



## **SÍNTESE DE MOF'S UTILIZANDO RESÍDUOS DE MALHARIA COMO FONTE DE ÁCIDO TEREFTÁLICO**

Lucas Freire Dutra(PIBIC/CNPq/Uem), Murilo Pereira Moisés, Vicente Lira Kupfer, Silvia Luciana Fávaro (Coorientador), Eduardo Radovanovic(Orientador) e-mail: [eradovanovic@uem.br](mailto:eradovanovic@uem.br)

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

**Ciências Exatas e da Terra - Química**

**Palavras-chave:** PET, Resíduos de malharia, Materiais metalorgânicos.

### **Resumo:**

Materiais metalorgânicos (MOFs – Metal Organic Frameworks) foram obtidos pelo método de síntese solvotérmico utilizando ácido tereftálico e nitrato de cobre. O ácido tereftálico foi obtido a partir da hidrólise básica do poli(tereftalato de etileno) (PET) proveniente de resíduos de malharia. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX indicaram a obtenção de materiais cristalinos e os sinais foram indexados à MOF-Cu(BDC). As micrografias confirmaram a morfologia cúbica do material, concordando com dados da literatura. Esses resultados indicam que o material obtido possui potencial para aplicação nas áreas de catálise, peneira molecular e adsorção de gases, além de diminuir o impacto ambiental causado pelo mau gerenciamento dos resíduos de malharia.

### **Introdução**

Os resíduos gerados pelo setor têxtil, principalmente pelas malharias, são de difícil reciclagem, devido à complexidade do processo, pois os resíduos são encontrados em diversas composições, em várias gramaturas e diferentes cores. Geralmente, estes resíduos são descartados de maneira inadequada, agravando ainda mais o problema ambiental enfrentado pelo país. Os resíduos produzidos pelas malharias consistem principalmente de fibras sintéticas, entre elas o poliéster (PET). Neste contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a reciclagem e reaproveitamento do resíduo gerado pelo setor têxtil. A proposta deste projeto é reciclar quimicamente o resíduo de retalhos de tecido contendo PET, gerado pelas malharias, aplicando o produto de sua despolimerização



na síntese de um material com alto valor agregado, a MOF (*Metal Organic Framework*). As MOF's vêm ganhando espaço no meio científico nos últimos anos (Chae, 2003). Estes materiais são estruturas cristalinas microporosas com estreita distribuição de tamanho de poros, formados por uma rede tridimensional promovida por compostos orgânicos (ligante) coordenados a *clusters* metálicos. MOF's tem grande aplicabilidade na área de separação e sorção de gases, catálise, liberação de fármacos, cromatografia, dentre várias outras aplicações.

## **Materiais e métodos**

### *Despolimerização*

Para o processo de despolimerização do poliéster foi necessário uma etapa de descoloração do tecido, onde cerca de 3 gramas de tecido foram imersas em solução de hipoclorito de sódio 15%. Em seguida o material foi seco e cortado em pedaços de 1,5x1,5cm e submetido a etapa de hidrólise básica com solução de hidróxido de sódio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, em água/etanol (1:4 v/v) à 60°C, durante 24 horas. O precipitado obtido na etapa de hidrólise foi filtrado à vácuo e lavado com etanol. A extração do corante remanescente foi realizada utilizando o extrator soxhlet, onde o sólido ficou em contato com etanol durante 72 horas. O sólido foi seco e solubilizado em 50 mL de água e acidificado com ácido clorídrico 37%. Após acidificação, houve a precipitação do ácido tereftálico (TPA), que foi filtrado à vácuo e lavado com 50 mL de solução 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico e seco a temperatura ambiente. Os produtos da despolimerização do poliéster foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

### *Síntese da MOF-Cu(BDC)*

Para a síntese da MOF, dissolveu-se 0,484 gramas de nitrato de cobre II trihidratado (Sigma Aldrich) em 20 mL de *N,N*-dimetilformamida (F-MAIA). Em outro recipiente foi dissolvido 0,332 gramas de ácido tereftálico em 20 mL de *N,N*-dimetilformamida. As soluções foram misturadas e colocadas em autoclaves de aço inox com copos de teflon<sup>®</sup>. Foi realizado o tratamento solvotérmico em estufa a 130°C por 48 horas. O sólido precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com 40 mL de *N,N*-dimetilformamida. Para ativar a MOF foi utilizado diclorometano (3x 10 mL) por 3 dias. Em seguida, o material foi seco à temperatura de 75 °C durante 18 horas. A MOF obtida foi caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.



## Resultados e Discussão

Para obter o ácido tereftálico foi utilizado resíduo têxtil de poli(tereftalato de etileno) caracterizado previamente por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e FTIR. Foi necessário descolorir o tecido com solução de hipoclorito de sódio 15%, onde o cloro livre presente na solução reage com as ligações N=N ocorrendo a degradação do corante.

O espectro de FTIR obtido do produto da despolimerização do PET está apresentado na Figura 1. A banda entre 3400 e 2200  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H é característica do ácido tereftálico. A vibração do grupo C = O aparece na região de 1680  $\text{cm}^{-1}$ , ocorrendo a um número de onda mais baixo do que outros ácidos carboxílicos, devido à conjugação com o grupamento fenila e também pela ligação de hidrogênio. A banda em 1285  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de estiramento do grupo C – O.

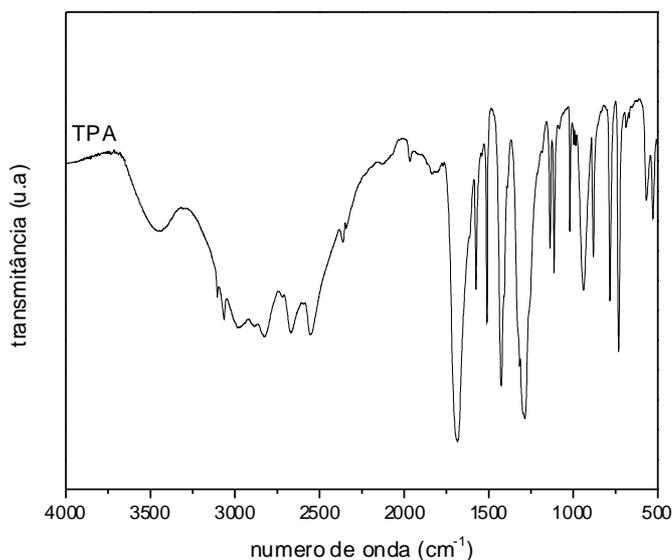


Figura 1. Espectro de FTIR do ácido tereftálico.

Os sinais apresentados no difratograma de raios-X (Figura 2A) indicam que o material obtido é cristalino e, foram indexados a MOF Cu(BDC) (Carson, et al., 2009). Na Figura 2(B) estão apresentadas as micrografias obtidas para a MOF Cu(BDC). O material sintetizado apresentou morfologia cúbica, característica de MOF. As estruturas tridimensionais do *cluster* de cobre e da estrutura porosa estão representadas na Figura 3(C).

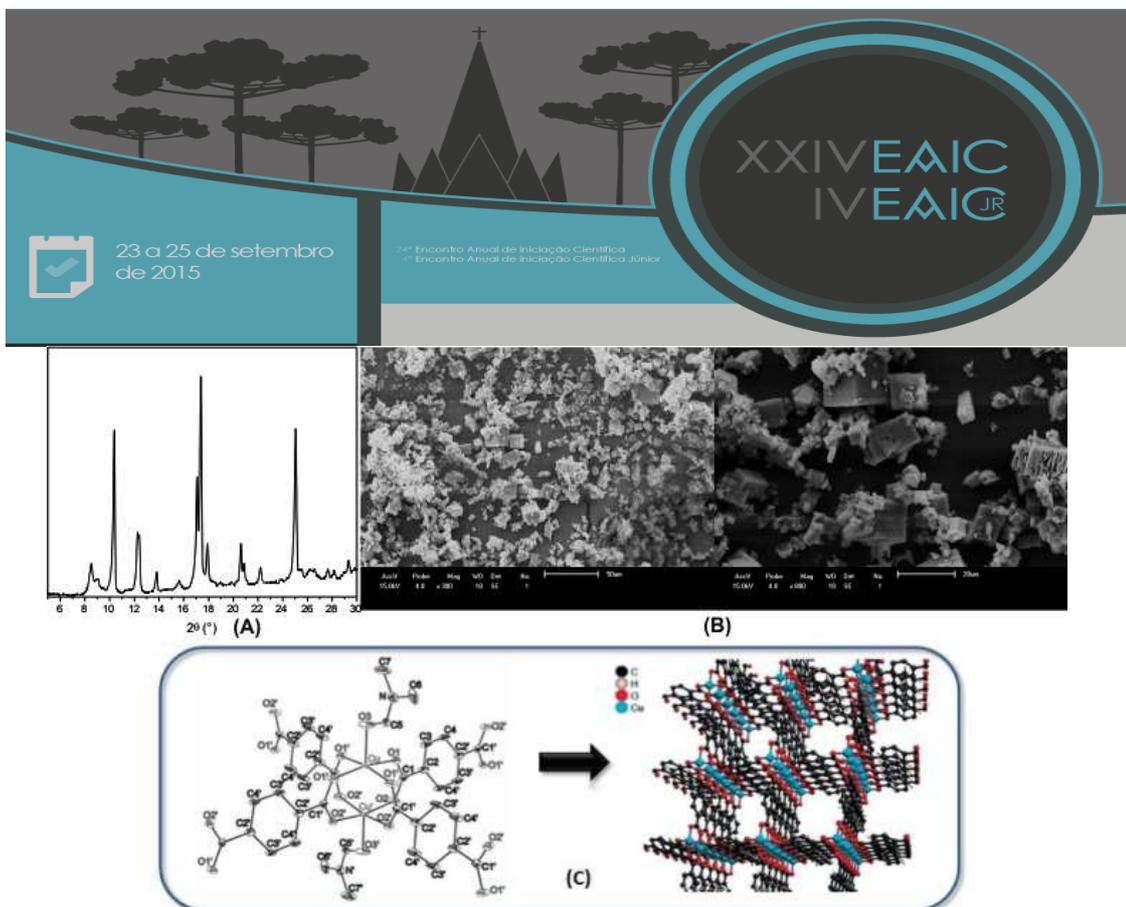


Figura 2. Difratoograma de raios-X (A), Imagens de microscopia eletrônica de varredura (B) e estrutura do tridimensional do material Cu(BDC) (adaptado de [2]).

## Conclusões

A utilização de ácido tereftálico, obtido da despolimerização do PET proveniente de resíduos têxteis, mostrou-se eficaz na síntese de materiais porosos de alto valor agregado como a MOF Cu(BDC). O material preparado neste trabalho tem grande potencial para aplicação em processos de adsorção de gases e catálise. Vale a pena destacar, que o processo de reaproveitamento de tecidos exposto neste trabalho contribui positivamente a diminuição dos impactos causados pelo mau gerenciamento de resíduos sólidos no setor têxtil.

## Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de IC.

## Referências

CARSON, C. G., HARDCASTLE, K., SCHAWRTZ, J., Liu, X., HOFFMAN, C., GERHARDT, R. A., & TANNENBAUM, R. (21 de Abril de 2009). Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, pp. 2338-2343.

CHAE, H. K., EDDAOUDI, M., O'KEEFFE, M., OCKWIG, N. W., KIM, J., & YAGUI, O. M. (12 de Junho de 2003). Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, pp. 705-714.