

HIDRÓLISE PARCIAL DA SUPERFÍCIE DO *polyethylene terephthalate* (PET): TRANSFORMANDO UM REJEITO EM UM MATERIAL DE TROCA CATIONICA PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL

Marcelo G. Rosmaninho, Erika Jardim, Gilmara L. Ferreira, Maria H. Araújo e Rochel M. Lago*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Flávia C. C. Moura

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil

Recebido em 15/10/08; aceito em 5/2/09; publicado na web em 3/7/09

PARTIAL HYDROLYSIS OF PET SURFACE: TRANSFORMING A PLASTIC WASTE INTO A MATERIAL WITH CATIONIC EXCHANGE PROPERTIES FOR ENVIRONMENTAL APPLICATION. In this work it is proposed a simple and versatile undergraduate chemical experiment in polymer and environmental technology based on the process of polyethylene terephthalate (PET) hydrolysis. Polyethylene terephthalate from post-consume bottles is submitted to a controlled partial hydrolysis which allows the students to follow the reaction by a simple procedure. The students can explore the reaction kinetics, the effect of catalysts and the exposed polyethylene terephthalate surface area on the hydrolysis reaction. The second and innovative part of this experiment is the technological and environmental application of the hydrolyzed polyethylene terephthalate as a material with cation exchange properties. The surface hydrolyzed polyethylene terephthalate can be used as adsorbent for cationic contaminants.

Keywords: undergraduate laboratory, PET, catalysis.

INTRODUÇÃO

O PET (polietilenotereftalato) é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia das duas últimas décadas, devido ao rápido crescimento de sua utilização.¹ As embalagens de garrafas plásticas de PET são ideais para o acondicionamento de alimentos, devido às suas propriedades de barreiras que impossibilitam a troca de gases e absorção de odores externos, mantendo as características originais dos produtos envasados. Além disso, são leves, versáteis e 100% recicláveis. A introdução da embalagem de PET no Brasil, em 1988, além de trazer as indiscutíveis vantagens ao consumidor, trouxe também o desafio de sua reciclagem.²

O PET é um dos polímeros mais reciclados em todo o mundo devido à sua extensa gama de aplicações, tais como fibras têxteis, tapetes, carpetes, não-tecidos, embalagens, filmes, fitas, cordas, compostos, e mesmo incinerado para produção de energia.³⁻⁶ No Brasil, em 2006, alcançamos o segundo lugar na reciclagem do PET, com aproximadamente 51% das embalagens pós-consumo efetivamente recicladas (193,9 mil toneladas das 378 produzidas), perdendo apenas para o Japão, que reciclou 62%.

A reciclagem química do PET tem atraído a atenção dos químicos devido à grande variedade de processos, resultando em diferentes produtos. Por exemplo, o PET pode ser reciclado por hidrólise catalítica,⁷ aminólise,⁸ alcoólise,⁹ glicólise¹⁰ e mesmo para a produção de copolímeros através da reação com outros polímeros.¹¹ Uma comparação destas diferentes rotas, produtos obtidos e suas aplicações na indústria química é discutida em uma recente revisão.¹

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novos processos para reciclagem de polímeros é, atualmente, uma área relevante de pesquisa acadêmica e tecnológica devido a duas necessidades importantes: a redução do volume crescente de rejeitos de polímeros originados de diferentes fontes e, a conversão de fontes de baixo custo, e.g. rejeitos plásticos, em materiais de valor agregado com

aplicações tecnológicas. Experimentos para a graduação, mostrando a aplicação da química na transformação de rejeitos de polímeros em novos materiais com aplicações especiais, são de grande relevância para estimular estudantes nessa importante área de pesquisa. Vários experimentos têm sido propostos na literatura focando a completa despolimerização do PET e a recuperação dos seus monômeros.^{12,13}

Neste trabalho, é apresentado um experimento para alunos de graduação onde garrafas de PET são convertidas, por um processo simples de hidrólise catalítica parcial das cadeias superficiais de poliéster, em um material com propriedades de troca catiônica e que pode ter diversas aplicações industriais e ambientais (Figura 1).

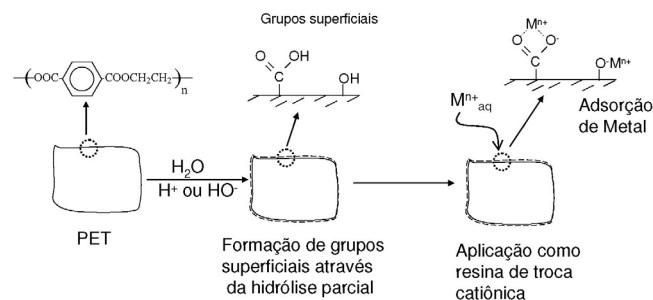


Figura 1. Hidrólise da superfície do PET produzindo grupos -COOH e -OH e o processo de adsorção de espécies catiônicas nestes grupos

O experimento permite a contextualização de diversos tópicos em química e propõe aos estudantes explorar diversos aspectos, tais como a reação de hidrólise e sua cinética, o efeito da natureza e da concentração do catalisador, área superficial exposta do PET, a caracterização da superfície do PET por titulação simples e a aplicação do PET parcialmente hidrolisado como adsorvente de contaminantes catiônicos em água. Este experimento é mais adequado para estudantes do terceiro e quarto anos de graduação com conhecimentos

*e-mail: rochel@ufmg.br

básicos em química de polímeros, reações orgânicas (isto é, hidrólise de ésteres) e processos de adsorção.

O material suplementar traz detalhes sobre a teoria de hidrólise de PET, detalhes experimentais, sugestão de aplicação em uma turma de estudantes e algumas análises mais específicas dos materiais obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do PET para a hidrólise

O PET incolor (por exemplo, 2 g de garrafas de refrigerante) deverão ser cortados em pedaços quadrangulares de 5 x 5 mm (ou 20, 10 e 2 mm). A hidrólise ocorre sob refluxo de 1 g de PET e 5 mL de solução aquosa de ácido ou base, HNO₃ ou NaOH.

A purificação do PET após hidrólise

A purificação do PET após a hidrólise é uma etapa muito importante, uma vez que todos os resultados discutidos são dependentes da purificação do PET parcialmente hidrolisado. Após a hidrólise ácida os passos seguintes são necessários: lavar com solução de NaOH para solubilizar o ácido tereftálico sólido e removê-lo da superfície do PET; lavar com HNO₃ para regenerar os grupos carboxílicos superficiais; lavar com água destilada para tirar o excesso de HNO₃ e secar em forno a 100 °C por 4 h.

Determinação dos sítios ácidos por titulação

Para determinação dos sítios ácidos, 30 mg de PET parcialmente hidrolisado são reagidos com NaOH (0,0500 mol L⁻¹) e o excesso é titulado com solução de biftalato de potássio 0,00150 mol L⁻¹ usando fenolftaleína como indicador.

Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção são feitos com soluções aquosas de azul de metileno ou CdCl₂ (20 mL de 5 a 400 mg L⁻¹) adicionados a 30 mg de PET parcialmente hidrolisado em frasco fechado por 12 h. A quantidade de azul de metileno adsorvido foi monitorada por espectrofotômetro UV-Vis em λ_{max} 627 nm e a concentração de Cd²⁺ determinada por absorção atômica.

Cuidados

Cuidado especial deve ser tomado com as soluções básicas e ácidas concentradas. Óculos de segurança, luvas e avental de laboratório devem ser usados em todo o experimento. Especial cuidado com soluções concentradas de HNO₃, que liberam vapores ácidos altamente tóxicos e irritantes.

Detalhes de todo processo experimental estão disponíveis no Material Suplementar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A transformação do PET é baseada na hidrólise superficial do poliéster. A hidrólise parcial pode ser monitorada pelos estudantes simplesmente pela pesagem do PET não hidrolisado após a reação. Isso permite o estudo da cinética, do mecanismo e do efeito de diferentes parâmetros da reação, tais como o tipo e concentração do catalisador e a área superficial do PET exposta. Uma idéia geral das etapas deste trabalho que podem ser executadas pelos estudantes é apresentada na Figura 2.

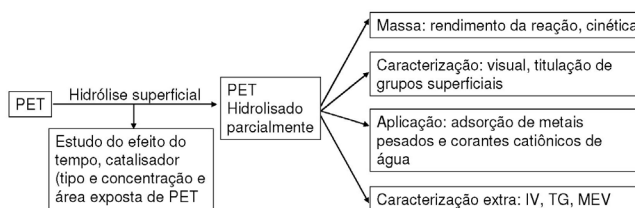
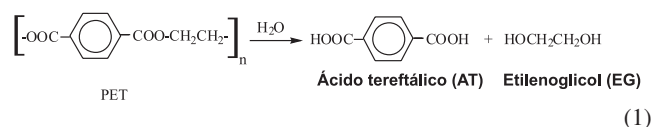


Figura 2. Idéia geral das etapas deste trabalho

A hidrólise do PET

A hidrólise completa do PET é catalisada por ácidos ou bases produzindo ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG) (Equação 1):



Neste trabalho, as condições de reação são controladas para produzir somente a hidrólise parcial, principalmente na superfície do PET. Para controlar a hidrólise os estudantes podem variar a temperatura e o tempo de reação, a concentração do catalisador e a área superficial de exposição do PET.

Abaixo são ilustrados alguns resultados que podem ser obtidos por alunos neste experimento.

Efeito do catalisador e de sua concentração

A Figura 3 mostra rendimentos da hidrólise (% em peso do PET consumido na reação) para reações em presença de NaOH e HNO₃ em diferentes concentrações.

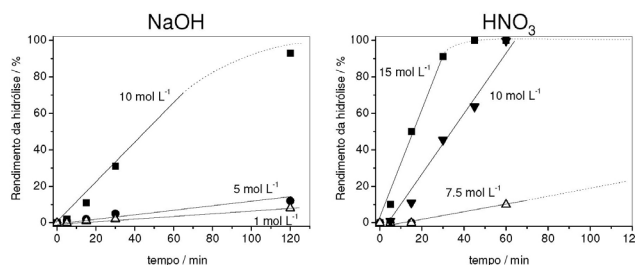


Figura 3. Hidrólise do PET na presença de NaOH e HNO₃ em diferentes concentrações (refluxo a 120 °C, 1 g PET em 5 mL solução)

Resultados similares foram obtidos para NaOH e HNO₃. Para concentrações dos catalisadores menores que ca. 7 mol L⁻¹ rendimentos muito baixos de hidrólise foram obtidos mesmo após 120 min. No entanto, reações em presença de catalisadores em concentrações de 10 mol L⁻¹ podem levar à hidrólise completa do PET. É interessante observar um comportamento linear da curva de hidrólise, especialmente nos primeiros 60 min, sugerindo uma cinética de pseudo-ordem zero. Uma expressão simples para a velocidade de reação pode ser escrita como:

$$V_{\text{hidrólise}} = k_{\text{hidrólise}} [\text{H}_2\text{O}]^0 [\text{PET}]^0 [\text{catalisador}]^0 \quad (2)$$

A constante de velocidade $k_{\text{hidrólise}}$ pode ser calculada pela inclinação da curva de hidrólise. Uma discussão mais detalhada destes dados é apresentada no Material Suplementar.

Tabela 1. Dimensões de pedaços quadrados de PET (l), área relativa exposta e constante de velocidades de hidrólise observadas (k)

l/mm	Área relativa exposta ^a	Constante de hidrólise / g _{PET} min ⁻¹
20	100	0.0170
10	105	0.0170
5	114	0.0175
2	143	0.0192

a- a área exposta foi calculada usando a equação $A=2.l^2+(4.l.x)$. A área relativa exposta foi obtida considerando $l=20$ mm como referência 100% com $x=0,5$ mm.

O efeito da área superficial do PET exposta na velocidade de hidrólise

O efeito da área superficial exposta do polímero pode ser investigado usando pedaços de PET com diferentes dimensões. A Tabela 1 mostra a área superficial exposta relativa do PET estimada por pedaços quadrados com diferentes dimensões (l).

Observa-se que o rendimento de hidrólise não muda significativamente quando pedaços quadrados de PET de 5, 10 e 20 mm são usados. No entanto, para pedaços de 2 mm, onde a área superficial exposta do PET aumenta 43%, um aumento significativo é observado na $k_{hidrólise}$.

Caracterização da superfície hidrolisada do PET

A hidrólise parcial da cadeia de poliéster produz grupos carboxílicos (-COOH) e álcoois (-OH) ligados à cadeia polimérica na superfície do PET. O número de grupos ácidos carboxílicos formados na superfície hidrolisada do PET pode ser determinado por titulação ácido-base (Figura 4).

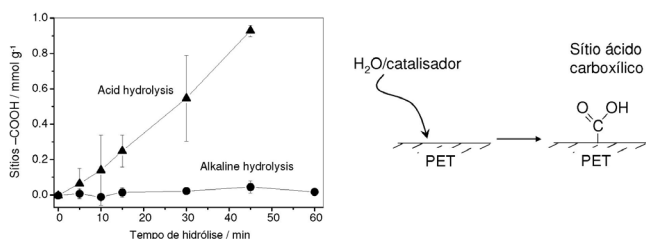


Figura 4. Sítios de ácidos carboxílicos superficiais para o PET hidrolisado com HNO_3 e $NaOH$ ($120^\circ C$, catalisador 10 mol L^{-1})

Observa-se que o PET hidrolisado com HNO_3 mostra uma concentração de sítios ácidos que crescem quase linearmente com o tempo de hidrólise, alcançando aproximadamente $1\text{ mmol g}^{-1}_{PET}$ com 45 min de reação. No entanto, o PET hidrolisado com $NaOH$ não mostrou nenhum crescimento significativo no número de sítios ácidos após a hidrólise. A presença de sítios ácidos pela hidrólise ácida está relacionada à criação de altas concentrações de defeitos na superfície do PET, enquanto a hidrólise alcalina produz uma superfície bastante regular. Uma discussão mais detalhada destes resultados é apresentada no Material Suplementar.

Estudos de adsorção

A presença de grupos carboxílicos e hidroxilas na superfície do PET tornam estes materiais bastante interessantes para serem usados como resinas de troca catiônica. A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção para o Cd^{2+} com o PET hidrolisado com HNO_3 (10 mol L^{-1} , 30 min, $120^\circ C$).

Observa-se que o PET não hidrolisado não adsorve Cd^{2+} da solu-

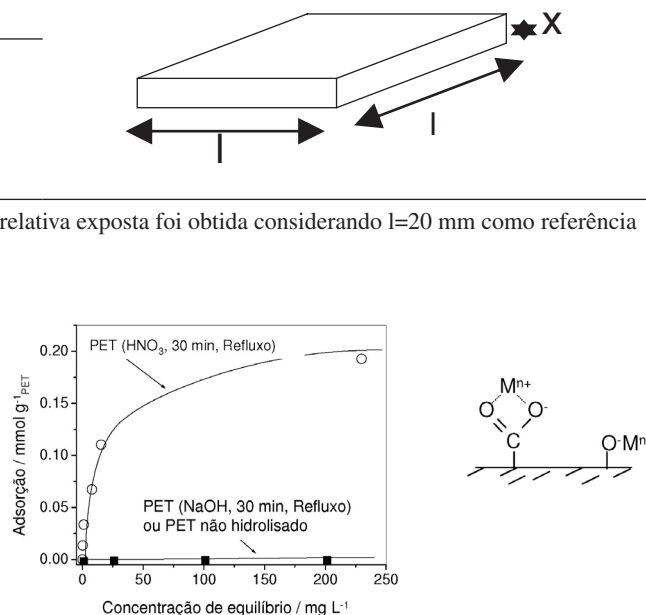


Figura 5. Isotermas de adsorção de Cd^{2+} no PET hidrolisado com HNO_3 (10 mol L^{-1} , 30 min, $120^\circ C$)

ção. Por sua vez, o material hidrolisado com HNO_3 mostra capacidade de adsorção de *ca.* $0,18\text{ mmol Cd}^{2+}\text{ g}^{-1}$.

Esses resultados estão diretamente relacionados à criação de sítios ácidos superficiais pela hidrólise. Estes experimentos simples de adsorção podem também ser feitos com o corante catiônico azul de metileno, uma vez que é bastante solúvel em água e os estudantes podem observar visualmente o processo de adsorção ou estudá-lo por determinações espectroscópicas. A estrutura catiônica do azul de metileno e as isotermas de adsorção do PET hidrolisado com HNO_3 (10 mol L^{-1}) por 5, 10, 15 e 30 min a $120^\circ C$ são mostradas na Figura 6.

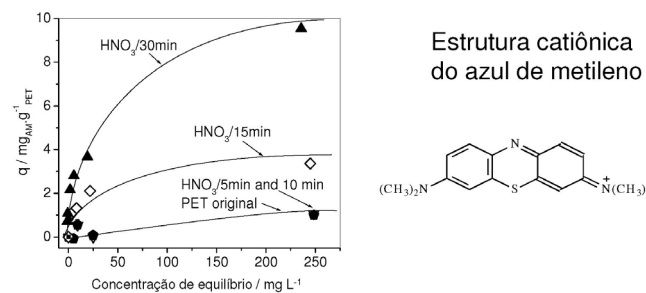


Figura 6. Isotermas de adsorção do azul de metileno no PET hidrolisado e sua estrutura química

Observa-se que o PET não hidrolisado adsorve uma quantidade muito pequena de azul de metileno. Além disso, a hidrólise para 5 e 10 min com HNO_3 não causou mudança significativa nas propriedades de adsorção do PET. Todavia, para o material hidrolisado por 15 min a capacidade de adsorção alcança aproximadamente 3 mg g^{-1} e o PET hidrolisado por 30 min mostra um forte aumento na sua capacidade de adsorção para *ca.* 10 mg g^{-1} .

CONCLUSÃO

A hidrólise parcial do PET é um experimento muito simples, per-

mitindo aos estudantes investigarem a reação por uma determinação muito simples, isto é, o peso do PET após a hidrólise. Vários parâmetros de reação podem ser investigados, tais como a natureza e a concentração do catalisador, o tempo de reação e a área superficial exposta do PET. Também, o PET parcialmente hidrolisado pode ser caracterizado por simples titulação ácido-base para determinar os sítios de ácidos carboxílicos superficiais. Estes grupos carboxílicos superficiais podem ser usados como sítios de troca catiônica e dar uma aplicação única do PET hidrolisado como resinas de troca catiônica.

Além disso, este experimento oferece aos estudantes a possibilidade de explorar rejeitos de PET em várias maneiras: sua reciclagem por hidrólise simples para produzir ácido tereftálico e etilenoglicol e todos os problemas de suas purificações; propriedades poliméricas especialmente características superficiais e, investigação do processo de adsorção e uso de resinas de troca catiônica.

Os estudantes que participaram conosco deste experimento expressaram grande satisfação em transformar rejeitos em material com aplicação tecnológica e ambiental e, também, por usar tantos aspectos da química neste experimento. Os produtos químicos e técnicas utilizadas nos experimentos são normalmente encontrados em qualquer laboratório regular de aula prática.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

No Material Suplementar poderá ser encontrada toda parte experimental e, ainda, alguns resultados discutidos mais detalhadamente. Encontram-se também sugestões de como aplicar o experimento em sala de aula e uma discussão teórica sobre os aspectos abordados

neste trabalho como forma de apoio para realização das discussões com os estudantes.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Nikles D. E.; Farahat, M. S.; *Macromol. Mat. Eng.* **2005**, *290*, 13.
2. http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php, acessada em Novembro 2008.
3. Soderberg, D. J.; Lenton, R. A.; Boylett, A. R.; Hicks, D. A.; *Cell. Polym.* **1993**, *12*, 421.
4. Curti, P.; Ruvolo, F.; *Polímeros* **2006**, *16*, 276.
5. Mancini, S. D.; Zanin, M.; *Polímeros* **2002**, *12*, 34.
6. Alonso, J. G.; *Polímeros* **2005**, *15*, 27.
7. Kumar, S.; Guria, C. J.; *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2005**, *42*, 237.
8. Goje, A. S.; Thakur, S. A.; Diware, V. R.; Chauhan, Y. P.; Mishra, S.; *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2004**, *43*, 407.
9. Dannoux, M.; Cassagnau, P.; Michel, A.; *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1075.
10. Colomines, G.; Rivas, F.; Lacoste, M. L.; Robin, J. J.; *Macromol. Mat. Eng.* **2005**, *290*, 710.
11. Baldissera, A. E.; Valerio, C. E. S.; Basso, N. R. D.; Guaragna, F.; Einloft, S.; Tessier, M.; Fradet, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 188.
12. Kaufman, D.; Wright, G.; Kroemer, R.; Engel, J.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1525.
13. Iler, H. D.; Rutt, E.; Althoff, S.; *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 439.