

Síntese de MOF-235 e UiO-66 utilizando ácido tereftálico obtido através da despolimerização do PET

Rafaela Julien Nienow¹ Caroline A. Troglio Ibañez¹ Dafne D. de Lima¹ Katia Bernardo-Gusmão¹ Katiúscia Nobre Borba^{1*}

¹Laboratório de Reatividade e Catálise, Instituto de Química, UFRGS.

*katiusciamn@gmail.com

Resumo/Abstract

O polietileno tereftalato (PET) é um dos plásticos mais amplamente utilizados em aplicações comerciais e industriais, representando, no entanto, cerca de 80% do plástico descartado no mundo. Esse polímero pode ser despolimerizado para gerar ácido tereftálico e etilenoglicol, reagentes de grande relevância em diversas sínteses químicas. Este trabalho teve como objetivo despolimerizar o PET sob diferentes condições reacionais para, em seguida, empregar o ácido tereftálico na síntese de materiais metal-orgânicos (MOFs). Os MOFs são formados por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, criando uma estrutura tridimensional com propriedades porosas e cristalinas. Devido a essas características, os MOFs são aplicados em catálise heterogênea, separação de gases, entre outros. A partir do ácido tereftálico obtido da despolimerização, foram sintetizados os MOFs UiO-66 e MOF-235, os quais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e fisssorção de nitrogênio. Os resultados indicam que o ácido tereftálico pode ser obtido sob diferentes condições reacionais, viabilizando a síntese eficiente de MOFs. *Palavras-chave:* UiO-66, MOF-235, PET, ácido tereftálico.

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most widely used plastics in commercial and industrial applications; however, it accounts for approximately 80% of plastic waste worldwide. This polymer can be depolymerized to yield terephthalic acid and ethylene glycol, which are valuable reagents in various chemical syntheses. This work aimed to depolymerize PET under different reaction conditions and subsequently use the terephthalic acid in the synthesis of metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are composed of metal ions coordinated to organic linkers, forming a three-dimensional structure with porous and crystalline properties. Due to these characteristics, MOFs are applied in heterogeneous catalysis, gas separation, among other areas. From the terephthalic acid obtained through depolymerization, the MOFs UiO-66 and MOF-235 were synthesized and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and nitrogen physisorption. The results indicate that terephthalic acid can be efficiently obtained under different reaction conditions, enabling the successful synthesis of MOFs. *Keywords:* UiO-66, MOF-235, PET, terephthalic acid.

Introdução

O avanço do Antropoceno tem intensificado o consumo e a produção de bens industriais, resultando no aumento contínuo da geração de resíduos sólidos urbanos. Globalmente, a produção de plásticos passou de 300 milhões de toneladas em 2011 para 320 milhões de toneladas em 2015, com projeções de até 800 milhões de toneladas até o ano de 2040 (1). Segundo a OCDE (2018), 56% dos plásticos descartados vão para aterros, 25% são incinerados e apenas entre 14% e 18% são reciclados (1). O PET (polietileno tereftalato) destaca-se como um dos plásticos mais utilizados globalmente, representando 80% de todo o material descartado. O PET é aplicado amplamente por obter características de versatilidade e flexibilidade o possibilita a ser aplicado em diferentes áreas, como na indústria automobilística, alimentícia e têxtil (2).

O PET é um plástico reciclável, e um dos métodos para seu reaproveitamento é a despolimerização, que permite a obtenção de moléculas menores, como o ácido tereftálico e

o etilenoglicol, conforme ilustrado na Figura 1. O ácido tereftálico, por sua vez, é um ácido dicarboxílico com ampla aplicabilidade em reações químicas, incluindo sua utilização na síntese de materiais metal-orgânicos (MOFs).

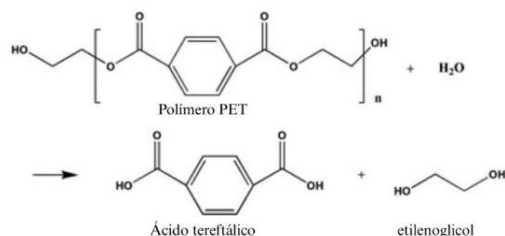


Figura 1. Reação de despolimerização do PET.

Os materiais metal-orgânicos (MOFs) são formados por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, originando estruturas bidimensionais ou tridimensionais. Com elevada área superficial, porosidade definida e alto grau de cristalinidade, os MOFs têm sido amplamente aplicados em

adsorção e separação de gases, catálise heterogênea, supercapacitores e produção de membranas seletivas (3).

As primeiras estruturas de materiais metal-orgânicos (MOFs) foram nomeadas com a sigla MOF seguida de um número, de acordo com suas propriedades específicas. Por exemplo, o MOF-74 é formado por íons Zn^{2+} e um ligante ciclobutano tetracarboxílico (4). A classificação dos MOFs também pode considerar o grupo de origem, como os UiO (University of Oslo), formados por Zr^{4+} e ácidos dicarboxílicos, e os MIL (Materials Institute of Lavoisier), que possuem ligantes carboxílicos e podem incluir diversos metais. A síntese dos MOFs varia conforme sua composição, sendo comuns métodos como síntese solvotérmica, assistida por micro-ondas, sonoquímica e eletroquímica (3).

O presente trabalho apresenta o objetivo de realizar o reciclo de PET através da sua despolimerização para a síntese de MOF-235 ($[Fe_3O(1,4-BDC)_3(DMF)_3][FeCl_4]$) e UiO-66 ($aZr_6O_4(OH)_4(OOC-C_6H_4-COO)_6$) para as suas utilizações em catálise ambiental e adsorção seletiva.

Experimental

Despolimerização do PET

O método de despolimerização do PET foi adaptado de Oliveira (5). Inicialmente, 5,0 g de PET picado foram adicionados a 50 mL de NaOH 5,0 mol/L em balão de fundo redondo, sob refluxo a 135 °C por 5 horas. Para dobrar o rendimento, as quantidades de reagentes foram duplicadas. Após a reação, os resíduos sólidos foram removidos e a solução acidificada com H_2SO_4 concentrado até pH 0. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e seco a 70 °C por 24 horas.

Durante o estudo, investigaram-se diferentes condições reacionais, variando-se a concentração de NaOH (3,0; 5,0; 7,0 mol/L) e a temperatura de reação (120 °C e 145 °C).

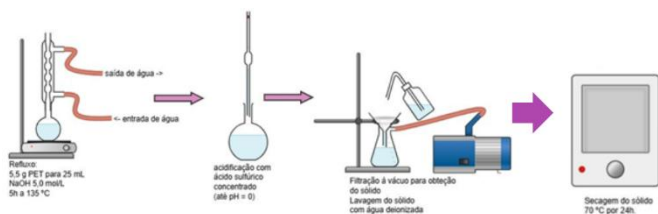


Figura 2. Despolimerização do PET.

Após as sínteses de ácido tereftálico esse foi caracterizado por RMN¹, DRX e análise elementar.

Síntese do MOF-235

O MOF-235 foi sintetizado de acordo com o método presente na figura 3. 2,48 mmol de cloreto de ferro III hexahidratado são inseridos em um béquer com 1,24 mmol de ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET com a adição de 20 mL de dimetilformamida. A mistura foi

agitada por 15 minutos em agitação magnética e inserida em uma autoclave para aquecimento a 110 °C por 24 horas.

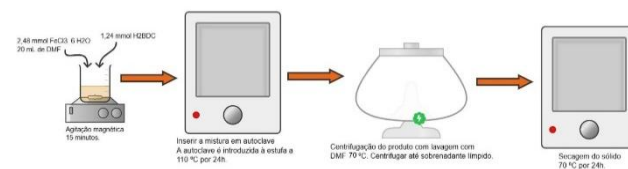


Figura 3. Síntese do MOF-235

Síntese do UiO-66

A síntese do MOF UiO-66 foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Katiúscia Machado Nobre Borba (7), representado na figura 4. O método consiste em adicionar 1,4 mmol de cloreto de zircônio IV e 1,4 mmol de ácido tereftálico obtido pela despolimerização em 20 mL de dimetilformamida. Essa mistura é permanecida sob agitação magnética por 15 minutos e então é inserida a uma autoclave para síntese a 120 °C por 24 horas. O produto obtido é filtrado a vácuo com lavagem com metanol e o sólido formado é seco em estufa a 70 °C por 24 horas.

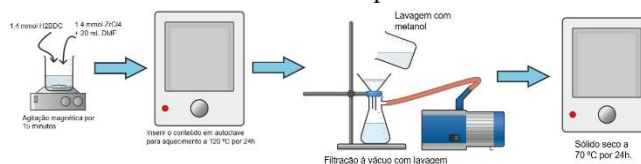


Figura 4. Síntese UiO-66.

Ambos os MOFs foram caracterizados por DRX, fisissorção de N_2 , MEV e TGA.

Resultados e Discussão

Despolimerização do PET

A reação de despolimerização do PET ocorreu com 5,0 g de PET, com 50 mL de NaOH. Após a síntese, foi obtido 2,3744 g de ácido tereftálico, assim, resultando em um rendimento de 47,07% em massa.

Com a análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de prótons H^+ , é possível verificar a formação do ácido tereftálico, sendo que o sinal pouco intenso obtido em 2,5 ppm é representado pelo solvente DMSO D6 (8), a curvatura de baixa intensidade de 3,3 ppm é caracterizado pela água, e por fim, o sinal intenso em 8 ppm representa a ligação do anel aromático (4 H). Não há o sinal em aproximadamente 11 ppm que indica a presença de hidrogênios do ácido carboxílico, portanto, pode-se verificar a desprotonação do ácido tereftálico, que ocorreu provavelmente nas lavagens do sólido obtido com água deionizada. Para as análises de RMN, foi utilizado o equipamento Espectrômetro Bruker Ascend Avance III HD 400 MHz e Espectrômetro Bruker Avance 400 MHz.

A análise de CHN indicou a presença de 58,15% de carbono, 3,70% de hidrogênio e 0,27% de nitrogênio (porcentagem em relação massa/massa). O cálculo teórico de composição elementar do ácido tereftálico indica a seguinte relação: 57,8% de carbono, 3,61% de hidrogênio e 38,5% de oxigênio. Portanto, a análise experimental resultou em um valor semelhante em relação à composição de carbono e hidrogênio de dados teóricos. Para a análise elementar, o equipamento utilizado foi o (CHNS/O Analyzer 2400 Series II) da marca Perkin Elmer. A temperaturas das colunas de combustão e redução utilizadas foram, respectivamente, 925°C e 640°C.

A análise de Difração de Raios X evidenciou a fase cristalina formada de acordo com referências de Chinglenthoba. C e colaboradores (9) e Kaduk. J (10). Os sinais mais intensos obtidos no difratograma do ácido tereftálico foram: aproximadamente 17,5°; 25° e 27°, com os respectivos planos de (1 1 0), (2 2 2) e (2 2 0), o que correspondeu com padrões indicados em referências (9;10).

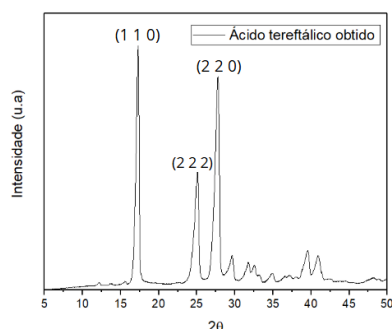


Figura 5. Difratograma do ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET

Para esta análise, e para todos os difratogramas de ácido tereftálico, foi utilizado o equipamento da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com os seguintes parâmetros de análise: tensão 30 kV, corrente 10 mA, tubo de cobre com k de 1,54 Å, ângulo de varredura de 3° a 60° e passo 0,02.

Despolimerização do PET: alteração de concentração

Houve duas reações de despolimerização em que as condições de reação foram alteradas. As análises de RMN¹ e DRX foram realizadas em todos os produtos para comparativo de estrutura formada. Na primeira modificação, foram realizadas sínteses com 3 diferentes concentrações de NaOH (3 mol.L⁻¹, 5 mol.L⁻¹ e 7 mol.L⁻¹). Todas as reações ocorreram com os outros padrões contantes (tempo, temperatura e massa inicial de PET). O rendimento mássico obtido foi: amostra de ACT (reação com 3,0 mol.L⁻¹ NaOH): 14,03%; ACT (5,0 mol.L⁻¹ NaOH): 47,07%; ACT (7,0 mol.L⁻¹ NaOH): 61,37%. Portanto, é possível verificar que o rendimento de ácido tereftálico aumenta de acordo com o aumento da concentração de NaOH na etapa de refluxo.

Em relação às propriedades moleculares das amostras obtidas, a análise de DRX dos três produtos resultou em padrões equivalentes em todas as amostras, assim verificando que a mudança de concentração de NaOH na despolimerização do PET não influencia na presença de novos sinais ou ausência dos sinais padrões. Os difratogramas são apresentados na figura 6.

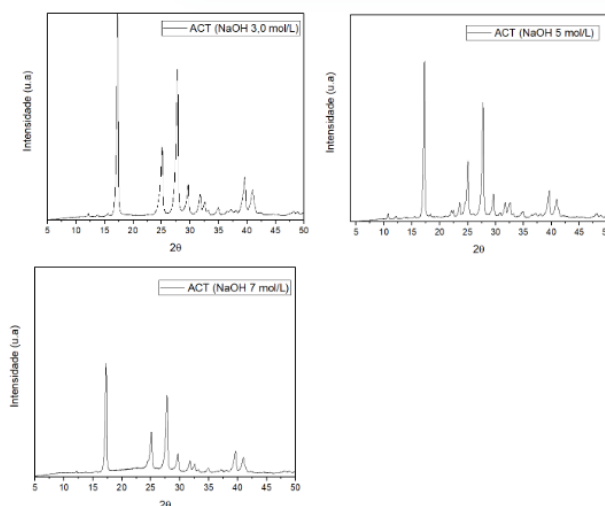


Figura 6. Difratogramas dos produtos da despolimerização do PET ao ser alterada as concentrações de NaOH.

Nos difratogramas apresentados (Figura 6), observa-se uma diminuição na intensidade dos picos à medida que a concentração de NaOH aumenta de 3,0 para 7,0 mol L⁻¹. A amostra obtida com 3,0 mol L⁻¹ apresenta maior repetição de reflexões nos ângulos característicos, indicando uma maior proporção de material cristalino com os planos hkl correspondentes. As análises de RMN de ¹H das três amostras de ácido tereftálico mostraram sinais consistentes em 2,5 ppm (DMSO-d₆), 3,3 ppm (água) e 8,0 ppm (anel aromático – 4H), sem variações significativas entre as condições avaliadas.

Despolimerização do PET: alteração da temperatura

O segundo parâmetro investigado foi a temperatura de reação. Para isso, foram conduzidas reações paralelas a 120 °C e 145 °C, permitindo comparar os rendimentos de ácido tereftálico obtidos nas temperaturas de 120 °C, 135 °C e 145 °C. As demais condições foram mantidas constantes: concentração de NaOH (5,0 mol L⁻¹), tempo de reação (5 horas) e massa de PET (5,0 g). Os rendimentos mássicos obtidos foram de 55,47% a 120 °C e 68,44% a 145 °C, indicando que o aumento da temperatura favorece a eficiência da despolimerização do PET.

As análises de difração de raios X indicam que os ácidos tereftálicos obtidos nas diferentes temperaturas de reação apresentam as mesmas fases cristalinas, compatíveis com aquelas descritas na literatura.

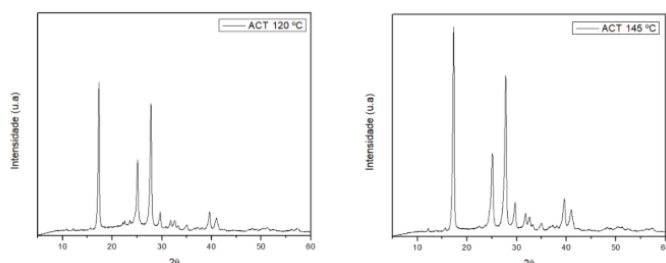


Figura 7. Difratoogramas dos ácidos obtidos em reação a diferentes temperaturas (lado esquerdo: 120 °C, lado direito: 145 °C).

Nos difratogramas da Figura 7, observam-se picos em 17°, 25,1° e 27,7°, compatíveis com os dados reportados nas referências 9 e 10. Isso confirma que os produtos obtidos são equivalentes ao ácido tereftálico sintetizado a 135 °C, sob condições padrão.

As análises de RMN de ^1H para as amostras obtidas a 120 °C e 145 °C mostraram sinais em 2,5 ppm (DMSO- d_6), próximo de 4,0 ppm (água) e 8,0 ppm (anel aromático – 4H), sem alterações relevantes. Esses resultados indicam que as amostras apresentam os mesmos ambientes de hidrogênio esperados para o ácido tereftálico.

Síntese MOF-235

A análise de difração de raios X do MOF contendo íons Fe^{3+} revelou a formação da fase cristalina correspondente ao padrão do MOF-235. A Figura 8 apresenta os padrões obtidos. O difratograma de referência do MOF-235 apresenta picos característicos em aproximadamente 9° (mais intenso), 12,5°, 17° (três picos consecutivos de baixa intensidade), próximo de 19° (segundo mais intenso, seguido de um pico menor) e entre 21° e 22° (dois picos consecutivos de baixa intensidade (11).

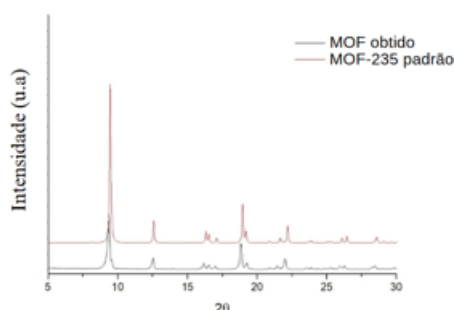


Figura 8. Difratoograma de Raios X do MOF-235 obtido. Esses sinais foram observados experimentalmente nas amostras sintetizadas com ácido tereftálico obtido da despolimerização do PET, indicando que a fase cristalina formada é compatível com a descrita na literatura. Esta

análise foi realizada no equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, com fonte $\text{Cu K}\alpha$, e parâmetros: 40 kV de tensão, 20 mA de corrente.

A análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio resultou em dados representados na tabela 3 e imagem 9.

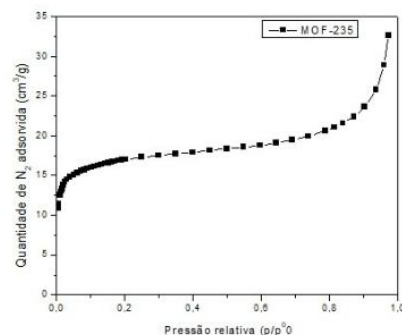


Tabela 3. Área superficial e volume de poros do MOF-235.

Amostra	Área Superficial (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)
MOF-235	64,42	0,012

Figura 9. Gráfico de Fisissorção de Nitrogênio do MOF-235.

A área superficial do MOF-235 pode variar conforme as condições de síntese, como descrito na literatura (12). É comum que valores reduzidos sejam observados devido à obstrução dos poros pela dimetilformamida (DMF), solvente amplamente utilizado no processo. Para viabilizar a análise, recomenda-se a substituição da DMF por um solvente mais volátil. Assim, a etapa de ativação será repetida utilizando metanol para efetiva remoção do solvente residual. Esta análise, e para o UiO-66, foi utilizado o equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020, utilizando a temperatura de pré-tratamento a 150 °C *overnight*.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que as partículas de MOF-235 apresentam distribuição heterogênea de tamanho. A Figura 10 exhibe as micrografias obtidas com aumento de 1000×.

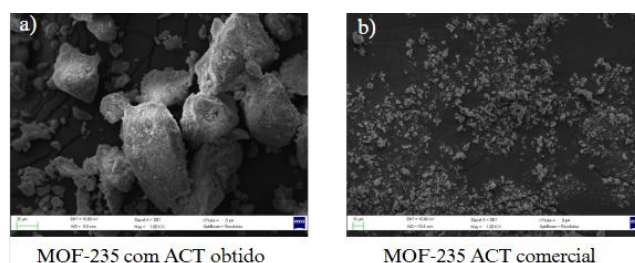


Figura 10. Microscopia Eletrônica de Varredura do MOF-235. a) Com ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET. b) Com ácido tereftálico comercial.

De acordo com as imagens, é possível verificar que as amostras de MOF-235 sintetizadas com o ácido tereftálico

comercial apresentaram um tamanho de partículas menor em relação ao MOF-235 sintetizado com o ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET.

De acordo com Deng e colaboradores (13), as amostras de MOF-235 apresentaram um padrão geométrico representado por bipirâmide hexagonal com o tamanho de partículas variando de m 200 nm até 2 µm, porém, estes padrões não foram replicados nas amostras obtidas experimentalmente.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, para essa amostra e para o UiO-66, foi realizada no equipamento MEV Zeiss EVO 10, com filamento de tungstênio, operado em tensões de 0.2kV até 30kV.

A curva de perda de massa representada pela Análise Termogravimétrica em atmosfera N₂ do MOF-235 é ilustrada na figura 11.

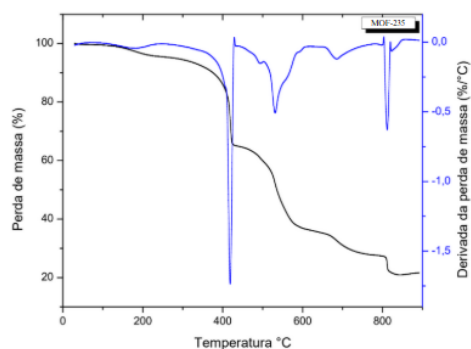


Figura 11. TGA MOF-235.

Na imagem anterior, é analisado que até 10% da massa de amostra é perdido até 300 °C, em decorrência da evaporação de água e solvente dimetilformamida. A curva de perda de massa significativa inicia em temperatura 350 °C até aproximadamente 400 °C, o que representa a degradação da amostra de MOF. A degradação da amostra ocorre em temperatura equivalente à referência (11).

O TGA utilizado, para esta análise e para o UiO-66, é do modelo TGA Q50 da marca TA Instruments, com o gás N₂.

Síntese UiO-66

A análise de Difração de Raios X indicou a formação da fase cristalina do UiO-66, conforme referência indicada por Renbing Wu, *et al* (14). O gráfico é retratado na figura 12.

Os sinais mais intensos indicados pelo difratograma são: 7,4°; 8,5° e 25,8°, indicando, respectivamente, os planos (1 1 1), (2 0 0) e (0 0 6), o que corresponde ao indicado pela referência (14). O equipamento utilizado foi o mesmo citado para a análise de ácido tereftálico.

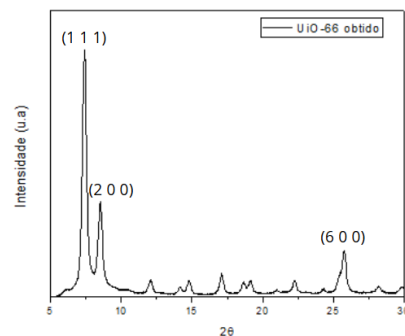


Figura 12. Difratograma de Raios X do UiO-66 obtido.

A análise de Fisissorção de Nitrogênio destacou os resultados presentes na tabela 5 e figura 13.

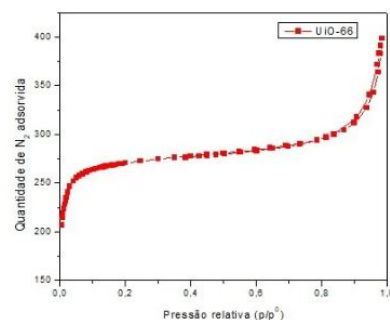


Tabela 5. Área superficial e volume de poros do UiO-66

Amostra	Área superficial (cm ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
UiO-66	1081,52	0,3512

Figura 13. Gráfico de Fisissorção de Nitrogênio do UiO-66.

De acordo com a referência descrita por Borba (7), o tamanho de partículas experimentalmente foi semelhante à literatura indicada com o tamanho de 987 m²/g.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do UiO-66 indicou que suas partículas se apresentam aglomeradas com tamanhos padronizados. A figura 14 destaca a análise realizada.

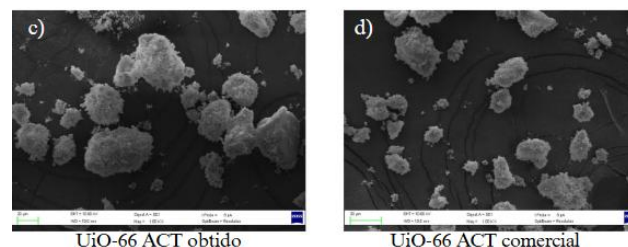


Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura do UiO-66. c) Com ácido tereftálico obtido pela despolimerização do PET e d) com ácido tereftálico comercial.

De acordo com as imagens demonstrada e a tabela acima, o tamanho de partículas do UiO-66 experimental é semelhante à amostra sintetizada com ácido tereftálico comercial. Assim, entre as duas amostras, há uma semelhança em relação à distribuição de tamanho e geometria de partículas.

A curva de perdas de massas na Análise Termogravimétrica é indicada na figura 15.

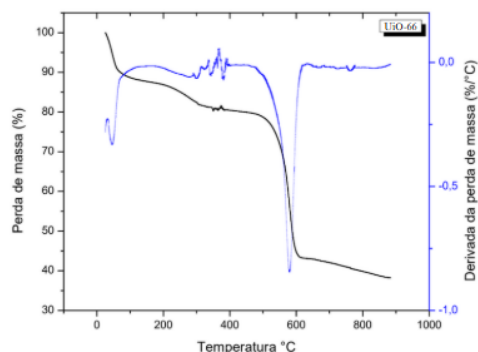


Figura 15. TGA UiO-66

Nesta análise, é possível verificar perda inicial de aproximadamente 10% de massa entre 0 e 100 °C, o que representa a ebulição da água. Entre 100 e aproximadamente 500 °C, é removido o solvente dimetilformamida que permanece obstruído nos poros do material. Por fim, a perda de massa mais significativa indica a degradação do UiO-66 entre aproximadamente 500 e 600 °C. Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com referências descritas por Qiming Yang e colaboradores (15).

Conclusões

O objetivo deste trabalho foi despolimerizar o PET para obtenção de ácido tereftálico e utilizá-lo na síntese dos MOFs UiO-66 e MOF-235, com vistas a aplicações futuras em catálise ambiental.

Os experimentos demonstraram que o ácido tereftálico pode ser obtido sob diferentes condições reacionais. O aumento da concentração de base (NaOH) durante a despolimerização resultou em maior rendimento (de 14,03% para 61,37%), assim como o incremento da temperatura de refluxo (de 55,47% para 68,44%). Com base nesses resultados, etapas futuras contemplarão a combinação de maior concentração de NaOH com temperaturas elevadas, buscando otimizar ainda mais o rendimento da reação.

As análises de DRX confirmaram que os MOFs sintetizados apresentaram fases cristalinas compatíveis com os padrões de referência, indicando que o uso de ácido tereftálico obtido do PET não compromete a estrutura cristalina dos materiais.

Por fim, a análise por MEV revelou heterogeneidade no tamanho e morfologia das partículas, diferindo daquelas descritas na literatura. Investigações futuras buscarão

compreender as causas dessas variações morfológicas geométrica em relação à literatura, por isso, em etapas futuras será estudado os motivos desta ocorrência.

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer ao Laboratório de Reatividade e Catálise e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Referências

1. Carniel. A, Waldow. V. D. A, Castro. A. M. D, **2021**, *Biotechnology Advances*, 52, 107811.
2. Pamucar. D, Simic. V, Dabic-Miletic. S, Zaidan. A, Petrović. N, Narayanamoorthy. S, **2024**, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 138, 109254.
3. Yusuf. V, Malek. N, Kailasa. S, **2022**, *ACS Omega* 7 (49), 44507-44531.
4. Saeed. T, Naeem. A, Ud Din. I, Alotaibi. M. A, Alharthi. A. I, Wali Khan. I, Huma Khan. N, Malik. T, **2020**, *Microchemical Journal*, 159, 105579.
5. de Oliveira. N, Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.
6. Gecgel. C, Simsek. U.B, Gozmen. B, **2019**, *J IRAN CHEM SOC*, 16, 1735-1748.
7. Machado Nobre Borba. K, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
8. Lima. G, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
9. Chinglentoiba. C, Mahadevan. G, Zuo. J, Prathyumn. T, Valiyaveetil. S, **2024**, *Nanomaterials*, 14, 257.
10. Kaduk. J, **1996**, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Volume 101, 3.
11. Sudik. A, Côté. A, Yaghi. O, *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44(9):2998-3000
12. Simonsson. I, Gärdhagen. P, Andrén. M, Lam Tam. P, Abbas. Z, **2021**, *Dalton Trans*, 50, 4976.
13. Deng. Q, Luo. Z, Liu. H, Zhou. Y, Zhou. C, Yang. R, Wang. L, Yan. Y, Xu. Y, **2020**, *Ionics* 26, 5565-5573.
14. Zuo. J, Prathyumn. T, Valiyaveetil. S, **2024**, *Nanomaterials*, 14(3), 257.
15. Yang. Q, Zhang. H, Wang. L, Zhang. Y, Zhao. J, **2018**, *ACS Omega*, 3, 4, 4199-4212.