



## **APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA SÍNTESE DE MOF'S UTILIZANDO EMBALAGENS MULTICAMADAS COMO FONTE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO**

Adriely Zambiasi Boller (PIBIC/CNPq/UEM), Murilo Pereira Moisés, Silvia Luciana Fávaro (Orientadora), Eduardo Radovanovic (Coorientador) e-mail: slfavaro@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Mecânica / Maringá, PR.

**Engenharia de Materiais e Metalúrgica - Materiais não metálicos – Polímeros e aplicações**

**Palavras-chave:** MOF-5, ácido tereftálico, PET.

### **Resumo:**

Materiais metalorgânicos foram obtidos utilizando ácido tereftálico e nitrato de zinco. O ácido tereftálico foi obtido a partir da hidrólise básica do politereftalato de etileno (PET) proveniente de embalagens multicamadas pós-consumo (EMPC). Os materiais foram caracterizados por Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizou-se um planejamento estatístico para avaliar as melhores condições de síntese. Os resultados de DRX indicaram a obtenção de materiais cristalinos e os sinais foram indexados à MOF-5, as micrografias confirmaram morfologia cúbica dos cristais. Esses resultados indicam que o material obtido possui potencial para aplicação nas áreas de catálise, peneira molecular, adsorção de gases.

### **Introdução**

O resíduo gerado pelas indústrias de embalagens alimentícias consiste principalmente de embalagens multicamadas contendo PET, PE e alumínio. No Brasil estas embalagens não apresentam nenhum tipo de reciclagem ou reaproveitamento, sendo então acumuladas nas indústrias ou descartadas de maneira inconsequente nos lixões. Desta forma, o reaproveitamento desses materiais torna-se interessante tanto do ponto de vista ambiental como econômico. Neste trabalho, propõe-se um mecanismo simples, reproduzível e de baixo custo para a reciclagem do PET constituinte destas embalagens, aplicando este na síntese de MOF's. As redes metalorgânicas conhecidas há alguns anos fazem um franco sucesso no mundo da pesquisa, por sua altíssima área específica, por oferecer uma variedade de estruturas e composições, e por apresentarem uma gama de aplicações, como nos processos de adsorção e catálise. [1,2].



## **Materiais e métodos**

### ***Obtenção do ácido tereftálico (TPA)***

Para a delaminação das embalagens multicamadas, cortou-se as embalagens em retângulos, aproximadamente 2X3 cm, utilizou-se solução de acetona/água com concentração de NaOH 1,0 mol/L. O PET foi despolimerizado por hidrólise básica, utilizando solução 0,5 mol/L de NaOH, água/etanol, a reação prosseguiu por 3 horas em banho térmico à 60°C. O precipitado obtido foi filtrado e dissolvido em água, posteriormente acidificado obtendo assim o TPA. Este foi filtrado e seco em estufa a 60°C.

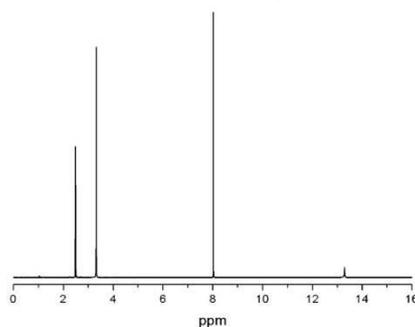
### ***Síntese Solvotérmica com agitação e refluxo***

A síntese das MOFs ocorreu na proporção 1:4 de ácido tereftálico e nitrato de zinco hexahidratado, em 50 mL de dimetilformamida. A mistura reacional foi homogeneizada com o auxílio de ultrassom por 60 s. O tempo e a temperatura de reação foram variados conforme planejamento fatorial. Em seguida, o precipitado formado foi lavado com DMF. Posteriormente realizou-se a troca de solvente, com metanol por 3 dias, trocando a solução diariamente. Finalizado este processo, filtrou-se o material secando-o em estufa a 60°C.

Foi utilizado neste estudo o planejamento fatorial  $2^2$ , variando-se os níveis temperatura e tempo (Tabela 1), para avaliar a influência e interação desses fatores na síntese das MOF's. Os dados estatísticos foram analisados usando o programa de computador Design-Expert®. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória, tendo como resposta a área específica obtida da análise de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>.

## **Resultados e Discussão**

Para obter o ácido tereftálico utilizou-se um filme multicamadas contendo PET, PE e alumínio. Pelo o procedimento de despolimerização obteve-se o ácido, este foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H), Figura1, os sinais observados são relativos os hidrogênios presentes na estrutura, indicando a obtenção de TPA de alta pureza.



**Figura1.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H, para o TPA obtido da despolimerização



As respostas obtidas a partir do planejamento fatorial  $2^2$  estão apresentadas na Tabela 1. Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto utilizou-se a análise de variância (ANOVA), a partir da ANOVA (Tabela 2) observou-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais, não apresentando falta de ajuste significativo. Pela análise de variância observa-se que a variável A – temperatura apresentou-se estatisticamente significativa ( $p$ -valor  $<0,05$ ) sendo um efeito positivo, assim, quanto maior a temperatura de síntese utilizada maior a área específica obtida. Isso ocorre devido ao aumento da solubilidade do ligante (ácido tereftálico), assim, quanto maior a disponibilidade dos precursores orgânico/inorgânicos, maior a organização tridimensional do material obtido. Em contrapartida, a variável B (tempo) e a interação entre os fatores AB são estatisticamente significativos para o modelo, mas, influenciam negativamente. Assim, podemos inferir que existe uma cinética de cristalização não linear, ou seja, em uma escala de tempo de síntese, ocorre primeiramente a formação acompanhada por um aumento de cristalinidade e posterior solubilização do material. Estes resultados validam a necessidade de aplicação de métodos quimiométricos e estatísticos em síntese de materiais porosos, devido à possibilidade de avaliar os efeitos sinérgicos entre as condições de síntese, como neste caso, às variáveis temperatura/tempo.

**Tabela 1** - Planejamento fatorial  $2^2$  em duplicata.

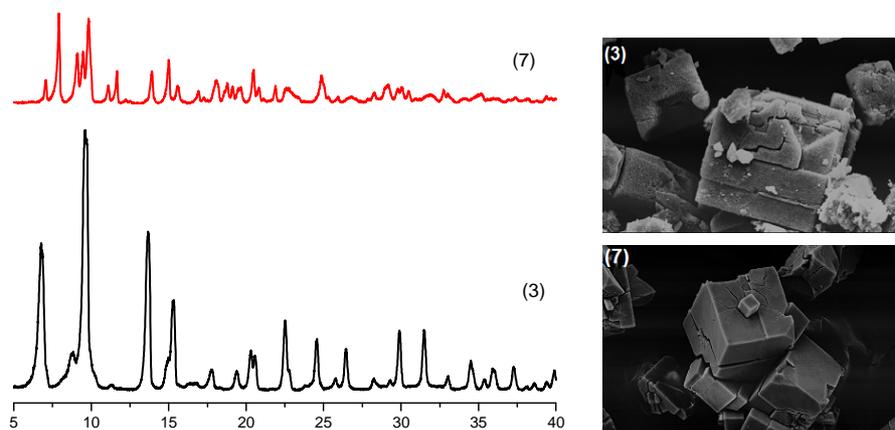
Amostras	Temperatura °C	Tempo h	Área BET m <sup>2</sup> /g
1	90	6	33,00
2	90	6	6,00
3	120	6	608,0
4	120	6	608,0
5	90	12	7,72
6	90	12	17,85
7	120	12	189,9
8	120	12	163,1

Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX). A Figura 2, apresenta o DRX e o MEV para a amostra 3 e 7, as quais obtiveram melhores resultados de área específica. O material obtido apresentou estrutura cúbica característica da MOF-5 (Figura 2B). Os sinais apresentados no DRX (Figura 2A) indicam que o material obtido é cristalino e, foram indexados a MOF-5.



**Tabela 2.** ANOVA obtida para o planejamento composto central da Tabela 1 com um ajuste para o ensaio de solubilidade.

Solubilidade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Valor F	Valor P
Modelo	$4,69 \times 10^5$	3	$1,56 \cdot 10^5$	807,22	<0,0001
A (Temperatura)	$2,829 \times 10^5$	1	$2,829 \cdot 10^5$	1460,33	<0,0001
B (Tempo)	96016,19	1	96016,19	495,61	<0,0001
AB	90221,15	1	90221,15	465,70	<0,0001
Erro Puro	774,93	4	193,73		
Total	$4,699 \times 10^5$	7			



**Figura 2.** Difratogramas de raio-X (A) e Imagens de MEV dos materiais obtidos (B).

### Conclusões

A utilização de ácido tereftálico, obtido da despolimerização do PET proveniente de embalagens multicamadas pós consumo, mostrou-se eficaz na síntese de materiais porosos de alto valor agregado como a MOF-5.

### Agradecimentos

A UEM pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] BARCIA, P. S.; BASTIN, L.; CHEN, B.; RODRIGUES, A. E.; SILVA, J. A. C. A Microporous Metal–Organic Framework for Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by Fixed-Bed Adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1575–1581, 2008.
- [2] KIM, K. N.; LIU, M. G.; WANG, S. W.; YAN, X. P.; ZHOU, Y. Y. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 172-178, 2006.