

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

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos processos para reciclagem de polímeros é, atualmente, uma área relevante de pesquisa acadêmica e tecnológica devido a duas necessidades importantes: (i) a redução do volume crescente de rejeitos de polímeros originados de diferentes fontes e (ii) a conversão de fontes de baixo custo, e.g. rejeitos plásticos, em materiais de valor agregado com aplicações tecnológicas. Experimentos de 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.¹

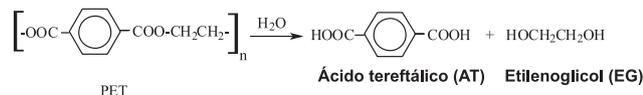
Neste trabalho, garrafas de PET são convertidas, por um processo simples de hidrólise catalítica parcial das cadeias superficiais do poliéster, em um material com propriedades de troca catiônica e que pode ter diversas aplicações industriais e ambientais. Os estudantes são capazes de explorar vários aspectos de reações de hidrólise, caracterização da superfície do PET e sua aplicação como adsorvente de contaminantes catiônicos.

O PET (polietilenotereftalato) é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia das duas últimas décadas devido ao rápido crescimento de sua utilização. Por esta razão, existe uma grande necessidade de reciclagem do PET por dois motivos: ecológico e econômico.²

O PET é um polímero termoplástico e pode ser fundido e extrudado para produção de fibras, cordas, tubos e mesmo incinerado para produção de energia.³ 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,⁴ aminólise,⁵ alcoólise,⁶ glicólise⁷ e mesmo para a produção de copolímeros através da reação com outros polímeros.⁸ Uma comparação destas diferentes rotas, produtos obtidos e suas aplicações na indústria química é discutida na ref. 2.

A hidrólise do PET

O PET possui a função éster que pode ser hidrolisada para produzir ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG) de acordo com o processo representado na Equação 1S.



Essa hidrólise pode ser catalisada por ácidos ou bases, e a reação acontece na interface sólido (PET)-fase aquosa. Um modelo simples considerando a reação na superfície do PET é o *shrinking core*, um processo no qual a partícula sólida do PET é hidrolisada em sua superfície levando a um decréscimo constante no tamanho da partícula (Figura 1S).^{9,10}

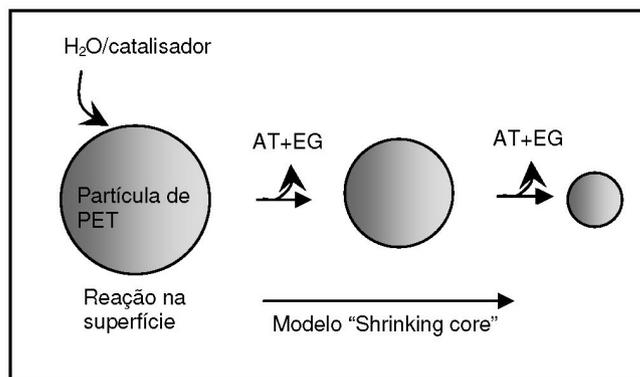


Figura 1S. Representação esquemática do modelo *shrinking core* para a hidrólise do PET formando ácido tereftálico (AT) e etilenoglicol (EG)

O objetivo deste trabalho

Neste trabalho, rejeitos de PET são convertidos, por um simples processo de hidrólise parcial catalítica, em um material com especiais aplicações industriais e ambientais, por exemplo, como resinas trocadoras de cátions. (Figura 2S).

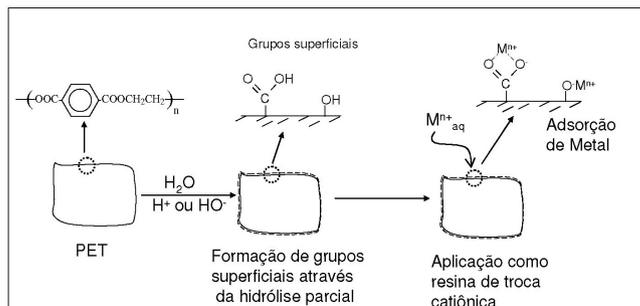


Figura 2S. Representação esquemática da hidrólise parcial do PET e sua aplicação como adsorvente de contaminante em água

*e-mail: rochel@ufmg.br

Neste experimento, os estudantes serão capazes de explorar vários aspectos: (i) reação de hidrólise e sua cinética, o efeito da natureza e concentração do catalisador, a área superficial exposta do PET (ii) a caracterização da superfície do PET por simples titulação e (iii) a aplicação do PET parcialmente hidrolisado como adsorvente de contaminantes catiônicos em água. Este experimento é mais adequado para alunos do terceiro ou quarto anos da graduação que tenham conhecimentos básicos de química de polímeros, reações orgânicas (por exemplo, hidrólise de ésteres) e processos de adsorção.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Comentários/sugestões para professores

Este experimento pode ser dividido em 3 partes:

Primeira aula: hidrólise e purificação do PET/início da secagem.

Segunda aula: pesagem dos materiais e início do experimento de adsorção.

Terceira aula: titulação, medidas de adsorção (UV/VIS ou absorção atômica) e discussão.

Entretanto, se somente 2 aulas são disponíveis, os experimentos podem ser feitos como se segue:

Primeira aula: hidrólise e purificação do PET/ início da secagem

Segunda aula: pesagem, experimentos de adsorção (mais curtos), titulação.

A aula pode ser dividida em grupos de 3 ou 4 estudantes. Cada grupo pode fazer um experimento de hidrólise em diferente condição e adsorção de diferentes espécies, ao invés de todos fazerem o mesmo experimento.

Um exemplo simples de experimentos realizados em 3 aulas (2 h cada) com estudantes divididos em 6 grupos é dado abaixo:

Atividades da aula 1. Hidrólise com NaOH 10 mol L⁻¹ e HNO₃ 10 mol L⁻¹ variando o tempo de reação (10, 30 and 60 min). Purificação do PET hidrolisado.

Atividades da aula 2. Pesagem para calcular o rendimento da hidrólise. Titulação. Preparação dos experimentos de adsorção com o corante azul de metileno e/ou com metais.

Atividades da aula 3. Análise das soluções após os experimentos de adsorção.

Esta atividade pode ser melhor visualizada na Tabela 1S.

Tabela 1S. Um exemplo de arranjo de experimentos a serem usados em 3 aulas com 6 grupos de estudantes

Grupo	Aula 1. Hidrólise (condições)	Aula 2. Caracterização	Aula 3. Experimentos de adsorção
Grupo 1	NaOH 10 mol L ⁻¹ /10 min	Pesagem, titulação e início dos experimentos de adsorção.	Análise das soluções após os experimentos de adsorção.
Grupo 2	NaOH 10 mol L ⁻¹ /30 min		
Grupo 3	NaOH 10 mol L ⁻¹ /60 min		
Grupo 4	HNO ₃ 10 mol L ⁻¹ /10 min		
Grupo 5	HNO ₃ 10 mol L ⁻¹ /30 min		
Grupo 6	HNO ₃ 10 mol L ⁻¹ /60 min		

Neste conjunto de experimentos o professor pode discutir vários aspectos, i.e. o efeito do catalisador, tempo de hidrólise, determinação dos sítios ácidos e propriedades de adsorção. Se o professor desejar abordar um tópico mais específico os experimentos devem ser cuidadosamente preparados considerando: (i) tempo, (ii) números de estudantes/grupo, (iii) número de aulas e (iv) equipamentos disponíveis.

Preparação do PET

O PET incolor (por exemplo, 2 g, de garrafas de refrigerante) deve ser cortado em pedaços quadrados de 5 x 5 mm lavados com água e secados. O PET também deverá ser cortado em dimensões de 20, 10 e 2 mm, para o estudo da área superficial exposta. Para o refluxo, poderá ser utilizado 1 g of PET com 5 mL de solução aquosa de ácido ou base (HNO₃ ou NaOH) em diferentes concentrações (por exemplo, 1, 5 e 10 mol L⁻¹). Soluções alcalinas altamente concentradas devem ser mantidas em frascos tampados para evitar reação com CO₂ do ar formando bicarbonato.

A reação de hidrólise

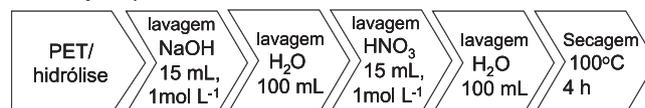
Neste trabalho, as reações de hidrólise serão feitas sob refluxo. O refluxo garante a temperatura da reação constante. Os estudantes podem trabalhar com temperaturas baixas, porém: (i) temperaturas baixas são mais difíceis de se manterem constantes, e (ii) em temperaturas menores que 60 °C a reação é muito lenta e nenhuma diferença significativa é observada no PET.

O refluxo pode ser feito em balão de fundo redondo de 20-50 mL conectados a um condensador. Alternativamente, podem ser utilizados tubos de ensaio longos (15 cm), mas atenção para manter a mistura reacional sob refluxo sem perder muito vapor. Para o refluxo podem ser utilizados um banho de óleo (300 mL) com silicone, glicerol ou mesmo óleo vegetal (por exemplo, óleo de soja), pré-aquecido a ca. 125 °C. Após estabilização da temperatura o balão é imerso no banho de óleo e após 2 min do início do refluxo é monitorado o tempo de reação (por exemplo, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min). Conferir se os pedaços de PET estão imersos na solução. A temperatura e o tempo de reação são muito importantes para a reprodutibilidade dos resultados.

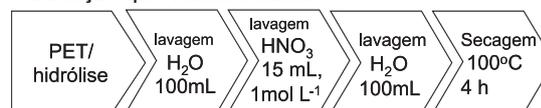
Purificação do PET após a hidrólise

A purificação do PET após a hidrólise é uma etapa muito importante, uma vez que todos os resultados discutidos neste trabalho dependem da pureza do PET parcialmente hidrolisado. A Figura abaixo mostra esquematicamente as etapas de purificação realizadas após a hidrólise.

Purificação após hidrólise ácida



Purificação após hidrólise básica



- 1- Após a hidrólise em meio ácido, uma solução de NaOH (15 mL, 1 mol L⁻¹, com agitação por 5 min) deve ser usada para solubilizar o ácido tereftálico sólido e removê-lo da superfície do PET.
- 2- Em seguida, o PET deve ser lavado com água destilada (30 mL, agitando por 5 min) para remover o excesso de NaOH.

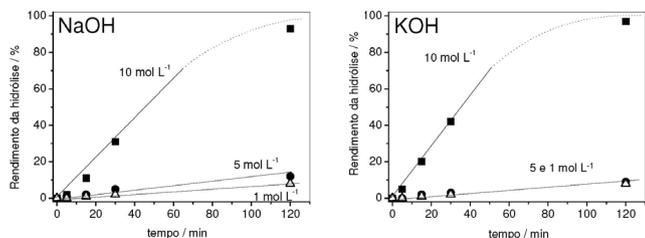


Figura 4S. Hidrólise do PET em presença de NaOH e KOH em diferentes concentrações (refluxo a 120 °C, 1 g PET em 5 mL de solução)

tamento linear do gráfico de hidrólise, sugerindo uma dependência de pseudo-ordem zero.

Uma expressão de velocidade simples pode ser escrita como:

$$V_{\text{hidrólise}} = k_{\text{hidrólise}} [\text{H}_2\text{O}]^0 [\text{PET}]^0 \quad (6S)$$

A expressão considera que (i) a concentração de H₂O é muito alta e não muda significativamente durante a reação, (ii) embora o PET seja consumido durante a hidrólise, a superfície do PET disponível para a reação não muda significativamente e (iii) a concentração de HO⁻ não varia consideravelmente durante a reação, mesmo considerando um consumo pela formação do ácido tereftálico, o qual reagiria com menos de 10% do NaOH presente na reação (10 mol L⁻¹) se o PET fosse completamente convertido a AT. Para a reação com 10 mol L⁻¹ após 60 min é observada uma perda da linearidade relacionada com o consumo de mais de 80% do PET presente na reação.

A Figura 5S mostra os resultados para hidrólise feita com HNO₃ em diferentes concentrações.

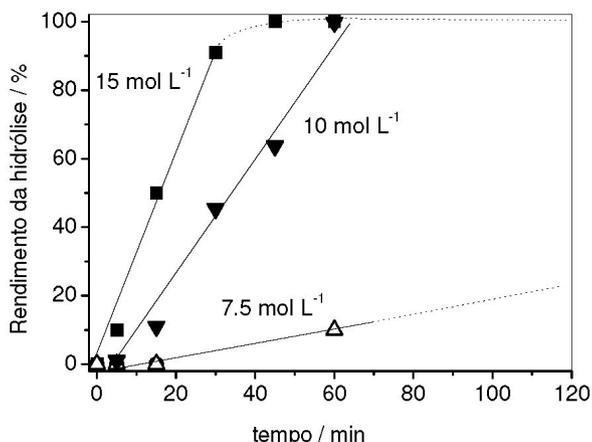


Figura 5S. Hidrólise do PET na presença de HNO₃ em diferentes concentrações (120 °C, 1 g PET em 5 mL de solução)

Observa-se que as reações na presença de HNO₃ também mostram um comportamento linear, sugerindo uma cinética de pseudo-ordem zero.

As constantes de velocidade para as reações em presença dos diferentes catalisadores, *i.e.* NaOH, KOH e HNO₃, podem ser calculadas através da inclinação da reta e estão mostradas na Figura 6S. Como as reações foram feitas com 1 g de PET, as constantes de velocidade podem ser calculadas simplesmente por $K_{\text{hidrólise}} = (\text{inclinação} \times 1 \text{ g})/100$.

A Figura 6S sugere que velocidades de reação apreciáveis foram obtidas apenas com concentrações de catalisador maiores que 7 mol L⁻¹. Ainda, pode ser notado que a concentração de catalisador de 10 mol L⁻¹ mostra constante de velocidade levemente maior para HNO₃, seguido do KOH e NaOH.

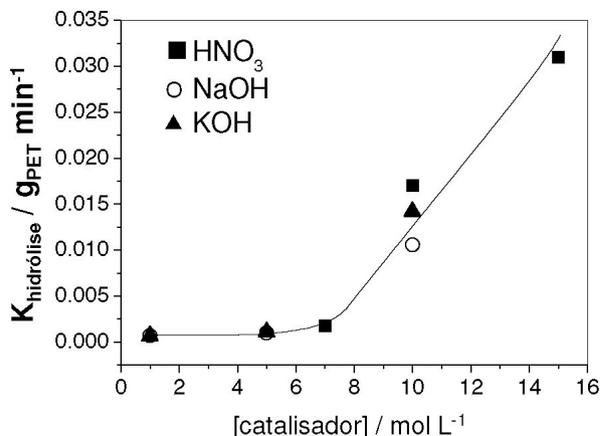


Figura 6S. Constantes de velocidade para as reações feitas na presença de NaOH, KOH e HNO₃

O efeito da área exposta do PET na velocidade de hidrólise

O efeito da área superficial exposta do polímero pode ser investigado usando pedaços de PET com diferentes tamanhos. A Tabela 2S mostra a área superficial exposta estimada para PET cortados em diferentes dimensões (1).

Podem ser observados que o rendimento da hidrólise não muda significativamente quando os quadrados de PET são cortados com 5, 10 e 20 mm. Por outro lado, para pedaços com 2 mm, onde a área exposta de PET aumenta 43%, é observado um significativo aumento no $k_{\text{hidrólise}}$.

É interessante observar que um aumento de 43% na área superficial para os pedaços com 2 mm aumenta a constante de hidrólise em apenas 13%. Embora as razões para esta não linearidade ainda não estejam claras, pode ser considerado que quando os pedaços são muito menores e a área superficial é significativamente maior outros parâmetros controlam a velocidade da reação, tais como a difusão da água, catalisador ou produtos durante a reação.

Recuperação de ácido tereftálico após a hidrólise

Nesta parte do trabalho uma discussão dos aspectos técnicos e econômicos da hidrólise para produzir ácido tereftálico (AT) e etileno-glicol (EG) para a reciclagem do PET pode ser estimulante para os alunos. Por exemplo, tópicos tais como:

- a separação e purificação do AT e EG do meio reacional para hidrólise ácida e básica (por exemplo, separação do AT e EG do catalisador e água, cristalização do AT e destilação no EG);
- os usos industriais do AT e EG (por exemplo, o uso do AT e EG para produzir PET, a importância da pureza do AT e EG obtidos, e outros usos do EG na indústria química);
- a reciclagem dos ácidos e bases usados como catalisador.

Como uma atividade adicional no laboratório, os estudantes podem trabalhar com a recuperação do AT após a hidrólise ácida através de simples filtração ou centrifugação. O pó cristalino branco pode ser lavado com uma solução ácida (por exemplo, HNO₃ 1 mol L⁻¹) para evitar a perda através da solubilização.

Ainda, a purificação por recristalização pode ser feita através da solubilização do AT com água quente e resfriando a temperatura ambiente. O AT obtido pode ser seco a 100 °C por 4 h e a pureza calculada pela titulação com NaOH. Não é possível verificar a pureza do AT através da temperatura de fusão, devido ao alto ponto de fusão (425 °C).

Para a hidrólise básica, o AT é solubilizado durante a reação. Para recuperar o AT após a reação é necessária a acidificação do meio reacional.

Tabela 2S. PET cortados em quadrados em diferentes dimensões (l), área relativa exposta e constantes de velocidade de hidrólise (k)

l /mm	Área relativa exposta a	Constante de hidrólise / $g_{PET} \cdot min^{-1}$
20	100	0.0170
10	105	0.0170
5	114	0.0175
2	143	0.0192

a- a área exposta foi calculada através da equação $A=2.l^2+(4.l.x)$. A área exposta relativa foi obtida considerando $l=20$ mm como referência 100% com $x=0.5$ mm.

Caracterização do PET hidrolisado parcialmente

Os estudantes podem recuperar o PET após a hidrólise e trabalhar na sua caracterização visual, flexibilidade e determinação dos sítios ácidos superficiais por titulação. Pode ser utilizado o PET hidrolisado com HNO_3 ou $NaOH$ a 10 mol L^{-1} , onde aproximadamente 40% do PET original foi hidrolisado. Como discutido na parte experimental, para esta parte do trabalho é muito importante a purificação do PET hidrolisado com HNO_3 através da extensiva lavagem com solução de $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para remover o AT da superfície do PET.

Uma inspeção visual mostra diferenças importantes entre as hidrólises ácida e básica. O PET parcialmente hidrolisado com base como catalisador não mostra diferenças significativas do PET original, apresentando boa flexibilidade e transparência. Por outro lado, após a hidrólise ácida o material obtido é completamente diferente, ou seja, o material apresenta-se como um sólido branco e opaco, frágil e quebradiço. Na Figura 7S são mostradas microscopias eletrônicas de varredura, dando aos estudantes uma idéia melhor do PET parcialmente hidrolisado em presença de catalisadores ácidos e básicos.

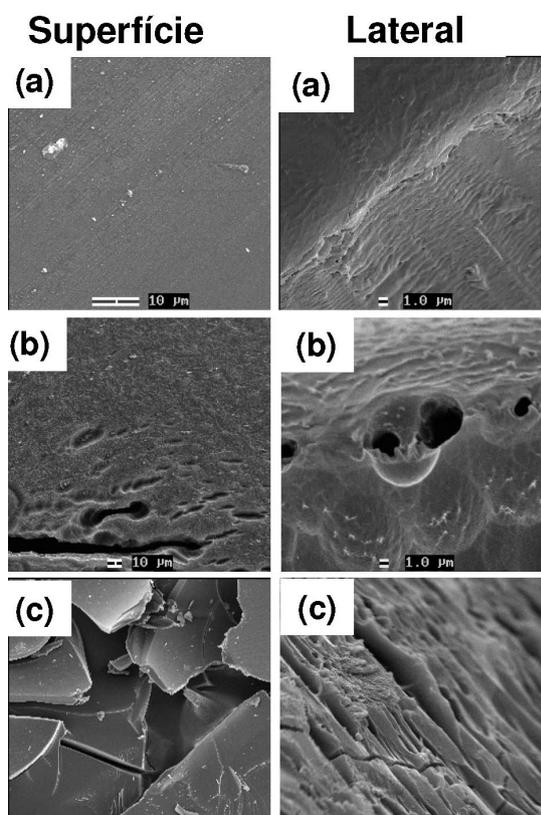
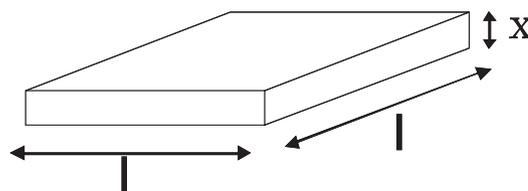


Figura 7S. MEV do: (a) PET original, (b) PET após a hidrólise com $NaOH$ e (c) PET após hidrólise com HNO_3 (catalisador 10 mol L^{-1} , $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min)



Pode ser observado que o PET original (de garrafas de refrigerante) mostra uma superfície lisa e regular. Após a hidrólise com $NaOH$, a superfície ainda se apresenta lisa, porém com várias cavidades e fissuras. Por outro lado, a microscopia revela claramente que após a hidrólise com HNO_3 o material se torna quebradiço, com grande quantidade de rachaduras e defeitos. Estes defeitos contêm cadeias poliméricas com terminações $-COOH$ e $-CH_2CH_2OH$ (Figura 8S). Por outro lado, a hidrólise alcalina acontece de maneira regular, produzindo principalmente ácido tereftálico e etilenoglicol. É conhecido da literatura que a hidrólise alcalina ataca preferencialmente regiões amorfas, levando a um PET mais cristalino. Como resultado dessa hidrólise regular uma superfície lisa é produzida com baixa concentração de defeitos. Estes resultados explicam a baixa concentração de sítios ácidos produzidos por hidrólise básica em comparação com a grande quantidade de sítios ácidos produzidos pela hidrólise com HNO_3 .

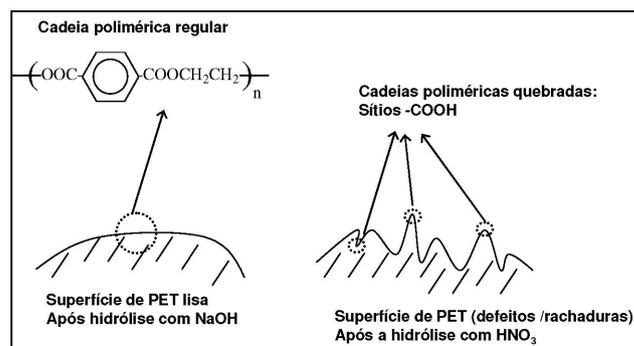


Figura 8S. Representação esquemática dos defeitos e rachaduras produzidos no PET após a hidrólise ácida

Determinação dos sítios ácidos

A hidrólise parcial de cadeias de poliéster deve produzir grupos ácidos carboxílicos e $(-COOH)$ e álcool $(-OH)$ ligados às cadeias poliméricas na superfície do PET (Figura 9S)

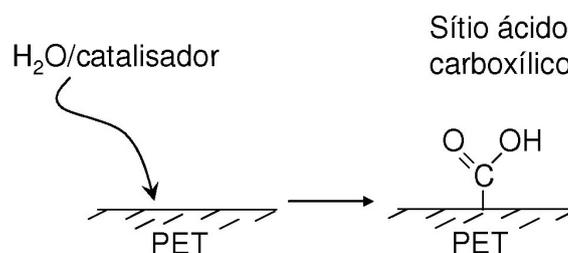


Figura 9S. Representação esquemática da formação de grupos ácidos carboxílicos na superfície do PET parcialmente hidrolisado

O número de grupos ácido carboxílicos na superfície do PET hidrolisado pode ser determinado por simples titulação com NaOH.¹¹⁻¹⁶

Atenção Antes da titulação, o PET hidrolisado deve ser cuidadosamente limpo como descrito na parte experimental. O PET hidrolisado com ácido deve ser extensivamente lavado com NaOH para remover todo o AT depositado em sua superfície. Após a lavagem com NaOH o ácido carboxílico da superfície deve ser neutralizado.



Entretanto, após a lavagem com NaOH o PET hidrolisado deve ser lavado com solução de HNO₃ para regenerar todos os sítios ácidos. (Equação 8S) e o excesso de HNO₃ removido lavando com água:



As titulações foram feitas adicionando NaOH em excesso que foi contra-titulado com HCl. A concentração de sítios ácidos superficiais para o PET hidrolisado com HNO₃ e NaOH para diferentes tempos de reação é mostrada na Figura 10S.

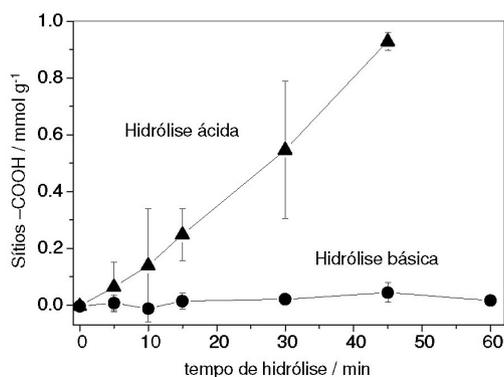


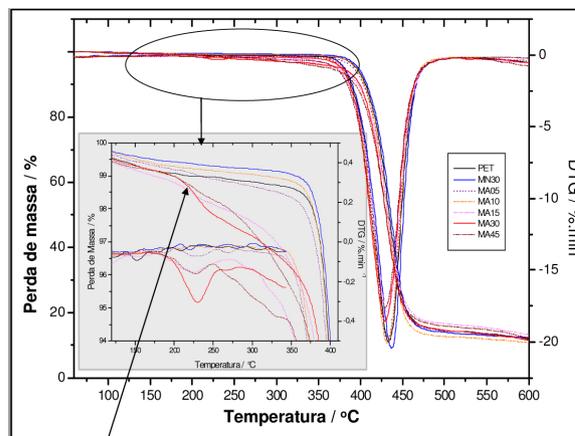
Figura 10S. Sítios ácidos carboxílicos para PET hidrolisado com HNO₃ e NaOH (120 °C, catalisador 10 mol L⁻¹)

Determinação dos sítios ácidos por TG

Se os estudantes tiverem acesso a um aparelho de termogravimetria, a concentração de sítios ácidos pode ser determinada. A análise termogravimétrica nos mostra o perfil da perda de massa do material quando submetido a um aquecimento controlado de temperatura. O polietileno tereftalato é um polímero estável termicamente até aproximadamente 400 °C, portanto, a curva TG do polímero puro não apresenta perda de massa significativa até esta temperatura. No entanto, após a hidrólise parcial da superfície do PET são criados sítios ácidos -COOH na sua superfície. Os sítios -COOH formados se decompõem a temperaturas próximas a 200 °C, formando CO₂, o que provoca uma diminuição da massa do material. A através da perda de massa nesta região pode ser calculado o número de sítios ácidos.¹⁷

Tabela 3S. Comparação do número de sítios ácidos determinados por titulação e por TG (refluxo, 30 min, catalisador 10 mol L⁻¹)

Amostra	Perda de massa (%)	Sítios ácidos por TG / mmol g ⁻¹	Sítios ácidos por titulação / mmol g ⁻¹
PET original	0,60	0,00	0,003
Hidrólise neutra	0,65	0,01	0,016
Hidrólise básica	0,71	0,02	0,021
Hidrólise ácida	2,70	0,47	0,547



Perda de massa devido à decomposição dos sítios ácidos:
 $-\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$

Figura 11S. Curva TG para o PET hidrolisado com HNO₃ e NaOH (10 mol L⁻¹) sob refluxo por diferentes tempos

REFERÊNCIAS

- Kaufman, D.; Wright, G.; Kroemer, R.; Engel, J.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1525.
- Nikles D. E.; Farahat, M.S.; *Macromol. Mat. Eng.* **2005**, *290*, 13.
- Soderberg, D. J.; Lenton, R. A.; Boylett, A. R.; Hicks, D. A.; *Cell. Polym.* **1993**, *12*, 421.
- Kumar, S.; Guria, C.; *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2005**, *42*, 237.
- Goje, A. S.; Thakur, S. A.; Diware, V. R.; Chauhan, Y. P.; Mishra, S.; *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2004**, *43*, 407.
- Dannoux, M.; Cassagnau, P.; Michel, A.; *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1075.
- Colomines, G.; Rivas, F.; Lacoste, M. L.; Robin, J. J.; *Macromol. Mat. Eng.* **2005**, *290*, 710.
- Baldissera, A. E.; Valerio, C. E. S.; Basso, N. R. D.; Guaragna, F.; Einloft, S.; Tessier, M.; Fradet, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 188.
- Yoshioka, T.; Okayama, N.; Okuwaki, A.; *Ind.Eng.Chem. Res.* **1998**, *37*, 336.
- Yoshioka, T.; Motoki, T.; Okuwaki, A.; *Ind.Eng.Chem.Res.* **2001**, *40*, 75.
- Costa, L. C. M.; Araujo, M. H.; Sapag, K.; Sardella, M. F.; Silva, H.; Deiana, A. C.; Lago, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 899.
- Busch, O. M.; Brijoux, W.; Thomson, S.; Schüth, F.; *J. Catal.* **2004**, *222*, 174.
- Marques, J. P.; Gener, I.; Ayrault, P.; Bordado, J. C.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Guisnet, M.; *Microp. Mesop. Mat.* **2003**, *60*, 251.
- Palomino, G. T.; Pascual, J. J. C.; Delgado, M. R.; Parra, J. B.; Areán, C. O.; *Mat. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 145.
- Stevens, Jr, R. W.; Chuang, S. S. C.; Davis, B. H.; *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 57.
- Yuan, P.; Wu, D. Q.; He, H. P.; Lin, Z. Y.; *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *227*, 30.
- Rios, R. R. V. A.; Gontijo, M.; Ferraz, V. P.; Lago, R. M.; Araújo, M. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 603.