foi confirmada por análises de FT-IR e RMN de  $^1\text{H}$ , a partir da correlação dos dados encontrados na literatura e análises de bandas de absorção e estruturas químicas. Os LIs sintetizados foram, ainda, caracterizados quanto a sua viscosidade, densidade, pHe toxicidade.

As análises de toxicidade confirmaram que todos os líquidos iônicos estudados neste trabalho apresentam baixa ou nenhuma toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, uma vez que todos apresentaram valores de  $\text{CL}_{50}$  superiores a  $250 \mu\text{g/mL}$ . A relação de toxicidade seguiu ainda a ordem  $[\text{TeMA}][\text{For}] > [\text{DBNH}][\text{OAc}] > [\text{ChFor}] > [\text{TEAA}]$ .

Os microplásticos PET foram eficazmente reciclados pelo líquido iônico  $[\text{DBNH}][\text{OAc}](\text{LIP3})$  sob condições brandas de reação, corroborando com o exposto na literatura sobre sua potencialidade na reciclagem, devido às suas características termodinâmicas (MOHAN *et al.*, 2022). Os valores obtidos para a conversão do PET e o rendimento TPA sob temperatura de  $110^\circ\text{C}$  e durante 30 minutos, foram de, respectivamente, 99,67% e 92,52%.

Além disso, foi observado que parâmetros como a massa de líquido iônico adicionada à mistura reacional podem influenciar drasticamente nas conversões e rendimentos, enquanto parâmetros como o ciclo de reciclagem do LI não modificam esses resultados em níveis consideráveis.

As análises termogravimétricas (TG), de microscopia (MEV), RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e FTIR apresentaram resultados que confirmam a obtenção de um produto reciclado semelhante ao ácido tereftálico (TPA) comercial, permitindo sua reintrodução na indústria, a partir de um processo de reciclagem mais sustentável e econômico.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, A. S.S. *et al.* Microplastics in aquatic environments: A comprehensive review of toxicity, removal, and remediation strategies. **Sci Total Environ.**, 2023, 876-162414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162414>.
- ALI, S. S. *et al.* Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal, **Science of The Total Environment**, v. 771, 2021, 144719, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144719>.
- AL-SABAGH, A.M. *et al.* Ionic liquid-coordinated ferrous acetate complex immobilized on bentonite as a novel separable catalyst for PET glycolysis, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, 2015, 12474–12481. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.5B03857>.
- ARIAS, A.H. *et al.* Evidence of Microplastic Ingestion by Fish from the Bahía Blanca Estuary in Argentina, South America. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 102, 750–756 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02604-2>.
- ARPIA, A. A. *et al.* Microplastic degradation as a sustainable concurrent approach for producing biofuel and obliterating hazardous environmental effects: A state-of-the-art review, **Journal of Hazardous Materials**, Volume 418, 2021, 126381, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126381>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS – ABNT. Projeto de revisão NBR 13230: simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 8p. (2006).
- AVIO, Carlo Giacomo; GORBI, Stefania; REGOLI, Francesco. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat, **Marine Environmental Research**, Volume 128, 2017, Pages 2-11, ISSN 0141-1136. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>.
- BECHERINI, S. A. *et al.* Levulinate amidinium protic ionic liquids (PILs) as suitable media for the dissolution and levulination of cellulose, **New J. Chem.**, 2019, 43, 4554–4561. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110505>.
- BELTRÁN, D. S. *et al.* Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties, **Polymer Testing**, Volume 68, 2018, Pages 87-94, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.002>.
- BLÄSING, Melanie; AMELUNG, Wulf. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources, **Science of The Total Environment**, Volume 612, 2018, Pages 422-435, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>.
- BODIN, C. *et al.* Describing the unsuspected advantage of redox ionic liquids applied to electrochemical energy storage, **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 64, 2023, 101677, 1359-0294. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2023.101677>.

BOUCHER, J.; FRIOT, D. Primary **microplastics in the oceans: a global evaluation of sources**. Gland, Switzerland: Iucn, 2017.

CAIXETA, D. *et al.* MICROPLÁSTICOS COMO INDICADORES DE POLUIÇÃO AMBIENTAL E SEUS EFEITOS SOBRE OS ORGANISMOS. **ENCICLOPEDIA BIOSFERA**, 19(40), 2022. <https://conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/5479>.

CHEN, H. *et al.* A review of toxicity induced by persistent organic pollutants (POPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in the nematode *Caenorhabditis elegans*, **Journal of Environmental Management**, v. 237, 2019, Pages 519-525, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.102>.

CHEN, H. *et al.* Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China, **Environmental Pollution**, v. 257, 2020, 113449, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113449>.

CRAWFORD, Christopher Blair; QUINN, Brian. **Microplastic pollutants**. Elsevier, 2016.

CYCLYX INTERNATIONAL. **10 to 90**, ©2024. A mission to help increase the recyclability of plastic from 10% to 90%. Disponível em <<https://10to90.com/>>. Acesso em: 01 de fev. de 2024.

DAVARPANA, Elham; GUILHERMINO, Lúcia. Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*, Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, Volume 167, Part A, 2015, Pages 269-275, ISSN 0272-7714, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.07.023>.

DEVI, M. K. *et al.* Removal of nanoplastics in water treatment processes: A review. **Science of The Total Environment**, v. 845, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022>.

DOLABELA, M.F. (1997). **Triagem *in vitro* para atividade antitumoral e anti *Trypanosoma cruzi* de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte, 128 p.

EDUPACK, C. E. S. Software from Granta Design Ltd. 2009.

ELFGEN, R.; GEHRKE, S.; HOLLÓCZKI, O. Ionic liquids as extractants for nanoplastics. **ChemSusChem**, v. 13, 2020, 5449–5459. doi:10.1002/cssc.202001749.

EUROPE, P. (2023). Plastics—the facts 2023. Plastic Europe, 1. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>. Acessado em 2023.

EVODE, N. *et al.* Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability, **Case Stud. Chem. Environ. Eng.**, 4 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100142>.

FAN, Mingming *et al.* Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst, *Applied Energy*, Volume 108, 2013, Pages 333-339, ISSN 0306-



2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.063>.

FAN, Y. *et al.* Effective removal of nitrogen compounds from model diesel fuel by easy-to-prepare ionic liquids. **Sep. Purif. Technol.**, 2019, 222: 92–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.026>.

FEGHALI, Elias *et al.* Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters, **Polymer Degradation and Stability**, Volume 179, 2020, 109241, ISSN 0141-3910,  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109241>.

FOUNDATION, E. M. *Plastics and the Circular Economy* (2023).  
<https://archive.ellenmacarthurfoundation.org/explore/plastics-and-the-circular-economy>.  
Acesso em 2023.

FREDI, G.; DORIGATO, A. Recycling of bioplastic waste: A review, **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, Volume 4, Issue 3, 2021, Pages 159-177, ISSN 2542-5048, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>.

FRY, S.E.; PIANTA, N.J. Effects of molten salts on reactions. nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts, **J. Am. Chem. Soc.**, 107 (22) (1985) 6399–6400, <https://doi.org/10.1021/ja00308a045>.

GAO, Minling ; LIU, Yu; SONG, Zhengguo. Effects of polyethylene microplastic on the phytotoxicity of di-n-butyl phthalate in lettuce (*Lactuca sativa* L. var. *ramosa* Hort), **Chemosphere**, Volume 237, 2019, 124482, ISSN 0045-6535,  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124482>.

GHAMARY, E. *et al.* Recovery of Terephthalic Acid by employing magnetic nanoparticles as a solid support. **Polímeros**, 28, 2018. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2201>.

GODOY, V. *et al.* The potential of microplastics as carriers of metals, **Environmental Pollution**, v. 255, Part 3, 2019, 113363, ISSN 0269-7491,  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>.

GOODSHIP, Vanessa. Plastic Recycling. **Science Progress**, v. 90, n. 4, p. 245-268, 2007.  
<https://doi.org/10.3184/003685007X228748>.

GOUVEIA, W. *et al.* Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials, **Chemosphere**, Volume 104, 2014, Pages 51-56, ISSN 0045-6535,  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.055>.

GOVINDA, Varadhiet *al.* Effect of the Alkyl Chain Length of the Cation on the Interactions between Water and Ammonium-Based Ionic Liquids: Experimental and COSMO-RS Studies, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2015, 54 (36), 9013-9026,  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01796>.

GRUZDEV, M. S. *et al.* Synthesis and properties of triethanolamine-based salts with mineral and organic acids as protic ionic liquids, **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, 2018, Pages 825-830, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.127>.

GUIZANI, C. *et al.* Air gap spinning of a cellulose solution in [DBNH][OAc] ionic liquid with a novel vertically arranged spinning bath to simulate a closed loop operation in the Ioncell® process. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2020; 138:e49787. <https://doi.org/10.1002/app.49787>.

HAN, Myungwan. 5 - Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis, In *Plastics Design Library, Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, **William Andrew Publishing**, 2019, Pages 85-108, ISBN 9780128113615, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00005-5>.

HANIF, Muhammad Adli *et al.* Microplastics and nanoplastics: Recent literature studies and patents on their removal from aqueous environment, **Science of The Total Environment**, v. 810, 2022, 152115, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152115>.

HANUN, Jihan Nabillah; HASSAN, Fahir; JIANG, Jheng-Jie. Occurrence, fate, and sorption behavior of contaminants of emerging concern to microplastics: Influence of the weathering/aging process, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, Issue 5, 2021, 106290, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106290>.

HARTMANN, N. B *et al.* Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris, **Environ. Sci. Technol.**, 2019, 53(3), 1039–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>.

HOLBREY, John D.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Clean products and processes, v. 1, n. 4, p. 223-236, 1999.

HOLMES, Luke A.; TURNER, Andrew; THOMPSON, Richard C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions, **Marine Chemistry**, Volume 167, 2014, Pages 25-32, ISSN 0304-4203, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.001>.

HOSSAIN, K. R. *Et al.* Ionic liquids for 3D printing: Fabrication, properties, applications, **Journal of Ionic Liquids**, v. 3, 2, 2023, 100066, ISSN 2772-4220, <https://doi.org/10.1016/j.jil.2023.100066>.

HOSSEINI, S.S., *et al.* Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). **J. Appl. Polym. Sci.**, 103: 2304-2309, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.24142>.

HU, H.; WU, Y.; ZHU, Z. Optimization of Microwave-Assisted Preparation of TPA from Waste PET Using Response Surface Methodology. **J. Polym. Environ.**, 2018, 26, 375–382. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0952-2>.

IAN, T. Plastic Waste Worldwide - Statistics & Facts, Statista, 2020. <https://www.statista.com/topics/%0A5401/global-plastic-waste/>. Acessado em 2023.

JIANG, H. *et al.* Dechlorination performance in chemical looping conversion of polyvinyl chloride plastic waste using K/Na/Ca-modified iron ore oxygen carriers, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 2022, 107314, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107314>.

JIAO, Tiantian *et al.* An ionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil, **Green Chem.**, 2015, v. 17, pag. 3783-3790, The Royal Society of Chemistry,

<http://dx.doi.org/10.1039/C5GC00081E>.

JOON-HYUN, Moon. South Korea to create world's first advanced plastic recycling cluster, breaks ground in Ulsan. *The Korea Herald*, Seoul, 16 de nov. de 2023. Disponível em < <https://asianews.network/south-korea-to-create-worlds-first-advanced-plastic-recycling-cluster-breaks-ground-in-ulsan/>>. Acessoem: 02 de fev. de 2024.

KAIM, V.; RINTALA, J.; HE, C. Selective recovery of rare earth elements from e-waste via ionic liquid extraction: A review. **Sep. Purif. Technol.**, 2022, 306, 122699. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122699>.

KALLA, Reddi Mohan Naidu *et al.* Sulfated choline ionic liquid-catalyzed acetamide synthesis by grindstone method, **Tetrahedron Letters**, Volume 58, Issue 16, 2017, Pages 1595-1599, ISSN 0040-4039, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.03.023>.

KAPP, K.J.; YEATMAN, E. Microplastic hotspots in the Snake and Lower Columbia rivers: A journey from the Greater Yellowstone Ecosystem to the Pacific Ocean., **Environmental Pollution**, v. 241, p. 1082-1090, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.033>.

KARCHESY, Y. M. *et al.* Biological screening of selected Pacific Northwest forest plants using the brine shrimp (*Artemia salina*) toxicity bioassay. **Springerplus**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.2-9, 23 abr. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1186/s40064-016-2145-1>.

KAZA, S. *et al.* What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **Urban Development**, 2018. © Washington, DC: World Bank. <http://hdl.handle.net/10986/30317> License: CC BY 3.0 IGO.

KEBAILI, Hakima *et al.* Evaluating the Toxicity of Ionic Liquids on *Shewanella* sp. for Designing Sustainable Bioprocesses. **Frontiers in Materials**, v. 7, n. November, 2020.

KELKAR, V.P. *et al.*, 2019. Chemical and physical changes of microplastics during sterilization by chlorination. **Water Res.**, 163, 114871. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114871>.

KHAN, H. W. *et al.* Development and optimization of ionic liquid-based emulsion liquid membrane process for efficient recovery of lactic acid from aqueous streams, **Biochemical Engineering Journal**, v. 176, 2021, 108216, ISSN 1369-703. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108216>.

KHAN, H.W. *et al.* Screening of ionic liquids for the extraction of biologically active compounds using emulsion liquid membrane: COSMO-RS prediction and experiments. **J. Mol. Liq.**, 2020, 309, 113122. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113122>.

KIANFAR, E.; MAFI, S. Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. **Fine Chemical Engineering**, 2020, 2, 22-31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>.

KIMYONOK, A.; ULUTÜRK, Mehmet. (2016). Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer. **Journal of Energetic Materials**. 34. 113-122. <https://doi.org/10.1080/07370652.2015.1005773>.

KRISHNAN, R. Y. *et al.* Recent approaches and advanced wastewater treatment technologies for mitigating emerging microplastics contamination – A critical review, **Science of The Total Environment**, v. 858, Part 1, 2023, 159681, ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159681>.

KUMAR, A., YU, Z. G.; THAKUR, T.K. Microplastic pollutants in terrestrial and aquatic environment. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 30, 107296–107299 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29210-4>.

LARA, L. Z. **Microplásticos de poliamida e desreguladores endócrinos: influência de fatores ambientais e da fotodegradação**. 2022. Dissertação (Mestrado em PPGQ/UFRGS) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LAW, K. L. *et al.* The United States' contribution of plastic waste to land and ocean, **Sci. Adv.**, 6, (2020). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd0288>.

LESTARI, P.; TRIHADININGRUM, Y. The impact of improper solid waste management to plastic pollution in Indonesian coast and marine environment, **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, 2019, 110505, ISSN 0025-326X. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110505>.

LI, H. *et al.* Expanding plastics recycling technologies: chemical aspects, technology status and challenges, **Green Chem.**, 2022, 24, 23, 8899-9002, The Royal Society of Chemistry", <https://doi.org/10.1039/D2GC02588D>.

LIU, Guangzhou *et al.* Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater, **Environmental Pollution**, Volume 246, 2019, Pages 26-33, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>.

LIU, F. *et al.* Hydrolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids as solvent and catalyst. **J. Appl. Polym. Sci.**, 114 (6), 2009, 3561–3565, <https://doi.org/10.1002/APP.30981>.

LIU, M. *et al.* Degradation of waste polycarbonate via hydrolytic strategy to recover monomer (bisphenol A) catalyzed by DBU-based ionic liquids under metal- and solvent-free conditions, **Polymer Degradation and Stability**, v. 157, 2018, p. 9-14, ISSN 0141 3910. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2018.09.018>.

LOISHYN, A. A. *et al.* Analysis of Plastic Waste Processing Methods. **TEM Journal**, v. 9, 2020, 1460-1466. <https://doi.org/10.18421/TEM94-18>.

MABASO, Mbongeni H.; REDHI, Gan G.; MOODLEY, Kandasamy G. Utilization of ionic liquids for the separation of organic liquids from industrial effluents. **S.Afr.j.chem.**, v. 65, p. 145-149, 2012. [http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0379-43502012000100024&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0379-43502012000100024&lng=en&nrm=iso).

MAHMUD, A. *et al.* Aquatic microplastic pollution control strategies: sustainable degradation techniques, resource recovery, and recommendations for Bangladesh. **Water**, 14 (23), 2022, 3968. <https://doi.org/10.3390/w14233968>.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros. **Editora Blucher**, 2013

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. Ed Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1999.

MAO, Y. *et al.* Trash to treasure: electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate (PET) microplastic to value-added products by Mn<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> RSFs spinel, **Journal of Hazardous Materials**, v. 457, 131743, 2023, 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131743>.

MARULLO, S.; D'ANNA, F. How Ionic Liquid Gels Work on the Removal of Bisphenol A from Wastewater, **ACS Materials Au**, v. 3, n. 2, p. 112-122, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.2c00066>.

MARULLO, S. *et al.* Amino Acid-Based Cholinium Ionic Liquids as Sustainable Catalysts for PET Depolymerization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 9, 45, 15157-15165, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04060>.

MASSOS, Angelo; TURNER, Andrew. Cadmium, lead and bromine in beached microplastics, **Environmental Pollution**, Volume 227, 2017, Pages 139-145, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.034>.

MATJAŠIČ, T. *et al.* Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review, **Science of The Total Environment**, v.752, 2021, 141959, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141959>.

MATO, Y. *et al.* Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. **Environ Sci Technol.**, 2001, 15; 35(2):318-24. <https://doi.org/10.1021/es0010498>.

MEERA, Kamal Mohamed Seeniet *al.* Mesoporous and biocompatible surface active silica aerogel synthesis using choline formate ionic liquid, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, Issue 2, 2011, Pages 292-297, ISSN 0927-7765, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.04.011>.

MERCELIS, Joris. Beyond Bakelite: Leo Baekeland and the business of science and invention. MIT Press, 2020.

MEYER, B. N. *et al.* Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of medicinal plant research**, v. 45, 1982, n. 1, p. 31–34. <https://doi.org/10.1055/s-2007-971236>.

MISRA, A. *et al.* Water Purification and Microplastics Removal Using Magnetic Polyoxometalate-Supported Ionic Liquid Phases (MagPOM-SILPs). **Angew. Chem. Int. Ed. Libr.**, 2020, 59, 1601–1605. <https://doi.org/10.1002/anie.201912111>.

MITRANO, D. M.; WAGNER, M. A sustainable future for plastics considering material safety and preserved value. **Nature Reviews Materials.**, v. 7, p. 71–73, 2022.

<https://www.nature.com/articles/s41578-021-00406-9>.

MOBIN, M. *et al.* An investigation on the synthesis, characterization and anti-corrosion properties of choline based ionic liquids as novel and environmentally friendly inhibitors for mild steel corrosion in 5% HCl, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 620, 2022, Pages 293-312, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.036>.

MOHAN, M.; KEASLING, J. D.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. In silico COSMO-RS predictive screening of ionic liquids for the dissolution of plastic. **Green Chem.**, 2022, 24, 4140–4152. <https://doi.org/10.1039/D1GC03464B>.

MUAZZAM, Rabia *et al.* Evaluating the potential of a novel hardwood biomass using a superbase ionic liquid, **RSC Adv.**, 2021, v. 11, 31, p. 19095-19105, The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/D1RA01328A>.

MURPHY, Fionn *et al.* Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment, **Environmental Science & Technology**, 2016, 50 (11), 5800-5808, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING AND MEDICINE *et al.* Reckoning With the US Role in Global Ocean Plastic Waste, 2021.

NISTICÒ, Roberto. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry, **Polymer Testing**, Volume 90, 2020, 106707, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.

OLIVEIRA, F. F. *et al.* Reactive adsorption of parabens on synthesized micro- and mesoporous silica from coal fly ash: pH effect on the modification process. **ACS Omega**, v. 5, p. 3346-3357, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03537>.

OSTONEN, A. *et al.* Experimental and Theoretical Thermodynamic Study of Distillable Ionic Liquid 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium Acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2016 55 (39), 10445-10454. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02417>.

PAN, D. *et al.* Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. **Adv. Compos. Hybrid. Mater.**, 3, 443–461 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00190-0>.

PAN, Yusheng *et al.* Removing microplastics from aquatic environments: A critical review, **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 13, 2023, 100222, ISSN 2666-4984, <https://doi.org/10.1016/j.es.2022.100222>.

PARK, Chibeom; PARK, Ji Eun; CHOI, HeeCheul. Crystallization-induced properties from morphology-controlled organic crystals. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 8, p. 2353–2364, 2014. <https://doi.org/10.1021/ar5000874>.

PERIC, B. *et al.* Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2011, 30: 2802-2809. <https://doi.org/10.1002/etc.683>.

PARRISH, K., FAHRENFELD, N.L., 2019. Microplastic biofilm in fresh- and wastewater as

a

function of microparticle type and size class. **Environ. Sci. Water Res. Technol.** 5 (3), 495–505. <https://doi.org/10.1039/c8ew00712h>.

PETKOVIC, M. *et al.* Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids - Toxicity and biodegradability. **Green Chemistry**. v. 12, 2010, 643-649. <https://doi.org/10.1039/b922247b>.

PRADHAN, S. *et al.* Prospects and insights of protic ionic liquids: The new generation solvents used in fuel cells, **Materials Today: Proceedings**, v. 67, Part 8, 2022, Pages 1046-1051, ISSN 2214-7853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.409>.

POHLE, W. *et al.* FTIR-spectroscopic characterization of phosphocholine-headgroup model compounds, **Journal of Molecular Structure**, Volumes 563–564, 2001, Pages 463-467, ISSN 0022-2860, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00830-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00830-9).

RAGUSA, A. *et al.* Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta, **Environment International**, v. 146, 2021, 106274, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>.

RAŽIĆ, S.; GADŽURIĆ, S.; TRTIĆ-PETROVIĆ, T. Ionic liquids in green analytical chemistry—are they that good and green enough?. **Anal. Bioanal. Chem.** (2023). <https://doi.org/10.1007/s00216-023-05045-3>.

REHMAN, Ur *et al.* Development of ethanolamine-based ionic liquid membranes for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **J. Appl. Polym. Sci.**, 134, 45395. <https://doi.org/10.1002/app.45395>.

REIMONN *et al.* Review of Microplastic Pollution in the Environment and Emerging Recycling Solutions, **Journal of Renewable Materials**, 7, 2019, 12, 1251—1268, <http://www.techscience.com/jrm/v7n12/38027>, ISSN 2164-6341.

REIS, Carla Luzia Borges. **Síntese e caracterização de líquidos iônicos baseados em monoetanolamina e colina e aplicação na cristalização do fármaco isoniazida**. 2021. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.

REIS, C.L.B. *et al.* Pretreatment of cashew apple bagasse using protic ionic liquids: enhanced enzymatic hydrolysis, **Bioresour. Technol.**, v. 224, 2017, 694–701. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.019>.

RIBEIRO, F. M. S. Protic Ionic Liquids for Biomass Processing. 2018. Tese (Tese em PPGQ/FCUP) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

RODRIGUES, Joana Patrício *et al.* Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Volume 111, 2019, Pages 252-260, ISSN 0165-9936, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.038>.

RODRIGUES, R. D. P. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from *Spirulina (Arthrospira) platensis* using protic ionic liquids as solvent, **Algal Research**, v. 31,

2018, Pages 454-462, ISSN 2211-9264. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.02.021>.

ROLLO, Marco *et al.* Depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) under mild conditions by Lewis/Brønsted acidic deep eutectic solvents, **Chemical Engineering Journal**, Volume 456, 2023, 141092, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141092>.

ROLLO, Marco *et al.* Depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) under mild conditions by Lewis/Brønsted acidic deep eutectic solvents. **Chemical Engineering Journal**, 456, 2022, 141092. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141092>.

ROSATO, D. Plastic Recycle Content Materials, Process, Applications Advancing! Omnexus, 2023. Disponível em <<https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/plastic-recycling-advancements>>. Acesso: 01 de fev. de 2024.

RUGGERO, F., GORI, R., LUBELLO, C. Methodologies for microplastics recovery and identification in heterogeneous solid matrices: a review. **J. Polym. Environ.**, 28 (3), 2020, 739–748. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01644-3>.

SANTOS, G. da S.; PIOVEZAN, M. Implementação do ensaio toxicológico utilizando *Artemia salina*: determinação da LC<sub>50</sub> do pinhão e da goiaba serrana. In: JOSÉ MAX BARBOSA DE OLIVEIRA JUNIOR e LENIZE BATISTA CALVÃO. (Org.). **Ciências Biológicas: Campo Promissor em Pesquisa 3**. 1ed.: Atena Editora, 2019, v. , p. 231-240. <https://doi.org/10.22533/at.ed.25720160119>.

SAS, O. G. *et al.* Removal of phenolic pollutants from wastewater streams using ionic liquids, **Separ. Purif. Technol.**, 236 (2020), 116310. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116310>.

SCHWARZ, A.E. *et al.* Plastic recycling in a circular economy; determining environmental performance through an LCA matrix model approach, **Waste Management**, v. 121, 2021, Pages 331-342, ISSN 0956-053X, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.020>.

SEQUEIRA, M. C. M. *et al.* Viscosity and Density of Two 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium Triflate Ionic Liquids at High Pressures: Experimental Measurements and the Effect of Alkyl Chain Length, **Journal of Chemical & Engineering**, 2021, 66 (4), 1763-1772. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01057>.

SHARMA, G. *et al.* Are ionic liquids and deep eutectic solvents the same?: Fundamental investigation from DNA dissolution point of view, **Journal of Molecular Liquids**, v. 328, 2021, 115386, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115386>.

SHARMA, S.; CHATTERJEE, S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 24, 21530–21547, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>.

SHMUKLER, L.E. *et al.* Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids based on triethylamine with different acids, **RSC Adv.**, 6, 2016, 109664–109671, <https://doi.org/10.1039/C6RA21360J>.

SHUANGJUN, C. *et al.* Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste catalyzed by mixed



Lewis acidic ionic liquids. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 143, 3489–3497 (2021).  
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10331-8>.

SILVA, C. V. G. *et al.* PET glycolysis optimization using ionic liquid [Bmin]ZnCl<sub>3</sub> as catalyst and kinetic evaluation, **Polimeros**, 28, (5), (2018) 450–459, <https://doi.org/10.1590/0104-1428.00418>.

SILVA, M. S. P. *et al.* Optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography-diode array detection method for the determination of parabens in surface waters, **Desalination and Water Treatment.**, v. 231, p. 273-286, 2021. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2021.27487>.

SILVA, Talita de C.; MIRANDA, Leila Figueiredo de. **Estudo comparativo das propriedades do poli (tereftalato de etileno) virgem e reciclado**. Universidade Mackenzie, Departamento de Engenharia de Materiais, São Paulo, 2003.

SKORONSKI, E. *et al.* Use of phosphonium ionic liquids for highly efficient extraction of phenolic compounds from water. **Separation & Purification Technology.**, 2020, 248, 117069. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00547>.

SMITH, Kenneth Baird. **Crystallisation of active pharmaceutical ingredients using ionic liquids**. University of Birmingham, 2015.

SOBHANI, Z. *et al.* Identification and visualisation of microplastics/nanoplastics by Raman imaging (i): Down to 100 nm. **Water Res.** 174, 2020, 115658.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115658>.

SONG, X. *et al.* Chemical Recycling of Bio-based Poly (3-hydroxybutyrate) Wastes Under Methanolysis Condition Catalyzed by Fe-Containing Magnetic Ionic Liquid. **J Polym. Environ.**, 27, 862–870 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1347-8>.

STASIEWICZ, M. *et al.* Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, Issue 1, 2008, Pages 157-165, ISSN 0147-6513,  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.011>.

STRUNGARU, S.-A. *et al.* Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology. **TrACTrends Anal. Chem.**, 110, 2019, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.025>.

SULAIMAN, R. *et al.* Liquid-liquid extraction of chlorophenols from wastewater using hydrophobic ionic liquids. **J. Mol. Liq.**, 294, 111680 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111680>.

TANG, J. *et al.* Molecular characterization of thioredoxin reductase in waterflea *Daphnia magna* and its expression regulation by polystyrene microplastics. **Aquat. Toxicol.**, 208, 2019, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.01.001>.

TANZI, Luana *et al.* Choline salicylate ionic liquid by X-ray scattering, vibrational

spectroscopy and molecular dynamics, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 218, 2016, Pages 39-49, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.020>.

TIAN, Qingqing *et al.* Theoretical studies on the dissolution of chitosan in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid, **Carbohydrate Research**, Volume 408, 2015, Pages 107-113, ISSN 0008-6215, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.02.015>.

TSARPALI, Vasiliki; DAILIANIS, Stefanos. Toxicity of two imidazolium ionic liquids, [bmim][BF<sub>4</sub>] and [omim][BF<sub>4</sub>], to standard aquatic test organisms: Role of acetone in the induced toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 117, p. 62–71, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.026>.

VALSAN, G. *et al.* Exploring the presence and distribution of microplastics in subterranean estuaries from southwest India, **Marine Pollution Bulletin**, v. 190, 2023, 114820, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114820>.

VANINI, Gabriela *et al.* Chemical depolymerization of post-consumption bottle-grade poly(ethylene terephthalate) in the presence of the cationic catalyst cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). **Polímeros**, v. 23, p. 425-431, 2013.

VARGAS, Julia *et al.* MICROPLÁSTICOS: USO NA INDÚSTRIA COSMÉTICA E IMPACTOS NO AMBIENTE AQUÁTICO. **Química Nova**, 45, 2022, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170870>.

VÁZQUEZ-FERNÁNDEZ, I. *et al.* Influence of hydrophilic/hydrophobic protic ionic liquids (PILs) on the poly(vinylidene fluoride) (PVDF-ionic liquid) membrane properties, **J. Mater. Sci.** 55, 16697–16717 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05207-z>.

VEDOVELLO *et al.* Estudo da despolimerização do poli(tereftalato de etileno) via hidrólise alcalina. **Núcleo do conhecimento**, online, v. 1, n. 1, p. 1, nov./2019.

VENTURA, Sónia P. M. *et al.* Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. **Chemical Reviews**, 2017, 117 (10), 6984-7052. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550>.

VEREYCKEN, W. *et al.* Extraction Behavior and Separation of Precious and Base Metals from Chloride, Bromide, and Iodide Media Using Undiluted Halide Ionic Liquids, **ACS Sustainable Chem. Eng.**, 2020, 8 (22), 8223–8234. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01181>.

VIDAL, C. B. *et al.* Multiresidue Determination of Endocrine Disrupting Compounds in Sewage Treatment Plants (SPE-HPLC-DAD). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 31, p. 1-13, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200127>.

WANG, C. *et al.* SO<sub>2</sub> Adsorption and Kinetics Analysis during Supported Triethanolamine Acetate Ionic Liquid Desulfurization. **ACS Omega**, 2022, 7 (45), 41107-41119. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04664>.

WANG, Fayuan *et al.* Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions, *Chemosphere*, Volume 235, 2019, Pages 1073-1080, ISSN 0045-6535,

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.196>.

WANG, Q. *et al.* 1-Allyl-3-methylimidazolium halometallate ionic liquids as efficient catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), **J. Appl. Polym. Sci.**, 129 (6), 2013, 3574–3581, <https://doi.org/10.1002/APP.38706>.

WANG, T. *et al.* Formation of Bis(hydroxyethyl)terephthalate from waste plastic using ionic liquid as catalyst, **Polym. Degrad.**, Stab. 190, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109691>.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; **Wiley-VCH**: Weinheim, 2002, hardcover, 380 p., ISBN 3527305157.

WRIGHT, Stephanie L.; KELLY, Frank J. Plastic and Human Health: A Micro Issue? **Environmental Science & Technology**, 2017, 51 (12), 6634-6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>.

XIAO, Kang *et al.* Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, **Bioresource Technology**, v. 271, 2019, Pages 473-481, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061>.

XU, Zhiyong *et al.* Phase-Change Reversible Absorption of Hydrogen Sulfide by the Superbase 1,5 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene in Organic Solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2019, 58 (4), 1701-1710. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05052>.

YANG, L. *et al.* Biodegradation of expanded polystyrene and low-density polyethylene foams in larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad versus limited extent depolymerization and microbe-dependence versus independence, **Chemosphere**, v. 262, 2021, 127818, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127818>.

YOSHIOKA, Toshiaki; OTA, Masaki; OKUWAKI, Akitsugu. Conversion of a Used Poly(ethylene terephthalate) Bottle into Oxalic Acid and Terephthalic Acid by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at Elevated Temperature, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2003 42 (4), 675-679. <https://doi.org/10.1021/ie010563z>.

YANG, W. *et al.* Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid, **Waste Management**, v. 135, 2021, p. 267-274, ISSN 0956-053X. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.009>.

YOSHIOKA, T.; SATO, T.; OKUWAKI, A. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling, **J. Appl. Polym. Sci.**, 52: 1353-1355, 1994. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070520919>

YUE, Q. F. *et al.* Metal-containing ionic liquids: highly effective catalysts for degradation of poly(ethylene terephthalate), **Adv. Mater. Sci. Eng.**, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/454756>.

YU, J. *et al.* Advances in Green Solvents for Production of Polysaccharide-based Packaging Films: Insights of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents, **Comp. Rev. Food Sci. Food Saf.**, 2022. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13099>.

ZHANG, S. *et al.* PET recycling under mild conditions via substituent-modulated intramolecular hydrolysis, **Chem. Sci.**, 2023, The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/D3SC01161E>.

ZHU, F. *et al.* Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review. **Bull Environ. Contam. Toxicol.** 102, 741–749, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02623-z>.

ZUNITA, M. *et al.* A concise and efficient synthesis of novel *alkylated* 2-(2-hydroxyphenyl)-4,5- diphenylimidazole-based ionic liquids using the MAOS technique, **Organic Preparations and Procedures International**, vol. 53, no. 2, pp. 151–156, 2021, <https://doi.org/10.1080/00304948.2020.1870397>.

ZUNITA, M. *et al.* Recent advances in plastics waste degradation using ionic liquid-based process, **Polymer Degradation and Stability**, v. 211, 2023, 110320, ISSN 0141-3910. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110320>.

## APÊNDICE A

Tabela A.1–Propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos líquidos iônicos sintetizados.

Líquido Iônico	Ph	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (mPa·s)
[ChFor]	6	20	1,1106	18,378
		30	1,1051	13,170
		40	1,0995	9,8155
		50	1,0940	7,5577
		60	1,0883	5,9905
[TEAA]	5	20	1,1792	636,44
		30	1,1717	283,96
		40	1,1643	142,13
		50	1,1569	78,202
		60	1,1494	46,511
[TeMA][For]	5	20	1,0808	5,9330
		30	1,0737	4,5917
		40	1,0665	3,6430
		50	1,0594	2,9700
		60	1,0523	2,4685
[DBNH][OAc]	7	20	1,1305	311,88
		30	1,1234	136,70
		40	1,1169	69,782
		50	1,1107	39,995
		60	1,1047	25,084

Fonte:Elaborada pela autora(2023).

Tabela A.2 – Média de mortes e valores de CL<sub>50</sub> para os líquidos iônicos, frente a *Artemia salina*, em 48 h de exposição.

Líquidos Iônicos	Média de Artemias mortas					CL <sub>50</sub> (µg/mL)
	Concentrações (mgL)					
	20	200	500	1000	2000	
[ChFor]	0,67	1,33	1,67	6,33	9,67	811,66
[TEAA]	0,00	0,67	1,33	1,67	2,33	2.371,37
[TeMA][For]	0,33	1,00	10,00	10,00	10,00	343,74
[DBNH][OAc]	0,67	1,33	3,00	7,33	9,67	648,81

Fonte:Elaborada pela autora(2023).

## APÊNDICE B

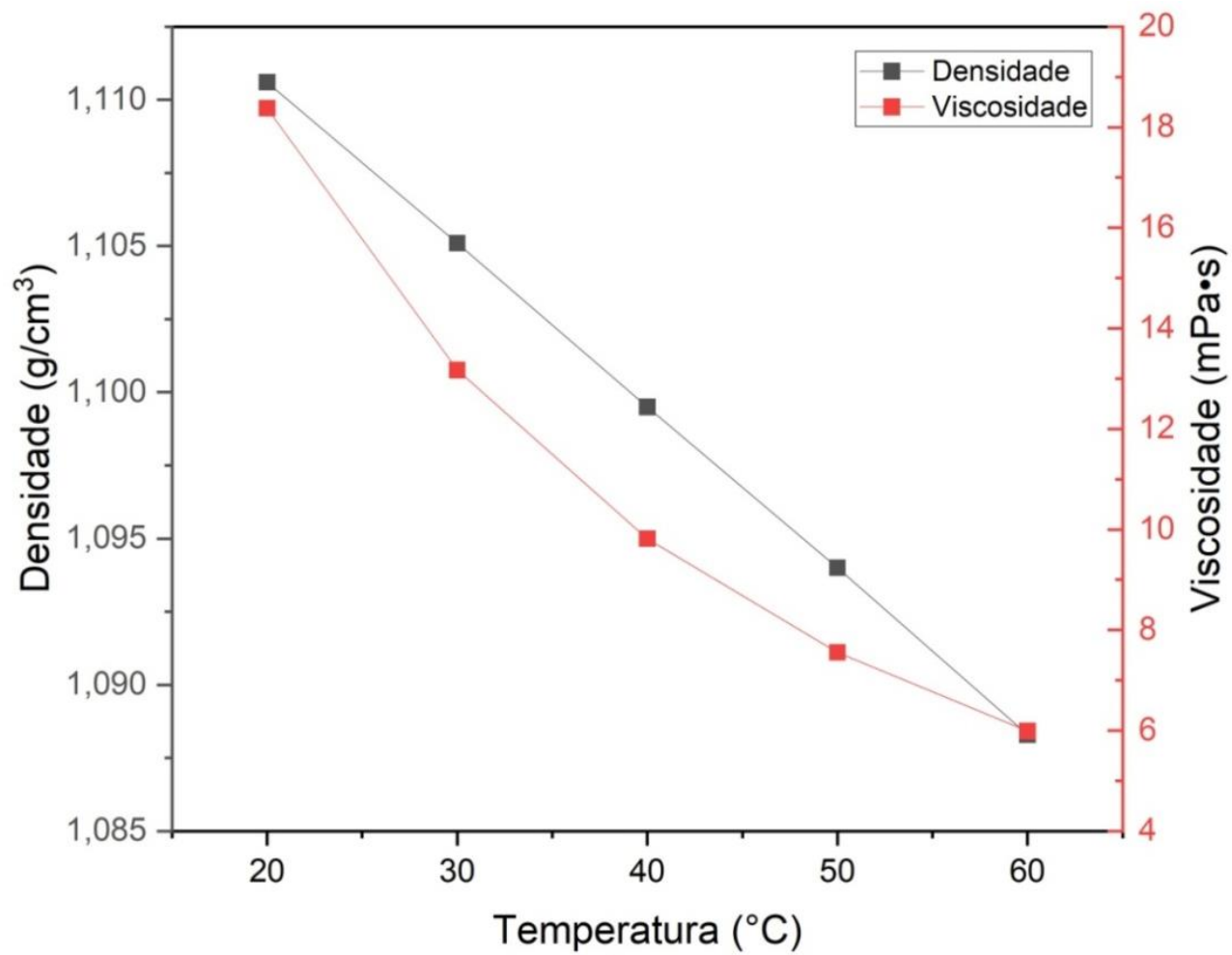


Figura B1 – Densidade e viscosidade, em função da temperatura, para o LIP1 [ChFor].

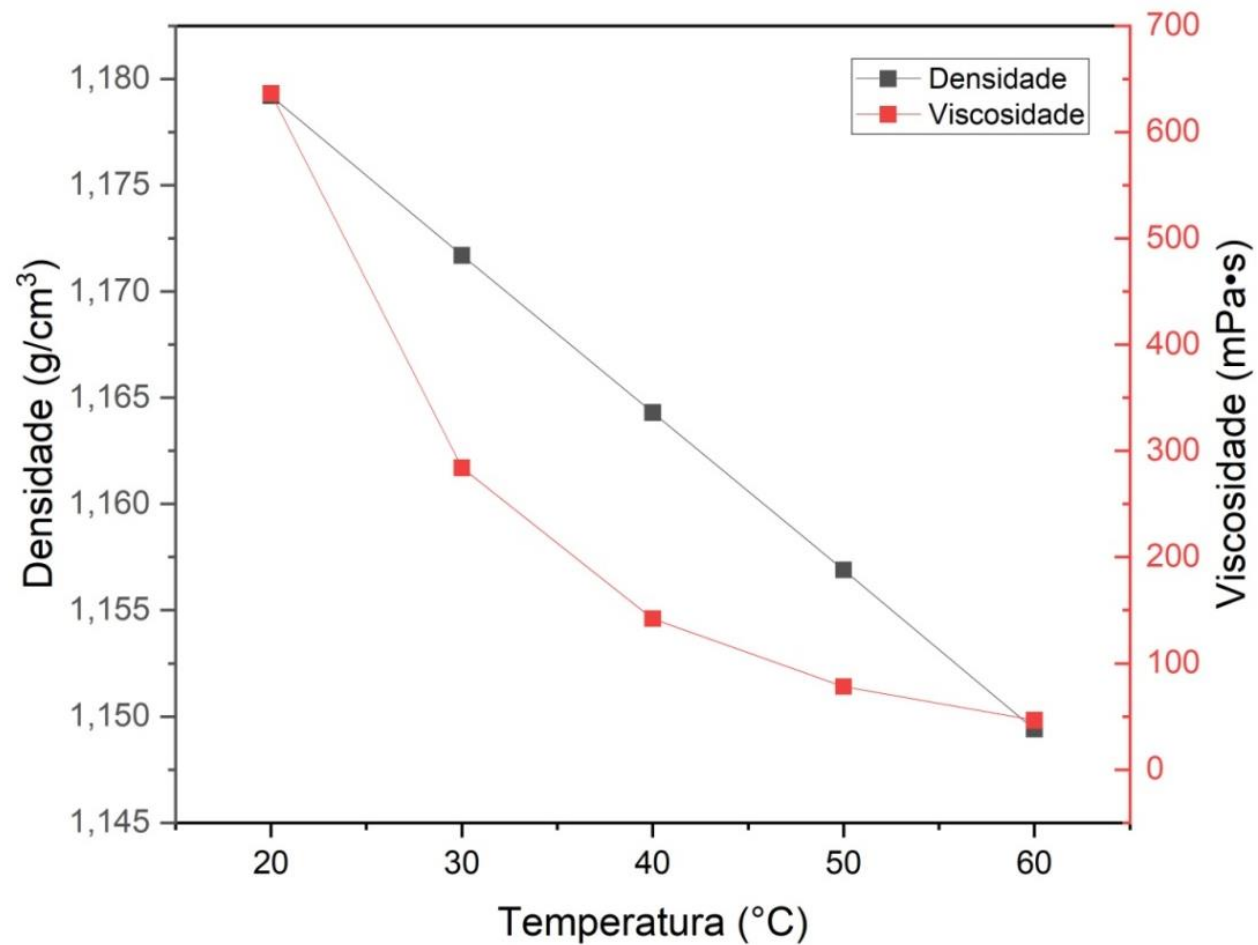


Figura B2 – Densidade e viscosidade, em função da temperatura, para o LIP2 [TEAA].



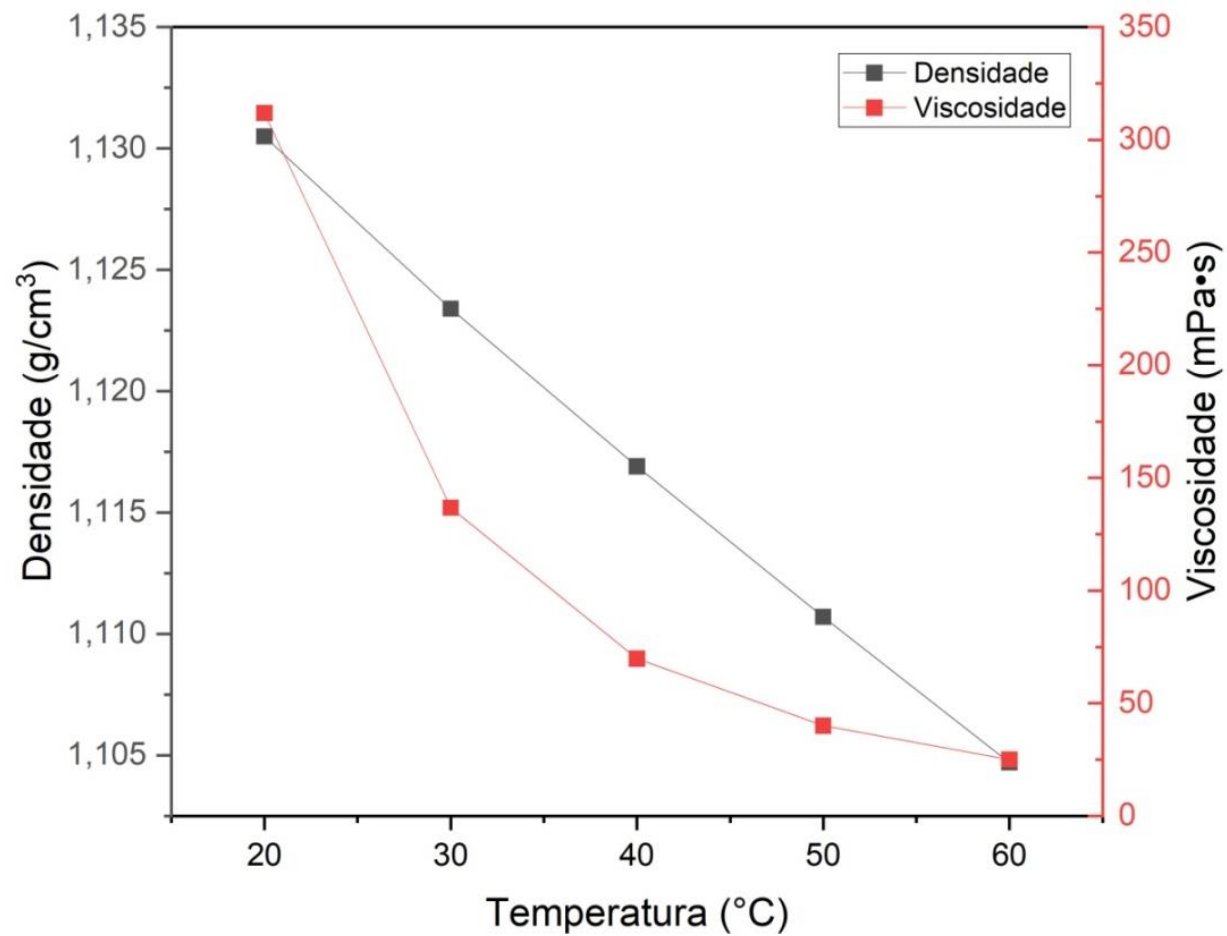


Figura B3 – Densidade e viscosidade, em função da temperatura, para o LIP3 [DBNH][OAc].

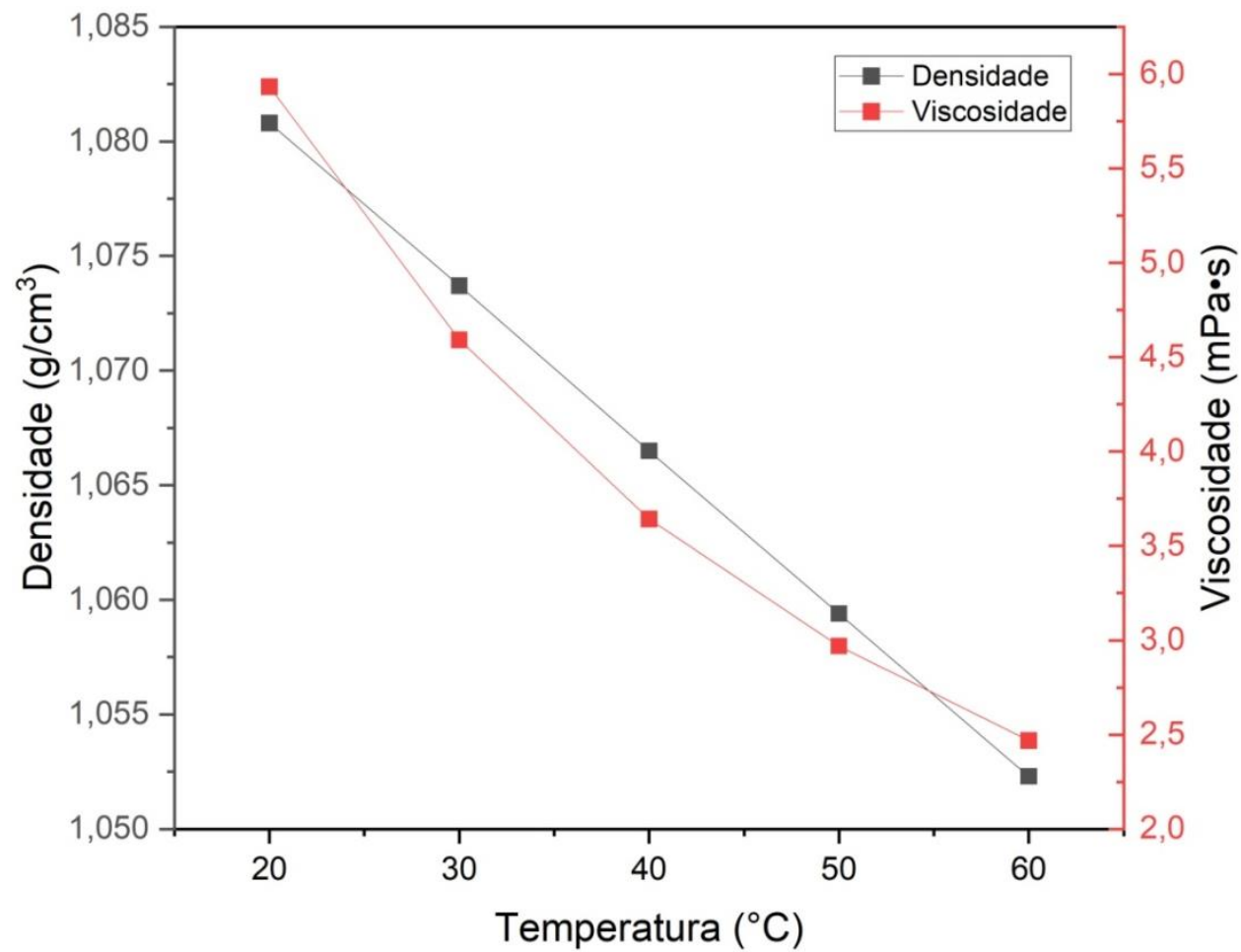


Figura B4 – Densidade e viscosidade, em função da temperatura, para o LIP4 [TeMA][For].