



NANOTUBOS DE TITANATOS MODIFICADOS COM ZINCO E SUA APLICAÇÃO NA DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET PÓS-CONSUMO

Gabrielle R. Lima^{1*}, Wesley F. Monteiro², Bruno O. Toledo³, Rosane A. Ligabue^{2,4}, Ruth M. C. Santana¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, gabrielleritterlima@gmail.com

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS

3 – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS

4 -Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS

Resumo: O desenvolvimento de nanoestruturas cada vez mais tem recebido destaque devido às propriedades que a escala nanométrica proporciona ao material. Entre estas propriedades, a atividade catalítica aumentada devido à elevada área superficial específica destas nanoestruturas tem sido foco de diversos estudos. Dentre os catalisadores estudados, nanotubos de titanatos apresentam versatilidade de aplicações uma vez que podem ser modificados através da funcionalização ou troca iônica, adicionando a estrutura metais que aumentam a eficiência catalítica. Para a despolimerização de PET por glicólise, método de reciclagem química em acordo com os princípios de sustentabilidade, que visa a obtenção do monômero BHET, foram utilizados como catalisador nanotubos de titanatos não funcionalizado (NaNTT) e funcionalizado com zinco (ZnNTT). As nanoestruturas se mostraram eficientes na reação de despolimerização do PET para tempos de 2 e 4 horas, convertendo o PET em BHET com rendimentos superiores a 65%.

Palavras-chave: Reciclagem química, Glicólise, PET, Nanotubos de titanatos

Titanate nanotubes modified with zinc and its application in post-consumer PET depolymerization

Abstract: The development of nanostructures has received prominence due to the properties that the nanometric scale provides to the material. Among these properties, the increased catalytic activity due to the high specific surface area of these nanostructures has been the focus of several studies. Among the catalysts studied, the titanate nanotubes present versatility of applications since they can be modified through the functionalization or ion exchange adding the structure metals that increase the catalytic efficiency. For the depolymerization of PET by glycolysis, a chemical recycling method according to the principles of sustainability, which aims to obtain the BHET monomer, nonfunctionalized (NaTNT) and zinc functionalized (ZnTNT) titanate nanotubes were used as catalysts. The nanostructures were efficient in the PET depolymerization reaction for 2 and 4 hours, converting PET into BHET with yield higher than 65%.

Keywords: Chemical recycling, glycolysis, PET, titanate nanotubes

Introdução

Entre as diversas maneiras de se reciclar quimicamente o poli(tereftalato de etileno) (PET), um dos mais importantes polímeros produzidos atualmente [1], a glicólise é a mais vantajosa [2] e consiste na inserção de glicóis em excesso, mais comumente etileno glicol (EG) [3], à cadeia de PET para a produção do monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) [4]. Sem o uso de catalisadores, a reação é extremamente lenta [5], levando até 9 horas para se alcançar uma conversões acima de 50% [3,6]. Diversos catalisadores são citados na literatura, como óxidos de manganês, cobalto e zinco, líquidos iônicos e nanopartículas de sílica dopadas com metais [4,7,8], mas o mais utilizado é acetato de zinco [3]. Entretanto, estes exemplos requerem altas energias ou alto custo para a produção dos catalisadores, assim a busca pelo desenvolvimento de catalisadores que possibilitem a utilização de condições brandas para a reação se faz necessária [9]. Em trabalho

anterior do grupo [10], nanotubos de titanatos (NaNTT), foram utilizados satisfatoriamente como catalisador na reação de despolimerização de PET por glicólise. Além disso, esta nanoestrutura apresenta possibilidade de dopagem com cátions metálicos [11] proporcionando assim melhor eficiência catalítica. O zinco (Zn) tem se mostrado interessante para a despolimerização química do PET por glicólise seja através da utilização do acetato de zinco como catalisador ou através da modificação de compostos do tipo polioxometalatos com rendimentos de aproximadamente 80% em BHET e 100% de conversão de PET [2].

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo modificar nanotubos de titanatos com zinco (ZnNTT) e avaliar a influência da troca dos cátions sódio (NaNTT) por zinco (ZnNTT) na glicólise do PET pós-consumo.

Experimental

Os reagentes utilizados nas sínteses dos nanotubos de titanatos e do BHET foram hidróxido de sódio (99%, Vetec), dióxido de titânio (fase anatase, 98%, JB Química), cloreto de zinco ($ZnCl_2$, 97%, NEON), etileno glicol (99,5%, Dinâmica) e PET pós-consumo. Todos os reagentes foram usados como recebido.

Síntese dos nanotubos de titanatos

Os nanotubos de titanatos (NaNTT) foram sintetizados via método hidrotérmico descrito em literatura [12], e consiste na mistura de 1,5 g de TiO_2 em 120 mL de uma solução de NaOH 10mol.L^{-1} sob agitação magnética por 30min a temperatura ambiente. Após isso, a solução foi transferida para reator autoclave e mantida na temperatura de 135°C por 72h. Por fim, o sólido formado foi centrifugado, lavado com água destilada (até $\text{pH}=8$) e seco em estufa a 80°C por 6h. Para a troca iônica dos cátions Na^+ por Zn^{+2} , 1g dos NaNTT foram suspensos em uma solução aquosa de $ZnCl_2$ ($0,5\text{mol/L}$) permanecendo em agitação magnética por 30min. Após, o sólido formado foi centrifugado e seco em estufa a 80°C por 6h.

Para a caracterização das nanoestruturas NaNTT e ZnNTT foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-FEG, modo SE, FEI Inspect F50), microscopia eletrônica de transmissão (MET, FEI Tecnai G2 T20), difração de raios-X (DRX, Shimadzu XRD 7000), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio usando um método volumétrico a 77K (-196°C) (Micromeritics Instruments Corporation, modelo TriStar II 302 V1.03). As isotermas foram medidas no intervalo de pressão absoluta de N_2 de 0,010 a 1,05 atm, por 6h. A área específica foi calculada usando método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Glicólise de PET

Para as reações de glicólise de PET, foi utilizado somente o corpo de garrafas de PET pós-consumo transparentes de bebidas carbonatadas, exclusivamente de refrigerante. Elas foram então moídas em um moinho de facas (Retsch modelo SM 300) utilizando-se malha de abertura de 1 e 5 mm. O PET moído foi separado em granulometria entre 1,00-2,36mm peneiras AAKER com abertura de 16 e 8 mesh.

A reação foi realizada conforme descrito em literatura [7], onde 15 g de grãos de PET moído, 60 g de etileno glicol (EG) e 50 mg de catalisador são adicionados a um balão de 500 mL de fundo redondo, equipado com manta de aquecimento e agitação magnética, termopar e condensador de refluxo. A reação de glicólise foi realizada em diferentes tempos (2 e 4 horas) a 196°C . Ao final da reação foram adicionados 300 mL de água em ebulição e após, realizada filtração sob pressão reduzida em funil de Büchner sendo o filtrado armazenado a $6-10^\circ\text{C}$ por 72h para a formação de cristais de BHET. Em seguida, foi realizada nova filtração em funil de vidro sinterizado G4 e o produto seco em estufa a 60°C por 24 horas. O rendimento de BHET (X, %) produzido pela despolimerização de PET foi calculado de acordo com a Eq. 1:

$$X = \frac{W_{BHET,f}/MW_{BHET}}{W_{PET,i}/MW_{PET}} \times 100 \quad (1)$$

Onde X representa o rendimento de BHET, $W_{BHET,f}$ representa a massa final de BHET, MW_{BHET} representa a massa molar de BHET (254 g.mol^{-1}), $W_{PET,i}$ representa a massa inicial de PET usada na reação e MW_{PET} representa a massa molar da unidade repetitiva de PET (192 g.mol^{-1}) [13]. A eficiência da reação de despolimerização do PET foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC, TA Instruments, modelo Q20), no intervalo de 45°C a 270°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, sob atmosfera inerte de N_2 .

Resultados e Discussão

As características morfológicas das nanoestruturas desenvolvidas são apresentadas na Fig. 1a e 1b. Como observado tanto os NaNTT como ZnNTT apresentam morfologia tubular aglomerada devido ao forte meio alcalino em que são sintetizados. Para verificar se houve a troca dos cátions sódio por zinco nos NTT também foram realizadas análises por EDS, observado nas Fig. 1c e 1d.

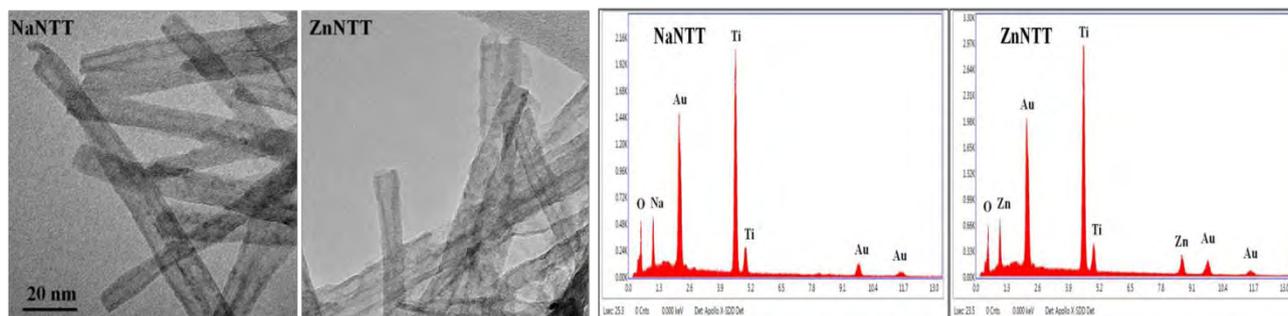


Figura 1 – Imagens obtidas por MET (magnificação de 410k) e resultados de EDS para as nanoestruturas NaNTT e ZnNTT.

A nanoestrutura NaNTT apresenta os sinais para os elementos sódio (Na), titânio (Ti) e oxigênio (O), além do sinal para o elemento ouro (Au) utilizado na metalização das amostras. Como observado, a nanoestrutura ZnNTT não apresenta o sinal para o elemento Na (Fig. 1d) e, além disso tem-se o surgimento do sinal para o elemento zinco (Zn) comprovando a modificação.

Os resultados obtidos para a caracterização da estrutura cristalina bem como, área específica e diâmetro de poros são apresentados na Fig. 2. Os NaNTT apresentam picos de difração característicos para uma estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ similares ao descrito na literatura [14] correspondendo aos ângulos de $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$ e 62° . A troca por íons zinco levou a uma estrutura com menor cristalinidade devido ao sinal entre $17-35^\circ$ característico de região amorfa e pela diminuição da intensidade dos sinais localizados em $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$ e 62° . O sinal localizado em 10° é referente a distância interlamelar e utilizando a equação de Braag, foram encontrados valores de $0,87 \text{ nm}$ para os NaNTT e $0,88 \text{ nm}$ para o ZnNTT não apresentando diferença significativa entre as nanoestruturas.

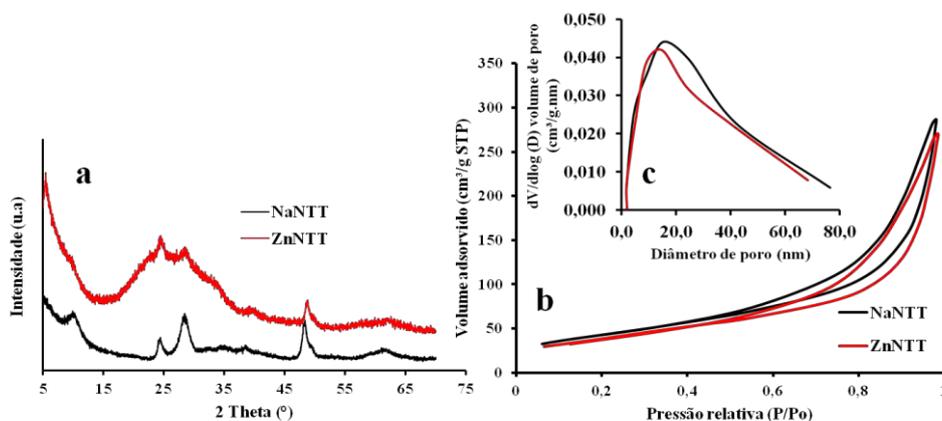


Figura 2 – Resultados dos NaNTT e ZnNTT obtidos por a) DRX, b) Isoterma de Adsorção de N_2 e c) diâmetro de poro.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (Fig. 2b) mostram que as duas nanoestruturas apresentam um comportamento de isoterma do tipo IV com uma histerese no intervalo P/P₀ = 0,5-1,0 indicando tanto a presença de mesoporos (2-50nm) como também de macroporos (>50nm) [11,15]. A área específica para as nanoestruturas foram 155m²/g (NaNTT) e 140m²/g (ZnNTT). Como observado na Fig. 2c, as duas nanoestruturas apresentam distribuição do diâmetro de poro monomodal com máximos em 17nm (NaNTT) e 15nm (ZnNTT).

Na Fig. 3 são apresentados os resultados obtidos por DSC para as reações de glicólise do PET (4h) utilizando-se NaNTT e ZnNTT como catalisadores. Os perfis das curvas de DSC para o produto da glicólise do PET no tempo de 2h foram similares apresentando um pico endotérmico localizado em 110°C correspondendo à temperatura de fusão do BHET [16]. Além disso, para a nanoestrutura ZnNTT o pico localizado em 260°C indica a presença de PET residual não sendo observados dímeros e oligômeros [2].

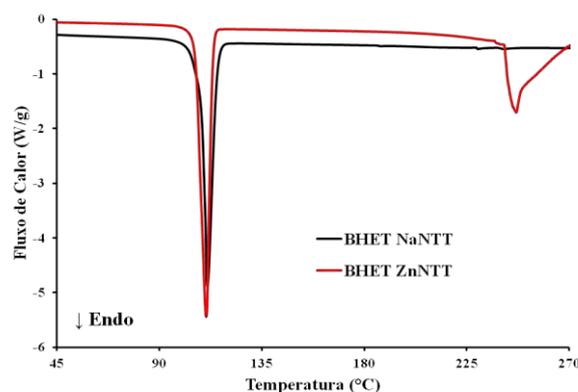


Figura 3 – Curvas comparativas de DSC para o BHET obtido utilizando NaNTT e ZnNTT como catalisador para 4 horas de reação de glicólise de PET.

Os valores de rendimento para as reações realizadas são apresentados na Tabela 1. Os rendimentos obtidos com os NaNTT como catalisador apresentam um aumento conforme há um aumento no tempo reacional, entretanto para os ZnNTT não houve variação considerável, o que pode ser justificado por já em duas horas de reação ela ter alcançado o equilíbrio reacional, já que a despolimerização de PET pode ser considerada uma reação reversível [13]. A nanoestrutura ZnNTT se mostrou mais eficiente com rendimentos de 82 e 84% para 2 e 4h, respectivamente, superiores aos NaNTT (rendimentos de 67 e 77% para 2 e 4h, respectivamente). Valores de conversão de PET para todas as reações foram superiores a 99%.

Tabela 1 – Resultados de rendimento em BHET (R, %) e a eficiência catalítica (mmol.g⁻¹.h⁻¹) para os diferentes catalisadores em diferentes tempos.

Catalisador	Tempo (horas)	R (%)	Eficiência catalítica* (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)
NaNTT	2	67	523
	4	77	301
ZnNTT	2	82	640
	4	84	328

* Eficiência catalítica = mmol do produto/(g catalisador x tempo reacional)

Esta maior eficiência catalítica da nanoestrutura ZnNTT é influenciada pela modificação com os cátions Zn⁺² que atuam como ácido de Lewis ativando a carbonila do grupo éster [2]. Porém, como observado na análise por DSC ainda existe PET residual sugerindo que este rendimento pode ser aumentado com a utilização de tempo reacionais superiores às 4h.

Conclusões

Através do método hidrotérmico foram sintetizados com sucesso nanotubos de titanatos com teor de sódio e elevada área específica. Além disso, através da suspensão destes NTT em uma solução de $ZnCl_2$ foi possível realizar a modificação com cátions Zn^{+2} mantendo a elevada área específica, porém com diminuição na cristalinidade. As nanoestruturas foram utilizadas como catalisador na despolimerização de PET por glicólise para tempos de 2 e 4 horas e ambas foram eficientes, porém os ZnNTT resultaram em rendimentos de BHET superiores quando comparados aos NaNTT.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CNPq e CAPES pelas bolsas de estudo, a profa. Michèle Oberson (UFRGS) e a PUCRS pelo apoio técnico.

Referências Bibliográficas

1. A. Sangalang; L. Bartolome; D. H. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2015, 115, 45.
2. Y. Geng; T. Dong; P. Fang; Q. Zhou; X. Lu; S. Zhang. *Polym. Degrad. Stab.* 2015, 117, 30.
3. R. López-Fonseca; I. Duque-Ingunza; B. de Rivas; S. Arnaiz; J. I. Gutiérrez-Ortiz. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 1022.
4. M. Imran; D. H. Kim; W. A. Al-Masry; A. Mahmood; A. Hassan; S. Haider; S. M. Ramay. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 904.
5. H. Wang; R. Yan; Z. Li; X. Zhang; S. Zhang. *Catal. Commun.* 2010, 11, 763.
6. M. Khoonkari; A. H. Haghighi; Y. Sefidbakht; K. Shekoochi; A. Ghaderian. *International Journal of Polymer Science.* 2015.
7. Q. F. Yue; C. X. Wang; L. N. Zhang; Y. Ni; Y. X. Jin. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 399.
8. M. Imran; K. G. Lee; Q. Imtiaz; B. K. Kim; M. Han; B. G. Cho; D. H. Kim. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, 11, 824.
9. L. Bartolome; M. Imran; B. G. Cho; W. A. Al-Masry; D. H. Kim. *Mater. Recycl. - Trends Perspect.* 2012, 65.
10. G. Lima; W. Monteiro; R. M. C. Santana; R. A. Ligabue. in Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016, Vol. 1, 9301.
11. R. Camposeco; S. Castillo; I. Mejia-Centeno; J. Navarrete; V. Rodriguez-Gonzalez. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 236, 235.
12. T. Kasuga; M. Hiramatsu; A. Hoson; T. Sekino; K. Niihara. *Langmuir.* 1998, 14, 3160.
13. R. López-Fonseca; I. Duque-Ingunza; B. de Rivas; L. Flores-Giraldo; J. I. Gutiérrez-Ortiz. *Chem. Eng. J.* 2011, 168, 312.
14. D. C. de Carvalho; A. C. Oliveira; O. P. Ferreira; J. M. Filho; S. Tehuacanero-Cuapa; A. C. Oliveira. *Chem. Eng. J.* 2016, 313, 1454.
15. B. Erjavec; R. Kaplan; A. Pintar. *Catal. Today,* 2015, 241, 15.
16. A. M. Al-Sabagh; F. Z. Yehia; A. M. F. Eissa; M. E. Moustafa; G. Eshaq; A. M. Rabie; A. E. Elmetwally. *Polym. Degrad. Stab.,* 2014, 110, 364.