



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Projeto Final de Curso - IQWX01

**SÍNTESE DE COMPOSTO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO
NANOESTRUTURADO A PARTIR DE MATERIAL RECICLÁVEL (GARRAFAS PET)**

Alline Viana Barboza de Oliveira

Rio de Janeiro
Agosto/2012

Síntese de Composto Híbrido Orgânico-Inorgânico Nanoestruturado A partir de Material Reciclável (Garrafas PET)

Autor:

Alline Viana Barboza de Oliveira

Projeto final de curso submetido à banca examinadora, como requisito para conclusão do Curso de Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientadores:

Profº. Drº Pierre Mothé Esteves

e

Profº. Drº.Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Agosto/2012

Aline Viana Barboza de Oliveira

Síntese de Composto Híbrido Orgânico-Inorgânico Nanoestruturado A partir de Material Reciclável (Garrafas PET).

Rio de Janeiro, 24 de Agosto de 2012.

Monografia submetida ao Programa de Química Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Submetida à seguinte banca:

Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves (DQO-IQ/UFRJ) – Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza (DQO-IQ/UFRJ) – Orientador

Prof. Dr. Alexandre Braga Rocha (DQF-IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Simon John Garden (DQO-IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (DQI-IQ/UFRJ)

“Isso de querer ser exatamente o que a gente é, ainda vai nos levar além.”

PAULO LEMINSKI

“Paciência é uma virtude...”

Autor Desconhecido

Agradecimentos

Ao Professor orientador Pierre Mothé Esteves por dar início a minha carreira científica, agradeço, a paciência, o incentivo, e principalmente, por nunca me dizer que era impossível realizar um experimento ou propor uma teoria por mais absurda que a ideia apresentasse ser.

Ao Professor orientador Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza pelo apoio nesse projeto. Agradeço, pelas críticas, puxões de orelhas, e acima de tudo pela liberdade de desenvolvimento no laboratório.

A minha família pela paciência, pelo apoio que me mantiveram no percurso.

Aos meus amigos de graduação por estarem comigo todos esses anos, pelo apoio e pelo ombro amigo em todas as horas.

Aos amigos do grupo INTERLAB e BOSS Group por tornar meu ambiente de trabalho um local onde se pode crescer intelectualmente e ao mesmo tempo se divertir aprendendo.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME), especialmente aos Professores Fábio Cano, Antonio Barbosa e Wagner Anacleto Pinheiro e ao técnico Joel.

Ao PAM - Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros, especialmente a técnica Mariana Paixão.

Aos professores José Bonapace, Arnaldo Faro Jr, Leandro Soter, pelo auxílio nas horas de dúvida.

Aos membros do laboratório 302, pelo auxílio em equipamentos e pela ajuda intelectual.

Sumário geral

Listas de figuras	ix
Listas de siglas e abreviaturas	xi
1. Introdução	1
2. Objetivo	8
3. Parte Experimental	9
3.1. Reagentes comerciais utilizados.	9
4. Métodos e instrumentação	10
4.1. Instrumentação	10
4.1.1. Difractometria de raios X de pó.....	10
4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho	10
4.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	10
4.1.4. Análise termogravimétrica	11
4.1.5. Análise termogravimétrica com espectrometria de massas	11
4.1.6. Microscopia eletrônica de varredura com EDS	11
4.1.7. Isotermas de adsorção-dessorção e medida de área específica pelo método BET e Langmuir.....	12
4.2. Obtenção do ácido tereftálico e do tereftalato de sódio a partir do polímero poli(tereftalato de etileno).....	12
4.2.1 – Obtenção do poli(tereftalato de etileno) em pó.....	12
4.2.2. Hidrólise ácida do poli(tereftalato de etileno) – garrafa PET incolor	12
4.2.3. Hidrólise básica do poli(tereftalato de etileno) – garrafa PET incolor	13
4.3. Síntese do produto 1	13

4.3.1. Síntese do produto 1.1 no tubo selado, usando aquecimento convencional	13
4.3.2. Síntese do Produto 1.2 no reator em batelada selado, usando aquecimento convencional	14
4.4. Síntese do Produto 1.3 usando aquecimento sob irradiação no microondas.....	15
4.4.1. Síntese do Produto 1.3a e do Produto 1.3b utilizando como solvente N,N-dimetilformamida ou N,N-dietilformamida.....	15
5. Resultados e discussões	16
5.1. Obtenção do ácido tereftálico e do sal tereftalato de sódio e sua caracterização.....	16
5.2. Síntese e caracterização do produto 1	20
5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	23
5.2.2 – Análise Termogravimétrica.....	25
5.2.3 – Análise Termogravimétrica com espectrometria de massas	28
5.2.4 – Difração de raio-X de pó.....	30
5.2.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
5.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura com EDS	35
5.2.7 – Isoterma de adsorção e medida de área específica pelo método BET e Langmuir...	36
6. Conclusão.....	43
7. Referencias.....	44
8. Anexos	47
Anexo(1) Tabela 1: Principais bandas (em cm^{-1}), do espectro no IV para o ácido tereftálico e do sal (obtidos da hidrólise da PET) em pastilha de KBr.	47
Anexo(2) Figura A: Espectro de RMN ^1H do tereftalato de sódio (200 MHz).....	47
Anexo (3) Figura B: Espectro de RMN ^{13}C do tereftalato de sódio (200 MHz)	47
Anexo (4) Tabela 2: Dados do espectro de RMN ^1H	48
Anexo (5) Tabela 3: Dados do espectro de RMN ^{13}C	48

Anexo (6) Figura C Gráfico Temperatura x Tempo e Temperatura versus pressão interna da Reação do Produto 1.3a no Microondas	49
Anexo (7) Tabela 4: Principais bandas (em cm^{-1}), do espectro no IV para o ácido tereftálico (obtido da hidrólise da PET) e do Produto1 sintetizado em métodos diferentes em pastilha de KBr. 49	
Anexo (8) Tabela 5: Principais bandas (em cm^{-1}), do espectro no IV para o tereftalato de sódio (obtidos da hidrólise da PET) em pastilha de KBr	50
Anexo (9) Figura D. Curvas de TGA do Produto1.2 (DEF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 10 °C/min	51
Anexo (10) Figura E. DRX de pó (2D) – ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e ácido tereftálico (PET).....	52
Anexo (11) Figura F. DRX de pó (3D) – ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e ácido tereftálico (PET).....	52

Listas de figuras

Figura 1. Representação da estrutura dos MOF's.....	1
Figura 2. Compostos orgânicos que podem ser utilizados para a formação dos MOFs..	2
Figura 3. Representação do MOF-5.....	5
Figura 4. Equação química para obtenção do Poli(tereftalato de etileno)	6
Figura 5. Produção X Reciclagem (Fonte: CEMPRE e RECIPET, 2005).....	6
Figura 6. Obtenção do ácido tereftálico.....	16
Figura 7. Hidrólise ácida do PET para obtenção do ácido tereftálico.....	17
Figura 8. Hidrólise básica da PET para obtenção do ácido tereftárico	17
Figura 9. Espectros na região distante do IV para o ácido tereftálico (padrão e pet) e o tereftalato de sódio em pastilha de KBr.....	18
Figura 10. Espectro de RMN ¹ H do ácido tereftálico (200 MHz)	19
Figura 11. Espectro de RMN ¹³ C do ácido tereftálico (200 MHz).....	19
Figura 12. Tubos selados.....	21
Figura 13. Reator tipo Batch.....	21
Figura 14. Microondas- Monowave 300 Antor Paar	22
Figura 15. MOF-5 obtido da reação	22
Figura 16. Espectro de IV-TF do ácido tereftálico e Produto 1 sintetizado em DMF em aquecimento convencional e no microondas	23
Figura 17. Espectro de IV-TF do ácido tereftálico e Produto 1 sintetizado em DEF em aquecimento convencional e microondas.....	24
Figura 18. Curvas de TGA do Produto 1 (DMF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 5 °C/min	26
Figura 19. Curvas de TGA do Produto 1 (DMF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 10 °C/min.....	27
Figura 20. Espectro de IV-TF do Produto 1.2b sintetizado em DEF submetido em diferentes temperaturas	28
Figura 21. Curva de TG e DTG do Produto 1.2a em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento de 10 °C/min	29
Figura 22. Espectro de Massa do Produto 1.2a obtido da análise térmica	29

Figura 23 DRX de pó (2D) - ácido tereftálico (em verde), Produto 1.2a sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.2b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DMF (solvente) e ácido tereftálico (PET).	30
Figura 24. DRX de pó (3D) - ácido tereftálico (em verde), Produto 1.2a sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.2b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DMF (solvente) e ácido tereftálico (PET).	31
Figura 25. DRX de pó (2D) - ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e tereftalato de sódio (PET).	32
Figura 26.DRX de pó (3D) - ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e tereftalato de sódio (PET)	32
Figura 27. Imagens de MEV do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico (a,c) e do tereftalato de sódio (b,d) utilizando DMF(solvente)	34
Figura 28. Imagens de MEV do Produto 1.2b: ácido tereftálico (e, f) utilizando DEF(solvente)	34
Figura 29.Imagens de MEV do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico utilizando DMF(solvente)	35
Figura 30.Grafico de EDS do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico utilizando DMF(solvente)	36
Figura 31. Isotermas de Adsorção ²⁵	37
Figura 32.Isoterma de Adsorção e Dessorção do Produto 1.2a	38
Figura 33.Gráfico BET do Produto 1.2a	39
Figura 34.Gráfico Langmuir do Produto1.2a.....	41

Listas de siglas e abreviaturas

MOF - Metal Organic Framework

DMF - N,N-Dimetil Formamida

DEF - N,N-Dietil Formamida

MO - Microondas

BET - Bunauer, Emmert e Teller

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

DRX - Difração de Raio-X

PET - Poli(tereftalato de etilano)

IV - Espectroscopia na região do Infravermelho

TG - Termogravimétrica

DTG - Termogravimétrica derivada

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

TÍTULO: SÍNTESE DE COMPOSTO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO NANOESTRUTURADO A PARTIR DE MATERIAL RECICLÁVEL (GARRAFAS PET)

ALUNO: Alline Viana Barboza de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pierre Monthé Esteves, DQO – Instituto de Química – UFRJ

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rodrigo Octávio Mendonça Alves de Souza, DQO – Instituto de Química – UFRJ

A síntese de novos compostos é considerada como uma das ferramentas de maior importância em tecnologia moderna. Isto acontece devido à urgência de produzir materiais específicos, de alto desempenho, que supram com as necessidades da indústria. O MOF-5 é um exemplo dessa classe de novos materiais cristalinos que tem várias aplicações, dentre elas o armazenamento de gases como H₂ e CO₂.

Neste trabalho é proposto uma abordagem metodológica para síntese da peneira molecular híbrida nanoestruturada denominada MOF-5 a partir do ácido tereftálico obtido de garrafas PET. As garrafas PET são de muito baixo custo e de fácil obtenção. A vantagem desta metodologia é utilizar como matéria-prima algo que antes seria descartado na natureza.

A síntese deste composto se baseia na reação solvotérmica com aquecimento convencional ou assistida por microondas. Em resumo, a metodologia sintética elaborada será usada na obtenção do ácido tereftálico e a partir deste a construção da peneira molecular híbridas nanoestruturada(MOF-5).

O ácido tereftálico foi obtido a partir da hidrólise total (ácida ou básica) do pó de garrafas PET incolores (obtido através do uso de moinho de facas seguido de moinho de bolas). A síntese do MOF-5 foi feita usando como solventes DMF ou DEF através do método solvotérmico. A conversão foi de 80% e o material foi caracterizado por IV, TG, TG-massas, PDRX, MEV com EDS, BET e Langmuir (130 m²/g)

1. Introdução

Na década de 90, Yaghi e colaboradores apresentaram ao mundo uma série de estruturas metalorgânicas, conhecidas como MOFs (Metal Organic Framework).^{1; 2} Estas substâncias são uma nova classe de materiais cristalinos e nanoestruturados, com uma grande variedade de aplicações, incluindo peneiras moleculares. Sua estrutura é baseada em uma parte inorgânica, composta por um íon ou cluster metálico, que coordena com um composto orgânico polifuncional, como por exemplo, ácidos dicarboxílicos, cianetos, amino compostos etc. Esta composição permite a construção de uma rede tridimensional, (Figura 1) de alta porosidade, estabilidade e resistência.

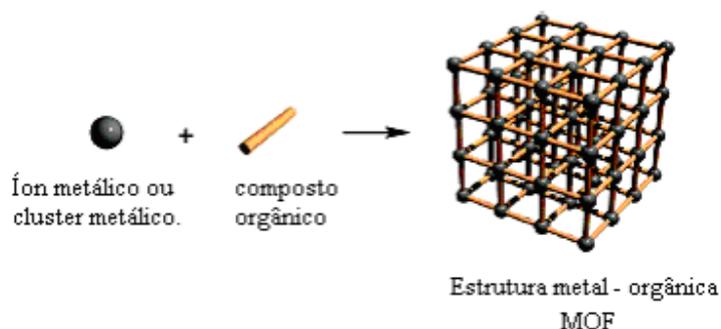


Figura 1. Representação da estrutura dos MOF's

A Figura 2 mostra alguns exemplos de compostos orgânicos que podem ser utilizados para a formação dos MOFs.³ Os grupos funcionais em geral são doadores de elétrons, o que contribui para a coordenação com íon ou cluster metálico. O tamanho do poro e a forma podem ser controlados pela seleção do composto orgânico de “diferentes comprimentos” e geometrias. A conectividade da rede é influenciada pelo tipo de coordenação do íon metálico, por exemplo, o MOF $\text{Cu}_3(\text{Benzeno-1,3,5-tricarboxilato})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, mais conhecido como HKUST-1, possui dois íons Cu^{2+} coordenados com oito átomos de oxigênio do grupo carboxílico, apresentando geometria octaédrica. Já o MOF-5 possui um íon de Zn(II) coordenado a quatro grupos carboxilatos formando um tetraedro.^{4; 5}

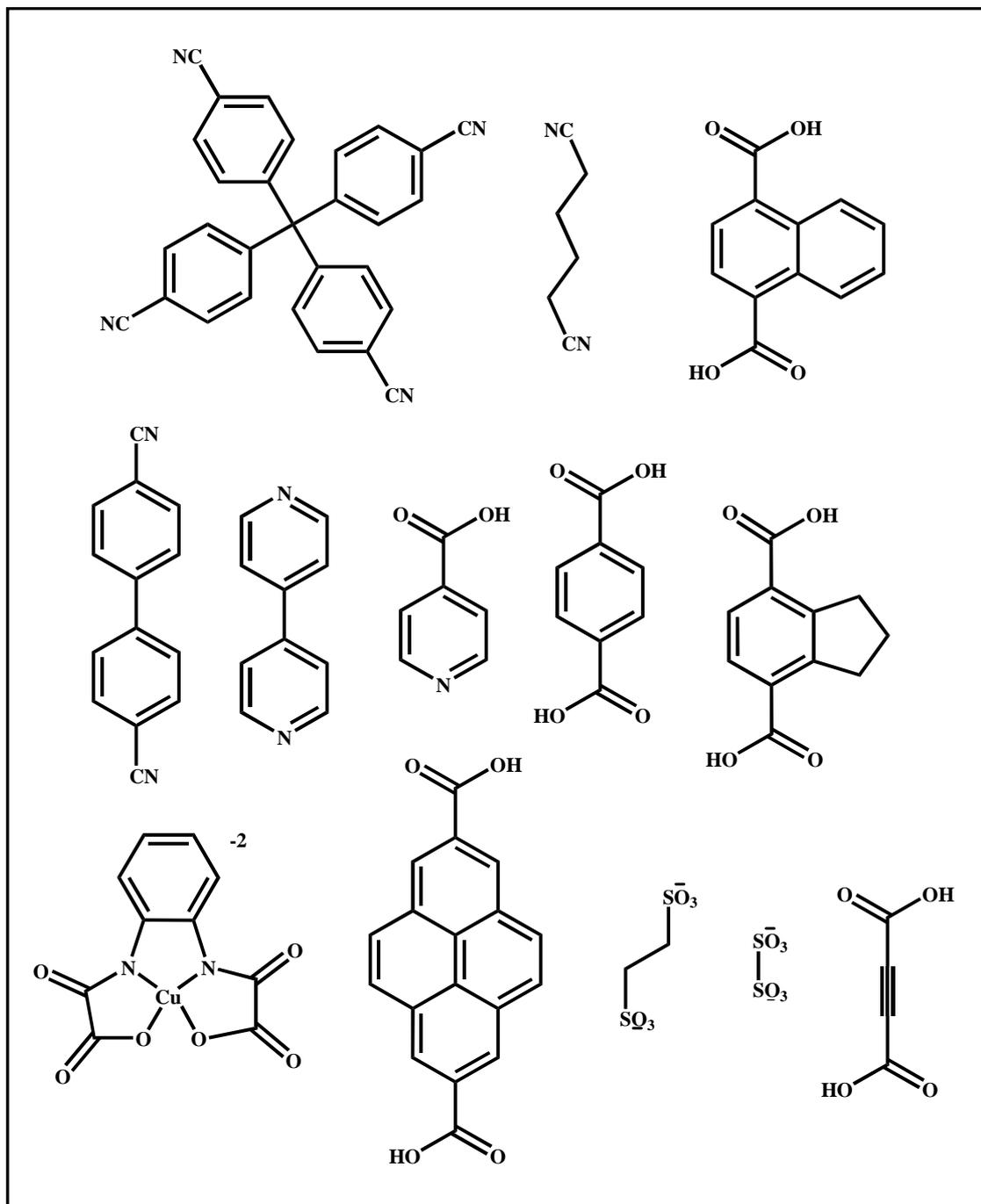


Figura 2. Compostos orgânicos que podem ser utilizados para a formação dos MOFs.

Como há disponibilidade de um grande número de MOF's e a flexibilidade com que seus componentes podem ser variados, estes materiais têm atraído muito interesse nesses últimos anos. Isto acontece devido ao seu extenso potencial de aplicação em áreas como:

separação, reconhecimento molecular, troca iônica, adsorção e armazenamento de gás, uso em sistemas ópticos não lineares, sistemas magnéticos e catálise⁶.

A rota de síntese destas estruturas é outro motivo que torna atrativo o interesse nesta linha de pesquisa uma vez que é de fácil manipulação.

A síntese de MOF's é executada frequentemente por métodos convencionais (hidrotérmico, solvotérmico ou cristalização) sob elevadas condições de temperaturas.

As sínteses hidrotérmicas incluem várias técnicas de precipitação e cristalização de substâncias em soluções aquosas em elevadas temperaturas e pressões. Esta pode ser definida como método de síntese de cristais simples que dependem da solubilidade do material de partida em água quente sobre alta pressão. Os sistemas que ocorrem este tipo reação são conhecidos como autoclave, estes mantêm controle da temperatura e pressão. Uma das principais vantagens do método hidrotérmico sobre outros tipos de crescimentos de cristais é a larga e boa qualidade do cristal enquanto mantêm controle sobre sua composição.⁷

O método solvotérmico é muito similar ao hidrotérmico, o meio reacional também é mantido em autoclave, a diferença está na solução precursora da reação, que não é aquosa. Este tipo de método permite maior controle sobre o tamanho, a distribuição da forma e a cristalinidade de nanopartículas de óxidos metálicos ou nanoestruturas. Estas características podem ser alteradas por mudança nos parâmetros experimentais, incluindo temperatura, tempo, tipo de solvente, surfactante e precursor da reação.⁷ Para sínteses dos MOF's o método solvotérmico é o mais aplicados devido à necessidade de utilizar um solvente diferente da água para cristalização do material em temperaturas acima de 100°C. Entre os mais usados estão o N,N-dimetilformamida (DMF) e N,N-dietilformamida (DEF), pode ocorrer também a adição de um "co-solvente" como um álcool.⁵

O meio reacional, que é constituído de uma mistura do sal orgânico com precursor metálico dissolvidos no solvente, é aquecido (seja em uma placa ou no forno) em condições estáticas e em sistema fechado. Durante o processo, o sólido na presença do solvente, sofre modificações de estrutura e textura.^{3,6}

A formação de cristais de alta qualidade depende de vários fatores como a temperatura o tempo de reação, a concentração, a estequiometria entre os reagentes, a composição do solvente e pH da solução. No caso de estruturas porosas, os poros do cristal

são ocupados com as moléculas dos solventes que devem ser removidas. Isto é usualmente obtido submergindo o cristal em um solvente que não interaja ou interaja fracamente com este (clorofórmio, diclorometano, por exemplo) por um ou dois dias, seguido da remoção do solvente volátil dos poros do cristais com evaporação sob pressão reduzida. Alguns destes materiais são sensíveis à umidade do ar, por isso para a estocagem deles por um longo período, é recomendável o uso de uma câmara seca (glovebox).⁶

A desvantagem está no processo ser relativamente lento, com tempo de duração variando de horas as semanas. A fim de acelerar esse processo algumas técnicas novas têm sido testadas na síntese de MOFs. Como exemplo, a irradiação por microondas ou utilização de ultrassom.^{8; 9,10,11}

A síntese de MOFs através do método ionotérmico (líquidos iônicos como solventes) foi relatado por Parnham e Morris Stock et al. Estes utilizaram a chamada síntese de alto rendimento na cristalização de MOFs para encontrar uma rápida avaliação do efeito das condições da reação na síntese.¹² Houve alguns esforços para diminuir o tempo de reação e/ou temperatura na síntese de MOFs. Entre esses métodos, a irradiação por microondas foi uma das melhores escolhas por suas várias vantagens, dentre eles, a redução do tempo de reação de horas para minutos. No entanto, até agora, poucos resultados foram relatados (em relação uma conversão quantitativa) da síntese deste material sob irradiação de microondas (MO). Gharibeh et al. mostraram que tanto a nucleação e crescimento de cristais são acelerados na síntese por MO, contudo isto não reflete quantitativamente.^{13; 14}

A estrutura nanoestruturada MOF-5 foi relatada por Li et al. em 1999^{5; 6}, e compreende unidades de ZnO_4 conectadas com ânions de benzeno-1,4-dicarboxilatos (BDC) formando estruturas de forma cúbica ou romboédrica. Sua estrutura possibilita seu uso em reações de catálise, em estocagem de gases como CO_2 ^{13; 14; 15}, por exemplo. Devido à variedade de aplicações, o MOF-5 já é produzido em escala industrial e comercializado (pela BASF).¹⁶

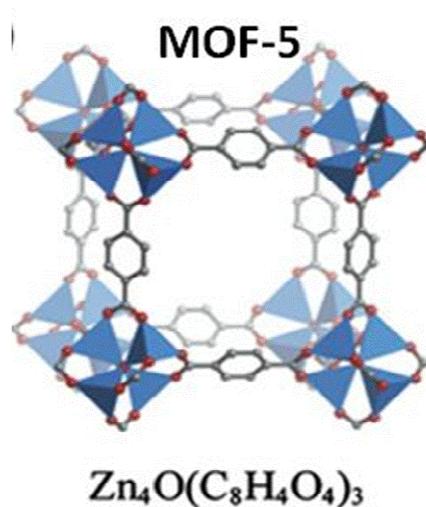


Figura 3. Representação do MOF-5

A síntese deste material é realizada, através de uma reação solvotérmica, tendo como precursor do íon metálico um sal de zinco (nitrato ou acetato), a parte orgânica, derivada do ácido 1,4 benzeno dicarboxílico (1,4 BDC) e usualmente como solvente DMF ou DEF. Tendo o melhor desempenho neste último como solvente. O sistema é mantido em agitação e aquecimento constante (120°C) durante 10 horas em atmosfera inerte (sob argônio).

O trabalho realizado por Lu, Harris et al. em 2010¹⁷, demonstra que o preparo do MOF-5, a partir de um método solvotérmico sobre irradiação de microondas, seguido de troca de solvente, obtém como produto final um composto estável mesmo à temperaturas elevadas (até 300°C). Este trabalho mostra também sua capacidade para armazenar CO₂ em temperaturas de 0°C, 30°C e 40°C (em temperaturas acima de 400°C ocorre sua decomposição).

O ácido 1,4-benzeno dicarboxílico que é o material de partida primordial para síntese do MOF-5, é mais conhecido (comercialmente) como ácido tereftálico. Dentre as suas aplicações, esta à síntese do polímero poli (tereftalato de etileno) (PET) que é utilizado em larga escala hoje em dia.

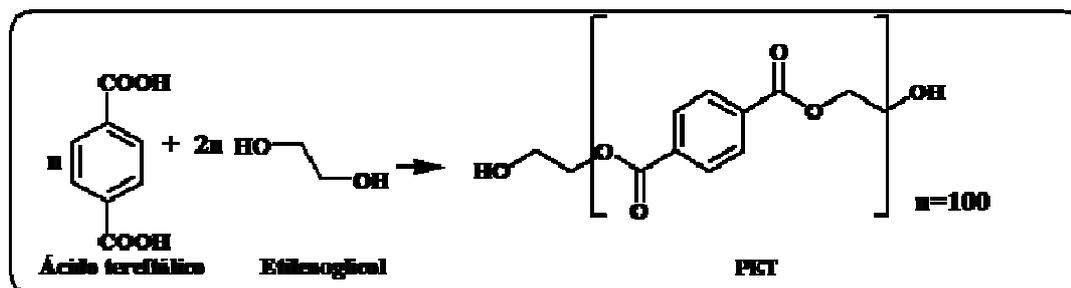


Figura 4. Equação química para obtenção do Poli(tereftalato de etileno)

O PET é um polímero, com alto peso molecular, desenvolvido na década de 40 pelos químicos ingleses Winfield e Dickson. Este polímero pode ser utilizado como fibra, garrafas, embalagens, etc.¹⁸

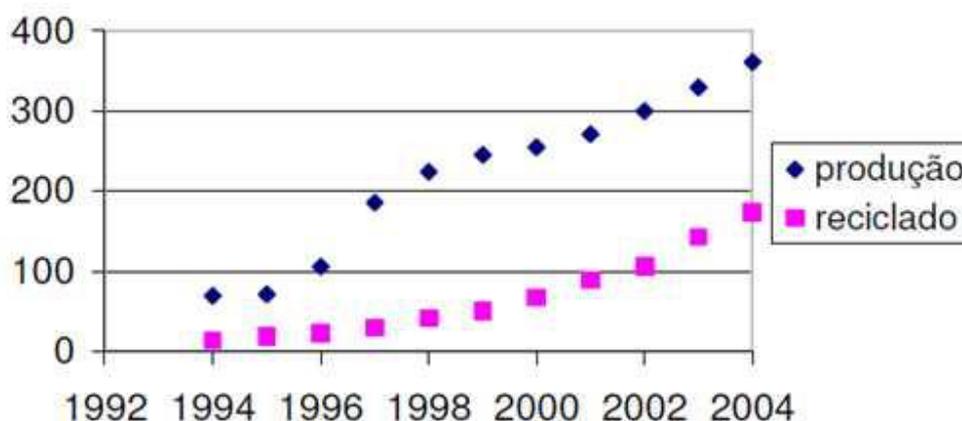


Figura 5. Produção X Reciclagem (Fonte: CEMPRE e RECIPET, 2005)

A figura acima mostra a produção e reciclagem de PET no Brasil. A quantidade reciclada teve um aumento de 48%, porém, houve também um crescimento na produção chegando a 360.000 toneladas, só em 2004 e em 2008 este número alcançou mais de 469.000 toneladas. Sabe-se que essa produção em massa gera grandes problemas ambientais, uma vez que este material leva cerca de 800 anos para ser degradado pela natureza.

Um dos piores problemas originados no descarte de materiais plásticos no Brasil é o espaço que ocupam nos aterros sanitários. Embora representem algo em torno de 10% do

peso total do lixo, ocupam até 20% de seu volume, contribuindo também para o aumento dos custos de coleta, transporte e descarte final dos resíduos urbanos. O desenvolvimento de novas tecnologias em que a fonte de matéria prima vem do lixo (conceito de mineração de lixo) é de alto interesse, especialmente em um século pautado principalmente sobre o conceito da sustentabilidade.¹⁹

2.Objetivo

O presente projeto final de curso tem como objetivo final a síntese do MOF-5 a partir de garrafas PET. Para isso, foi necessário:

- obter o ácido tereftálico e o sal tereftalato de sódio de uma fonte de matéria-prima que é descartada (lixo) no meio ambiente (garrafas PET), aplicando como metodologia a hidrólise total do PET;

- caracterização do ácido tereftálico e o tereftalato de sódio por IV e RNM de ^1H e ^{13}C ;

- sintetizar o composto híbrido nanoestruturado conhecido como MOF-5 a partir do ácido e do sal (obtidos hidrólise total da garrafa PET) utilizando-se do método solvotérmico (com aquecimento convencional e sob irradiação de microondas descrito anteriormente);

- caracterização do material obtido por: IV, TG, TG-massas, PDRX, MEV-EDS, medida de área específica (métodos BET e Langmuir).

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes comerciais utilizados.

Ácido Nítrico PA – Vetec; Hidróxido de Sódio (Pó) – Vetec; Ácido tereftálico– Aldrich;
Argônio – White Martins; Argônio premier X50S – Air Products; N,N-Dimetilformamida (DMF) PA – Vetec; – N,N-Dietilformamida (DEF) PA – Vetec; Dicloro Metano – Vetec; PET – garrafas descartáveis; Nitrato de Zinco Hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – Aldrich.

4. Métodos e instrumentação

4.1. Instrumentação

4.1.1. Difratometria de raios X de pó

A difração de raio-x de pó foi realizada no equipamento Ultima IV fabricado pela Rigaku, gerador de raios-x de alta frequência: 3kW; tubo de raios-x de Cu, foco normal: 2kW; goniômetro Universal Theta-Theta com raio de 185 mm; fendas fixas e filtro Kbeta de Ni. Foram obtidos os difratogramas do MOF-5 sintetizados com DMF e DEF tanto em aquecimento convencional quanto em microondas. A coleta dos dados e refinamento dos difratogramas foi realizada com o auxílio do programa X'Pert High Score Plus versão 2.0.(2004).

4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro NICOLET MAGNA FTIR-760, na região de 4000 a 400 cm^{-1} no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ. As amostras (do ácido tereftálico, tereftalato de sódio, dos vários MOF-5 preparados de diferentes condições) foram analisadas em pastilha de KBr. As bandas simples foram assinaladas com s e bandas duplas com d.

4.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em um equipamento BRUKER AC-200, sendo empregadas frequências de 200MHz para a análise de hidrogênio e 75MHz para análise de carbono-13. As amostras foram preparadas por dissolução de em DMSO-d6 com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos foram descritos em unidades adimensionais (δ) representando parte por milhão da frequência aplicada, sendo as

áreas relativas aos picos de absorção obtidos por integração numérica de área. As multiplicidades referentes a cada absorção são expressas da seguinte forma: singlete (s), duplete (d).

4.1.4. Análise termogravimétrica

A análise térmica do ácido tereftálico, tereftalato de sódio e MOF-5 (sintetizado em diferentes condições) foram feita em um equipamento Shimadzu – DTG60 Simultaneos DTA-TG Apparatus. As amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura de 25°C até 600 °C, crescendo a uma taxa de 10°C/min, estando atmosfera sob argônio a um fluxo de 50 mL/min.

4.1.5. Análise termogravimétrica com espectrometria de massas

A análise térmica do MOF-5 foi feita em um equipamento STA 449 F1 Jupiter® acoplado a um espectrômetro de massas QMS 403c Aëolos . As amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura de 25°C até 600 °C, crescendo a uma taxa de 10°C /min, estando em atmosfera de He a um fluxo de 50 mL/min.

4.1.6. Microscopia eletrônica de varredura com EDS

Foram utilizados dois equipamentos para análise dos cristais obtidos da síntese do MOF-5 em aquecimento convencional e em MO. Um dele é da FEI Company e o Modelo é o Quanta 200. Já o outro é um MEV pertence a Hitachi TM-3000 com o analisador EDS da Bruker, ambos com intensidade do feixe de 20Kv. Todas as amostras foram preparadas com metalização (utilizando ouro). Foram retiradas imagens e análises dos cristais.

4.1.7. Isotermas de adsorção-dessorção e medida de área específica pelo método BET e Langmuir.

O Micromeritics ASAP 2010 foi equipamento utilizado para caracterização textural por adsorção e desorção de nitrogênio do material obtido, sendo a faixa coberta da razão p/p_0 de 0,01 a 0,99 com 33 pontos. Para medida de área específica foram adotados os métodos BET e Langmuir, ambos com 8 pontos na faixa da razão p/p_0 0,05-0,3.

4.2. Obtenção do ácido tereftálico e do tereftalato de sódio a partir do polímero poli(tereftalato de etileno)

4.2.1 – Obtenção do poli(tereftalato de etileno) em pó

O pó de Garrafas PET (incolores) foi obtido da trituração de pedaços da mesma em um moinho de facas até pedaços de 3 cm de comprimento, seguido da utilização de moinho de bolas para processamento final.

4.2.2. Hidrólise ácida do poli(tereftalato de etileno) – garrafa PET incolor

O processo para obtenção do ácido tereftálico a partir do PET é conhecido pela literatura²⁷. Trata-se de uma hidrólise total (ácida ou básica). Na hidrólise ácida obtém ácido tereftálico de imediato que foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

Em balão de 25 ml adicionou-se 1g de PET em pó e 20 ml de solução de ácido nítrico 8 molar. O sistema foi submetido a um aquecimento convencional em refluxo durante 48 horas. O precipitado (branco) obtido foi isolado por filtração à vácuo, sendo lavado com água e recristalizado em DMF. Este foi reservado em um dessecador durante 24 horas para secagem.

4.2.3. Hidrólise básica do poli(tereftalato de etileno) – garrafa PET incolor

O processo para obtenção do sal tereftalato de sódio é via hidrólise básica, já o ácido tereftálico pode ser obtido a partir do sal. Este é transformado em ácido após acidificação do meio.

Em um balão de 25 ml adicionou-se 1g de PET em pó e 20 ml de solução de NaOH (8molar). O sistema foi submetido a aquecimento convencional sob refluxo durante 24 horas. O material obtido (sal) foi isolado por filtração, lavado com água e recristalizado em DMF e armazenado em dessecador.

A obtenção do ácido a partir do sal se dá com acidificação do meio reacional (após hidrólise básica) com solução aquosa de HCl (33%). O sólido branco obtido (ácido tereftálico) foi isolado por filtração a vácuo, sendo lavado com água e recristalizado em DMF. Este foi deixado em dessecador durante 24 horas.

4.3. Síntese do produto1

4.3.1. Síntese do produto1.1 no tubo selado, usando aquecimento convencional

4.3.1.1. Síntese do produto1.1a utilizando como solvente N,N-dimetilformamida (DMF)

Em um tubo selado com capacidade de 250 ml foi adicionada uma solução contendo de ácido tereftálico (0,3381g, 2,03mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,8262g, 6,14mmol) e DMF (50,0ml). A solução foi mantida em agitação constante e em aquecimento controlado (120°C) em atmosfera inerte durante 10 horas. O produto (precipitado branco) foi filtrado e lavado com DMF (100 ml) O sólido foi deixado imerso em DMF (100 ml) por 8 horas antes de ser isolado (por filtração a vácuo) e lavado com CH_2Cl_2 seco (100 ml). Este foi seco na estufa a 120°C

durante 24 h e em seguida na bomba de alto vácuo (10^{-2} torr) durante 6 horas. O material foi o reservado em dessecador.

4.3.1.2. Síntese do produto 1.1b utilizando como solvente N,N-dietilformamida (DEF)

Em um tubo selado foram adicionados uma solução contendo de ácido tereftálico (0,3392g, 2,04mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,8131g, 6,09mmol) e 50 ml de DEF. A solução foi mantida sob agitação constante e em aquecimento controlado (80°C) em atmosfera inerte durante 12 horas. Após esse período a agitação e aquecimento foram interrompidos, sendo o meio reacional mantido em repouso por 12 horas até o aparecimento do sólido (branco) que foi filtrado e lavado com DMF (100 ml). O sólido foi deixado imerso em DMF (100,0ml) por 8 horas antes de ser isolado (por filtração a vácuo), lavado com CH_2Cl_2 seco. O sólido foi seco em estufa a 120°C durante 24 horas e em seguida na bomba de alto vácuo durante 6 horas. O material foi reservado em dessecador.

4.3.2. Síntese do Produto 1.2 no reator em batelada selado, usando aquecimento convencional

4.3.2.1. Síntese do Produto 1.2a utilizando como solvente N,N-dimetilformamida

Em um reator em batelada foi adicionada uma solução contendo (1,8047g, 11,4mmol) de ácido tereftálico, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9,90g, 33,3mmol) e 150ml de DMF. O sistema foi selado e a solução foi mantida em agitação constante e em aquecimento controlado (120°C) em atmosfera inerte durante 10 horas. O produto (precipitado branco) foi filtrado e lavado com DMF (300,0ml). O sólido foi deixado imerso em DMF (100,0ml) por 8 horas antes de ser isolado (por filtração a vácuo) e lavado com CH_2Cl_2 . O sólido foi seco em estufa durante 24

horas e em seguida na bomba de auto vácuo durante 6 horas. Este foi reservado em dessecador.

4.3.2.2. Síntese do Produto1.2b utilizando como solvente N,N-dietilformamida

Em um recipiente foram adicionados uma solução contendo (1,80g, 11,0mmol) de ácido tereftálico, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (9,90g, 33,0mmol) e 150,0ml de DEF. A solução foi mantida sob agitação constante e em aquecimento controlado (80°C) em atmosfera inerte durante 12 horas. O produto (precipitado branco) foi obtido depois de interrompido o aquecimento e a agitação. O meio reacional foi mantido em repouso por 12 horas até o aparecimento do sólido (branco) que foi filtrado e lavado com DMF (300 ml). O sólido foi deixado imerso em DMF por 8 horas antes de ser isolado (por filtração a vácuo) e lavado com CH_2Cl_2 seco (100 ml). Este foi seco na estufa a 120°C durante 24 h e em seguida na bomba de auto vácuo durante 6 horas. O material foi o reservado em dessecador.

4.4. Síntese do Produto1.3 usando aquecimento sob irradiação no microondas

4.4.1. Síntese do Produto1.3a e do Produto1.3b utilizando como solvente N,N-dimetilformamida ou N,N-dietilformamida.

Em tubo de microondas (com capacidade de 10 ml) foram adicionado 4ml de solução contendo 2 mmol de ácido tereftálico ou do sal do ácido, 6 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 50ml de DMF. O sistema foi mantido em agitação constante em atmosfera inerte com aquecimento (controlado) a 150°C durante 20 minutos. O precipitado obtido foi isolado (filtrado a vácuo) e imerso em DMF por 8 horas. Este foi filtrado, lavado com diclorometano, seco em estufa 24horas e no alto vácuo por 6 horas. O produto foi armazenado no dessecador.

5. Resultados e discussões

5.1. Obtenção do ácido tereftálico e do sal tereftalato de sódio e sua caracterização

O método para obtenção do ácido tereftálico ou do tereftalato de sódio se torna mais eficiente com o processamento do PET, ou seja, estando em pó, aumenta a sua superfície de contato, tornando a reação de hidrólise mais eficiente. Por isso, se torna necessário o uso dos moinhos de facas e de bolas para obtenção do pó de PET (material de partida). A figura 6 demonstra o esquema geral deste processo. O sistema para ambas as hidrólises é o mesmo, o meio reacional é mantido em refluxo durante 24 horas para básica e 48 horas para ácida.



Figura 6. Obtenção do ácido tereftálico

O ácido tereftálico e o sal tereftalato de sódio foram obtidos a partir da metodologia descrita anteriormente. A massa obtida (para 1g de PET em pó) foi de 0,75g que corresponde 87% de rendimento para o ácido e 0,80g do sal que corresponde 92% de rendimento.

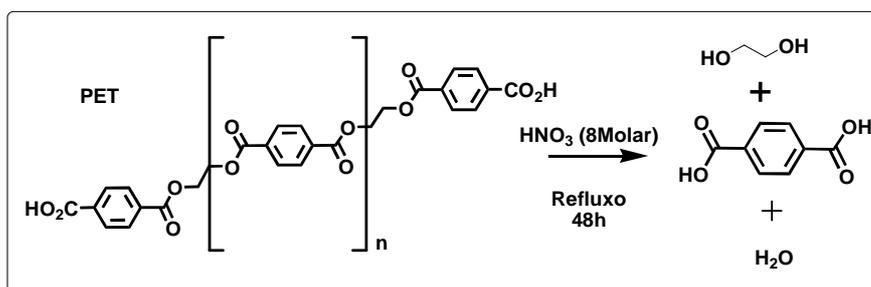


Figura 7. Hidrólise ácida do PET para obtenção do ácido tereftálico

As figuras 7 e 8 mostram o esquema de obtenção do ácido tereftálico e o tereftalato de sódio via o processo de hidrólise ácida e básica.

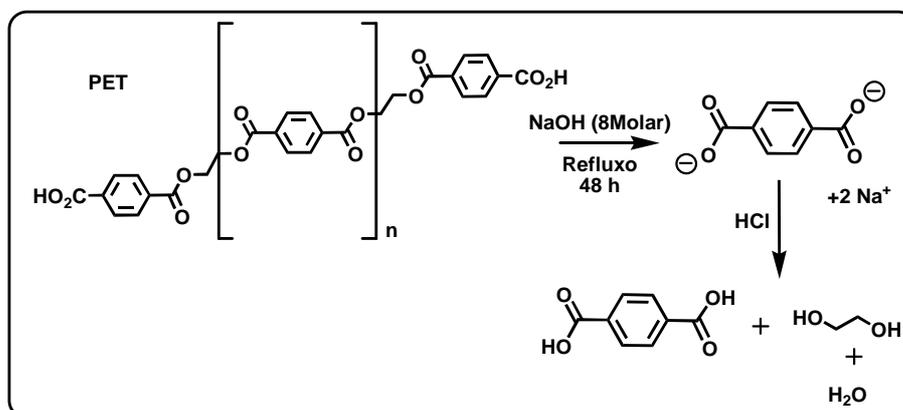


Figura 8. Hidrólise básica da PET para obtenção do ácido tereftálico

Estes foram caracterizados apenas por análises Espectroscópicas na região do Infravermelho e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono 13 (RMN C¹³). A figura 9 mostra a comparação entre os espectros de IV retirados do ácido tereftálico comercial (padrão), ácido tereftálico obtido da hidrólise ácida do PET e o sal tereftalato de sódio obtido da hidrólise básica do PET.

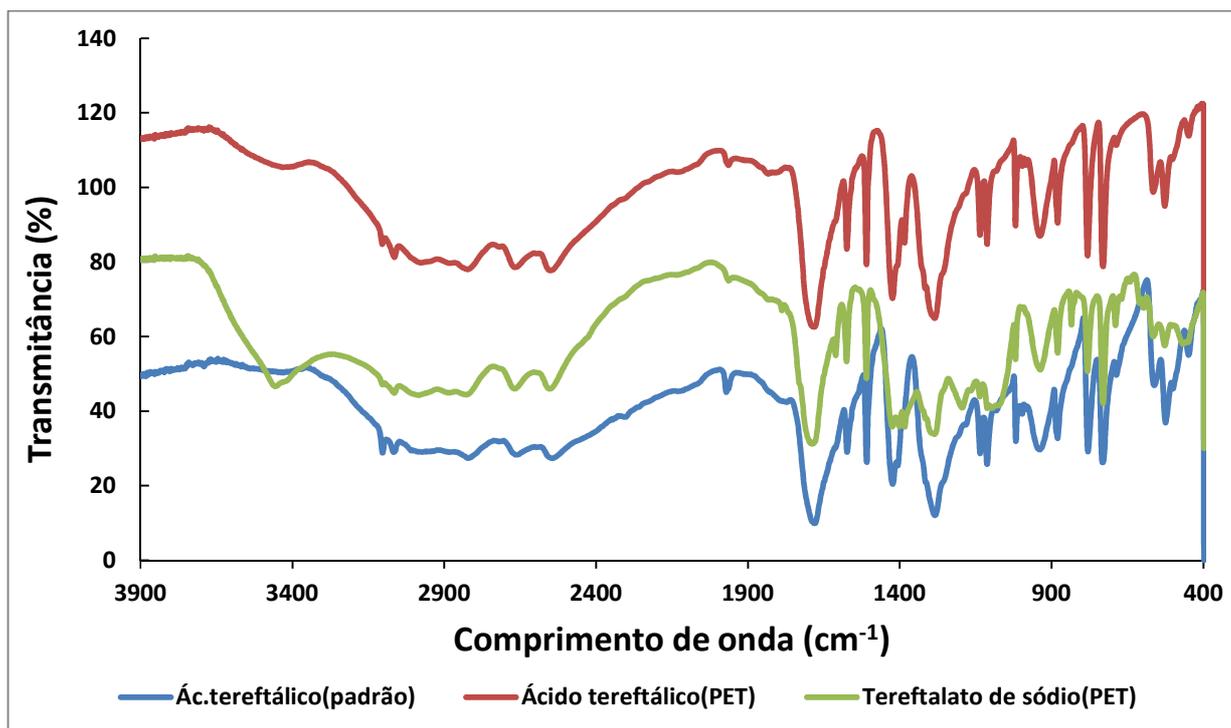
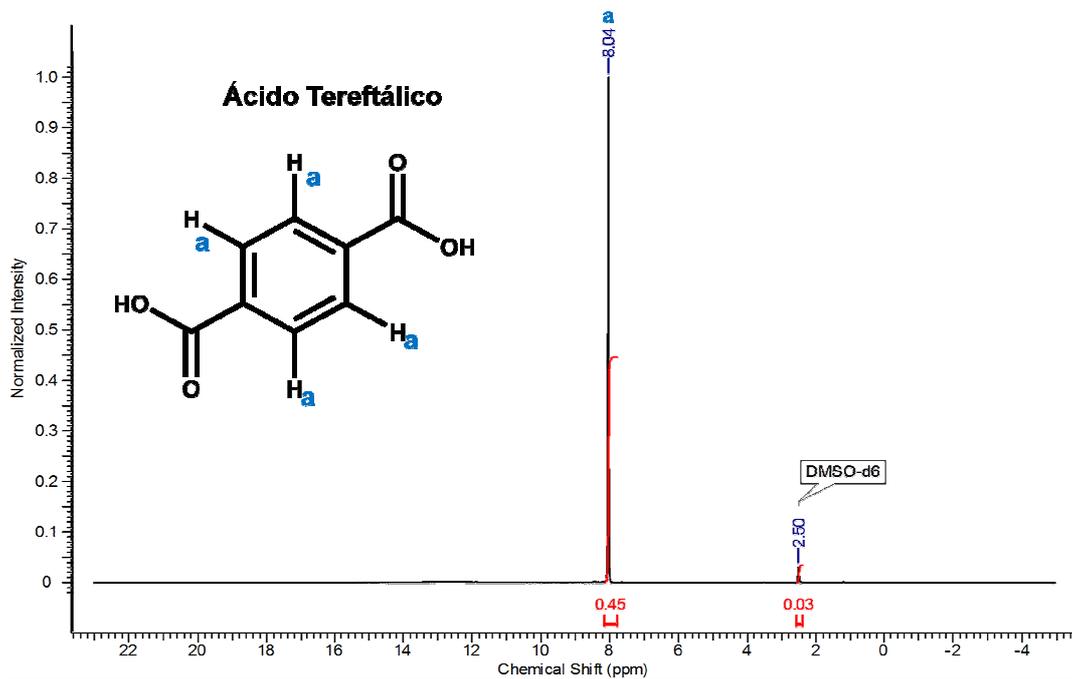
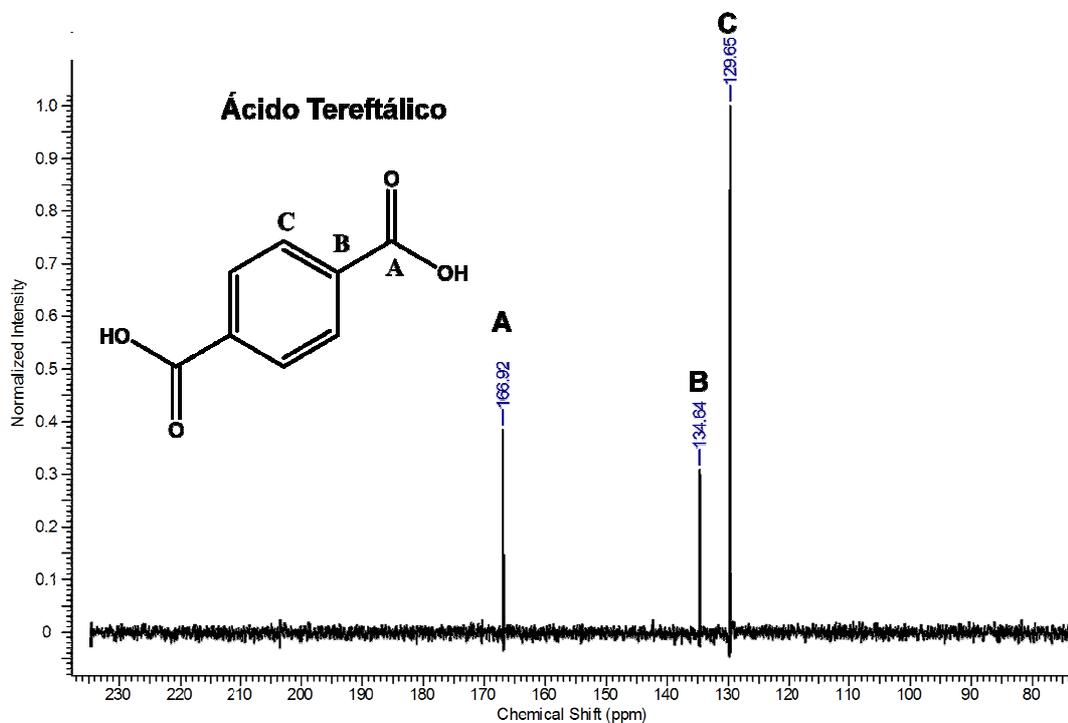


Figura 9. Espectros na região distante do IV para o ácido tereftálico (padrão e pet) e o tereftalato de sódio em pastilha de KBr

Com base nos espectros de infravermelho (Figura 9), a tabela 1 (Anexo 1) mostra as principais bandas que correspondem aos grupamentos principais tanto do ácido tereftálico quanto do sal tereftalato de sódio. Observou-se que ambos possuem bandas características dos estiramentos C=O (carbonila), C-O, C=C (estiramento de anel), porém as frequências do tereftalato de sódio apresentam valores menores devido sua natureza zwitteriônica.

As figuras 10 e 11 mostram os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C do ácido tereftálico obtido da hidrólise ácida.

Figura 10. Espectro de RMN ^1H do ácido tereftálico (200 MHz)Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C do ácido tereftálico (200 MHz)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C do sal tereftalato de sódio obtido da hidrólise básica estão nos Anexos 2 e 3, já as tabelas do deslocamento químico do ácido e do sal se encontram nos anexos Anexos 4 e 5.

A tabela 2 (Anexo 4) mostra os valores que corresponde ao deslocamento químico do espectro de RMN de ^1H do ácido tereftálico e do tereftalato de sódio. Sabe-se que os hidrogênios ligados ao anel encontram-se em uma região própria (6,5-8,0 ppm). Como estas moléculas apresentam a mesma simetria, todos os hidrogênios ligados ao anel têm o mesmo ambiente químico, por isso, possuem o mesmo deslocamento químico (8,0 ppm).

Os espectros de RNM de ^{13}C do ácido e do sal apresentaram, por serem anéis benzênicos dissubstituídos e por terem um plano de simetria, um pico na área de carbono aromático desacoplado por prótons. Este pico corresponde os carbonos nas posições orto que tem o deslocamento em $\delta = 129.65$ para o ácido e 129.89 para o sal. O pico de intensidade mais fraca corresponde ao carbono ipso orientado (sem prótons ligados) possuindo $\delta=134.65$ para ácido e $\delta=134.89$ para sal. Já o pico que possui $\delta=166.92$ (ácido) e 167.10 (sal) pertence a carbonila (Anexo 5).

5.2. Síntese e caracterização do produto 1

O produto foi sintetizado a partir do ácido tereftálico ou do sal tereftalato de sódio (obtido da hidrólise do PET). O método solvotérmico descrito pela literatura⁵ foi adaptado para diferentes sistemas (balão acoplado ao condensado de refluxo, tubo selado e reator selado do tipo batelada e em microondas). O aquecimento (controlado) foi tanto convencional quanto utilizando microondas. Em todos os sistemas a atmosfera era inerte (argônio).



Figura 12. Tubos selados



Figura 13. Reator tipo Batch

Aparelhagens utilizadas na síntese do MOF-5 por aquecimento convencional.

Foram escolhidos dois solventes para síntese do material, N,N-dimetilformamida (DMF) e N,N-dietilformamida (DEF). Como já foi descrito pela literatura^{6; 20; 21}, além de serem solventes polares, o ácido tereftálico e o seu sal sódico apresentam alto grau de solubilidade nestes solventes, o que proporciona a formação do produto pelo método aplicado (solvotérmico). Antes de sua utilização, ambos os solventes foram destilados e desgasificados (por ultrassom) para evitar qualquer impureza ou gás dissolvido na molécula que pudesse interferir na síntese.

A temperatura do sistema foi mantida controlada durante todo processo, assim como pressão interna do sistema, chegando alcançar 40 psi após sua estabilização.

A síntese com DMF teve o tempo de reacional de 10 horas havendo formação de um sólido durante o processo. Diferente da primeira, a síntese com DEF teve duração de 12 horas e não houve formação do sólido durante o processo. Este somente foi obtido após o aquecimento do sistema ser interrompido e permanecendo em repouso durante 12 horas. Ambos os sólidos foram isolados e mantidos imersos em DMF (para crescimento e melhor organização dos cristais formados) durante 8 horas após isto, este são lavados com diclorometano, para toda remoção do solvente, e secos em alto vácuo, para remoção do diclorometano. O rendimento obtido da síntese foi de 60% usando como solvente DMF e de 53% com DEF. Um dos fatores que pode explicar essa diferença, seria o método empregado, como já foi descrito antes, em DMF, após 10 horas de reação, ocorre à precipitação do

material. Já em DEF a reação tem um tempo de duração de 12 horas, sem haver precipitação do material que é obtido após o meio reacional ser mantido em repouso por 12 horas.

O produto é mantido isolado em dessecador em atmosfera inerte para evitar contato com atmosfera. Este tipo de tratamento é necessário, já que material é altamente poroso, o contato com ar pode resultar no preenchimento dos poros por gases e até mesmo por água o que pode modificar ou destruir a estrutura do cristal.

Além do aquecimento convencional também foi sintetizado o material com aquecimento com irradiação de microondas. Diferente do primeiro (aquecimento convencional), este método teve como tempo de reação alguns minutos (20 minutos) até o aparecimento do sólido tanto em DMF quanto em DEF. Este procedimento mostrou-se mais eficaz (em relação ao tempo de reação) que o anterior, contudo a quantidade de produto produzida é menor, 36% de rendimento obtido para síntese com DMF e de 39% para DEF. Diferente do aquecimento convencional, a reação no microondas possui uma taxa de crescimento temperatura versus tempo (no meio reacional) muito mais elevada (Anexo 6), sendo este uma possível justificativa para o baixo rendimento, contudo não pode-se afirmar uma vez que não foi medido a taxa de crescimento da temperatura versus tempo do aquecimento convencional.



Figura 14. Microondas- Monowave 300 Antor Paar



Figura 15. MOF-5 obtido da reação

Em todos os sistemas descritos anteriormente o produto final foi obtido, porém, somente no tubo selado e no reator tipo batelada foi possível obter uma melhor quantidade de produto formado, embora a reação em MO haja também bom controle da temperatura e pressão interna.

O produto1, obtido da metodologia descrita anteriormente, foi caracterizado por análises de Espectroscopia de Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Análise Termogravimétrica com Espectrometria de Massas, Difratomia de Raio X de Pó, Medida de Área de Superfície, Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS.

5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho foi realizada com objetivo de verificar se o composto sintetizado corresponde ao MOF-5 a partir da análise das principais bandas (Anexos 7 e 8). Foram comparados os espectros de IV obtidos do ácido tereftálico (da garrafa PET) com produto1 sintetizados com diferentes solventes (DMF e DEF) e em aquecimento convencional e microondas.

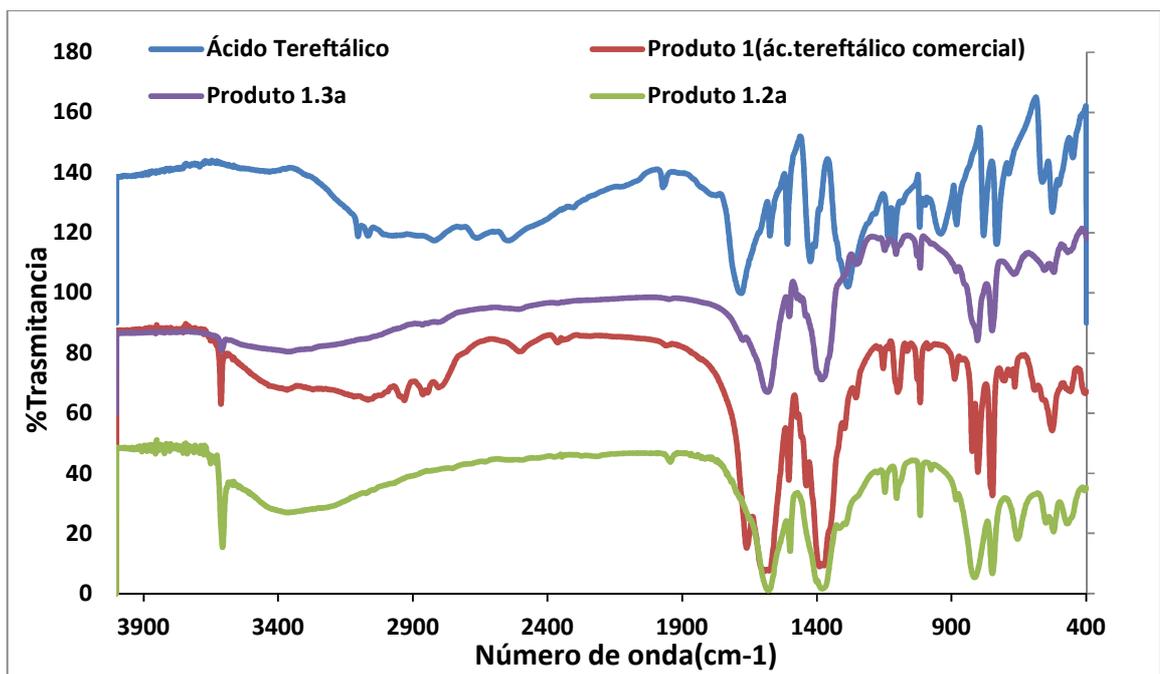


Figura 16. Espectro de IV-TF do ácido tereftálico e Produto 1 sintetizado em DMF em aquecimento convencional e no microondas

Ao comparar os espectros de IV do ácido tereftálico com o do Produto1 obtidos de diferentes métodos: Produto1(ác. tereftálico comercial) – sintetizado a partir do ácido tereftálico

comercial; Produto1.2a - sintetizados a partir do ácido tereftálico obtido da hidrólise do PET sendo um com aquecimento convencional e do Produto1.3a – sintetizado em microondas a partir do ácido tereftálico obtido da hidrólise da PET verificou-se semelhanças entre os espectros. Através da tabela 4 (Anexo 7) observa-se que tanto ácido quanto MOF-5 apresentam (em geral) os mesmos tipos de estiramentos e vibrações. Entretanto no caso do MOF's estas bandas estão em uma região menor. Por exemplo, a presença de um pico forte em $1570-1580\text{cm}^{-1}$ indica o estiramento $\text{C}=\text{O}$ do ânion carboxilato (presente no material) que é menor que o valor observado em ácidos carboxílicos ($1760-1690\text{cm}^{-1}$). Isto ocorre devido a sua coordenação com o íon metálico.

Diferente do espectro de IV do ácido tereftálico, o do material sintetizado apresenta uma banda fina e forte em 3606cm^{-1} . Esta indica a presença OH livre, ou seja, quando este não faz ligação de hidrogênio e não coordena com nada. Este tipo de banda é característica no espectro de IV do MOF-5¹⁵, ela término da estrutura do material. Já a banda (acima de 3000cm^{-1}) larga representa água contida no material.

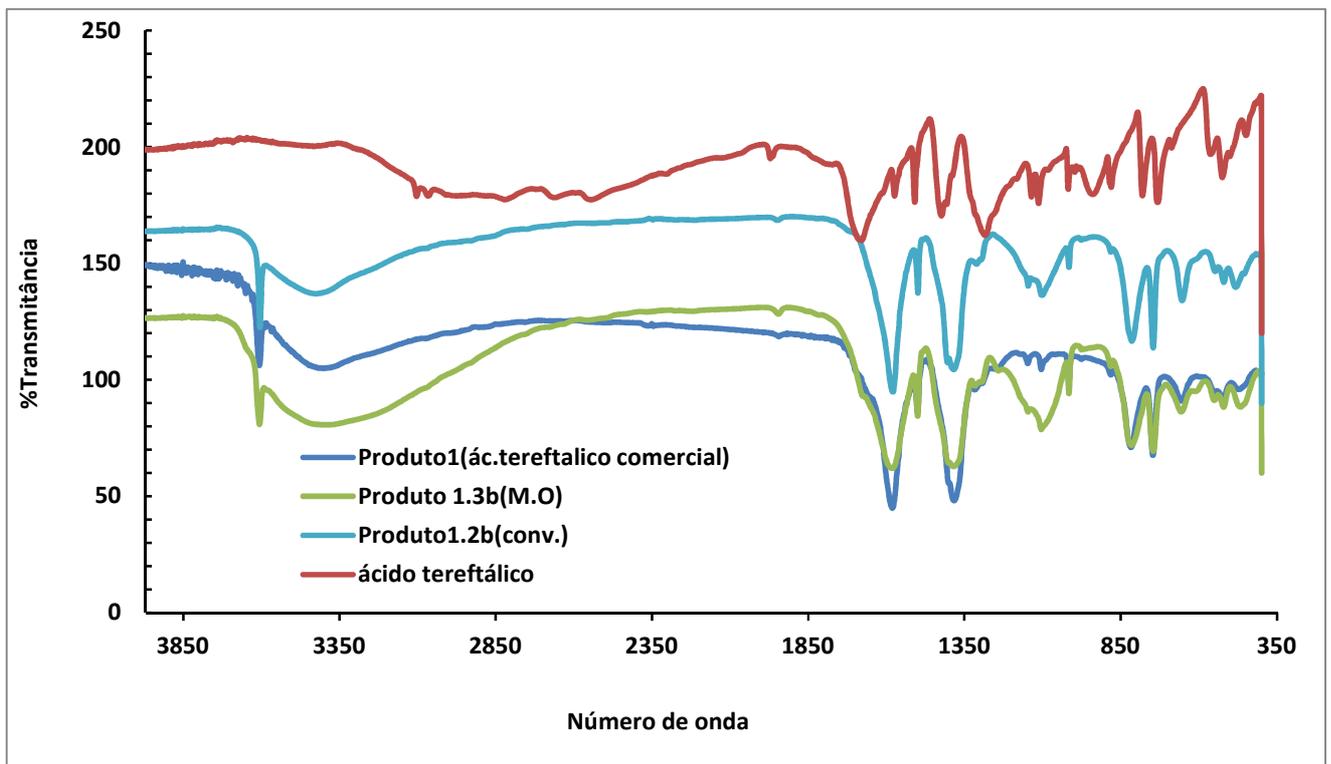


Figura 17. Espectro de IV-TF do ácido tereftálico e Produto 1 sintetizado em DEF em aquecimento convencional e microondas

O mesmo padrão é observado na síntese do Produto1.2b utilizando como solvente DEF (Anexo 8). Na figura acima mostra comparação entre os espectros do MOF-5 (sintetizados a partir do sal tereftalato de sódio) com ácido tereftálico.

5.2.2 – Análise Termogravimétrica

A Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A análise termogravimétrica é uma das principais técnicas termo analíticas, na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.⁷

A investigação térmica deste material é necessária já que muitas aplicações dependem de sua estabilidade térmica. Comparando as curvas de decaimento do Produto1 com a do material de partida observou-se diferenças entre as substâncias. A curva em azul, que corresponde ao ácido tereftálico apresentou uma considerável perda de massa (75%) a partir de 300°C. Contudo, a análise mostrou estabilidade do sólido (Produto1) em temperaturas mais elevadas, sendo a mais significativa perda de massa na faixa acima de 400 °C, o que vai de acordo com a literatura.¹⁵

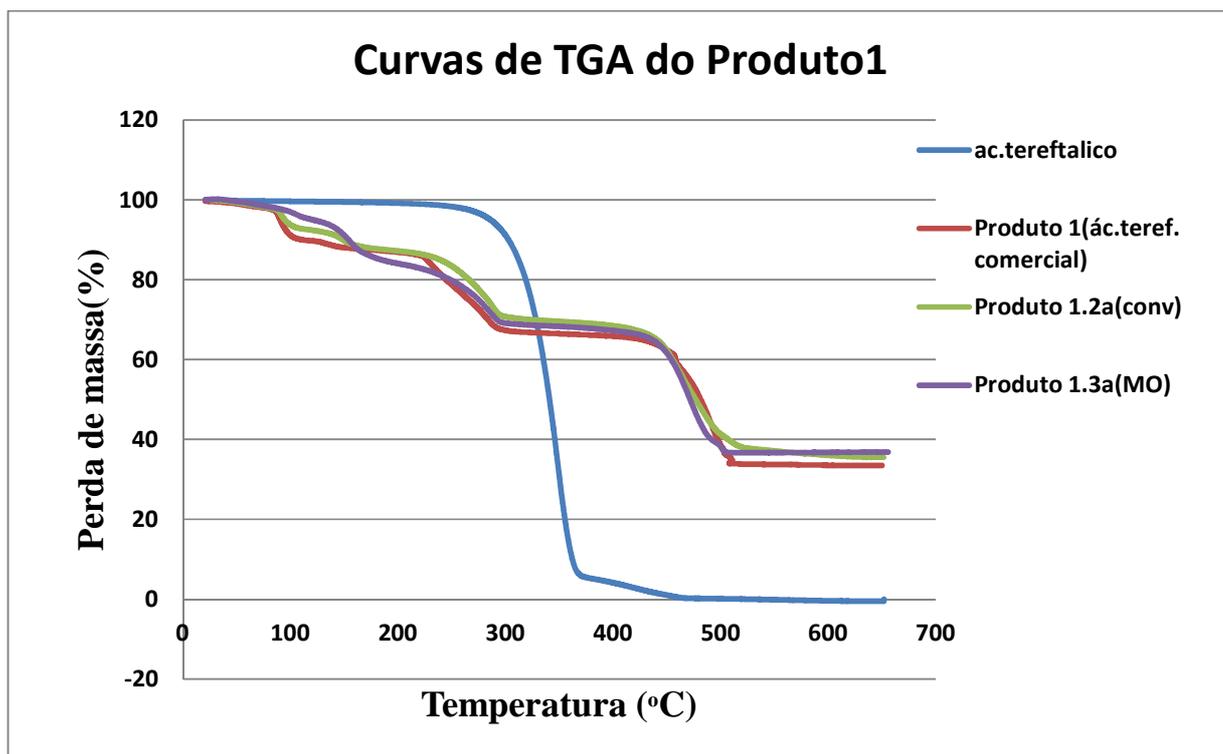


Figura 18. Curvas de TGA do Produto 1 (DMF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 5 °C/min

O mesmo tipo de análise foi realizado para produto1 sintetizado, a partir do tereftalato de sódio em DEF, tanto em aquecimento convencional quanto em microondas (Anexo 10).

Comparando as Curvas de TGA do Produto1 utilizando como solventes DMF e DEF observou-se o mesmo tipo de decaimento, demonstrando o mesmo tipo de comportamento do material. Como mostra a figura abaixo.

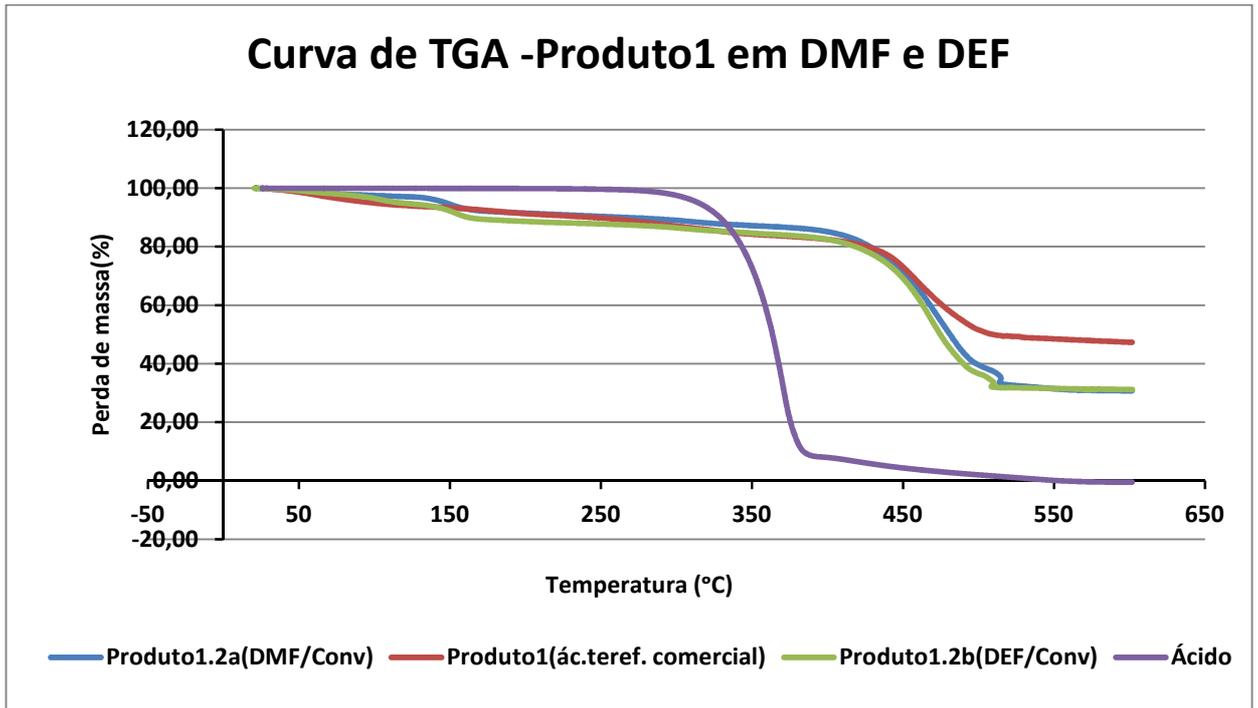


Figura 19. Curvas de TGA do Produto 1 (DMF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 10 °C/min

Uma análise mais detalhada deste decaimento foi estudada. Da mesma amostra foi realizada uma série de aquecimentos a diferentes temperaturas a fim de determinar em que faixa a amostra se decompõe. Observou-se, pelos espectros de IV tirados de cada amostra após a análise, que em temperaturas acima de 400 °C o material começa a se decompor e acima 500 °C de decompõe por completo.

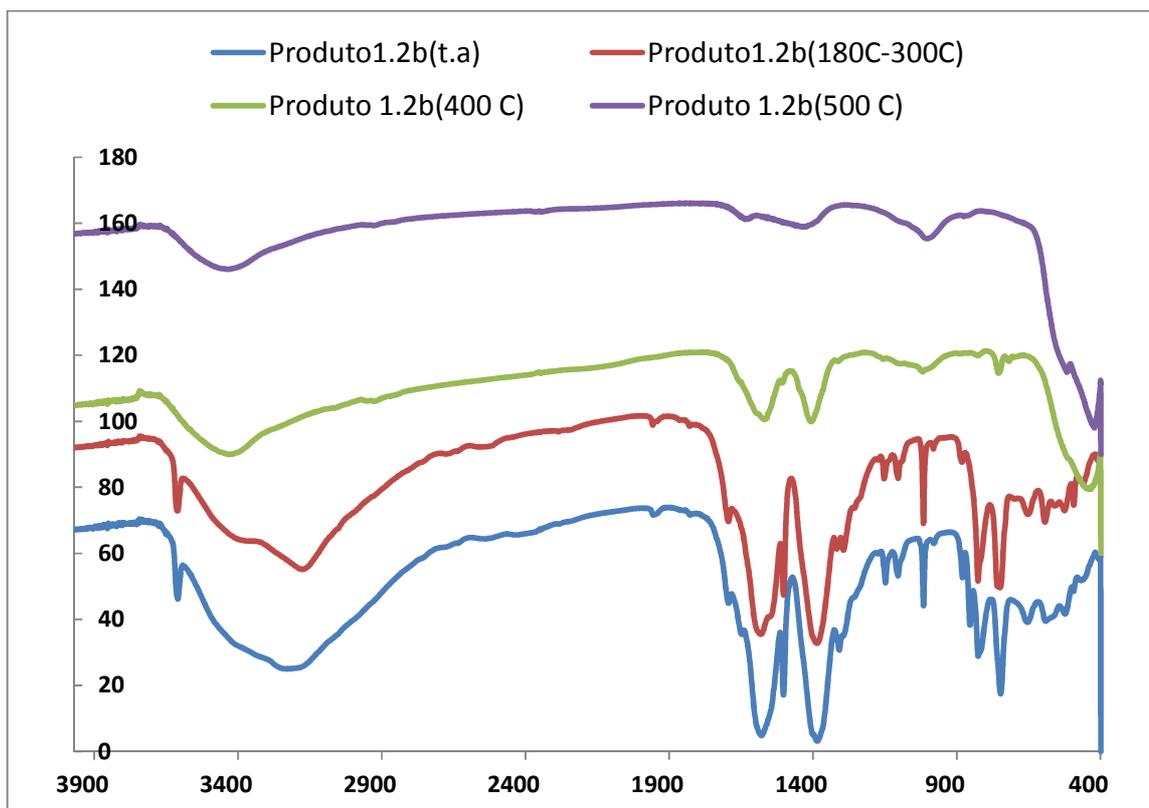


Figura 20. Espectro de IV-TF do Produto1.2b sintetizado em DEF submetido em diferentes temperaturas

5.2.3 – Análise Termogravimétrica com espectrometria de massas

A análise termogravimétrica, como já foi mencionada antes, foi utilizada para analisar a resistência do material sintetizado em elevadas temperaturas, além disso, os compostos que se formaram durante o processo foram analisados através do espectrômetro de massas acoplado na unidade, logo, através do TG-massas realizou-se uma análise dos componentes obtidos da decomposição do material (Produto1) a partir da razão m/z .

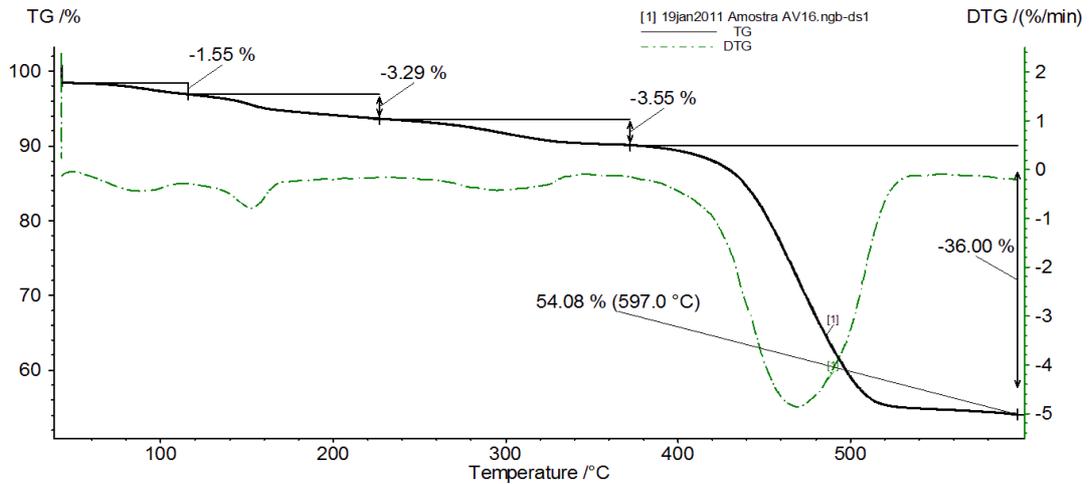


Figura 21. Curva de TG e DTG do Produto 1.2a em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento de 10 °C/min

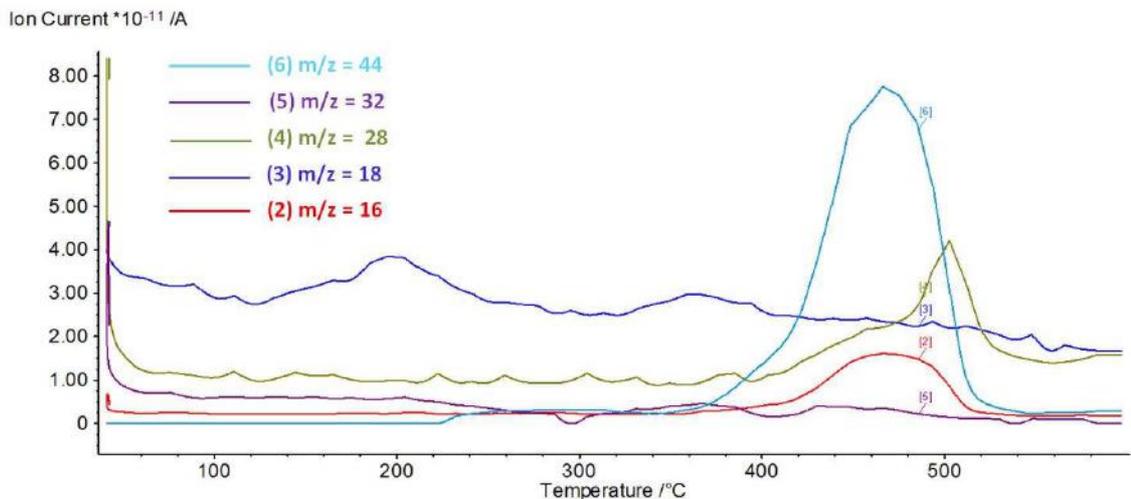


Figura 22. Espectro de Massa do Produto 1.2a obtido da análise térmica

A figura acima mostra o resultado do espectro de massas obtido. Em torno de 200 °C a perda significativa de material indica $m/z = 18$ que corresponde à perda de água contida no composto. Já os picos que corresponde $m/z = 32$ e 44 são de O_2 e CO_2 respectivamente. Este último apresenta maior intensidade está relacionado com a decomposição total do material que como visto anteriormente pela análise no TGA ocorre em temperaturas acima dos 400 °C.

O pico com $m/z = 28$ corresponde a CO , que pode ter como origem o MOF-5 ou o DMF (que pode estar presente nos poros).

5.2.4 – Difração de raio-X de pó

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento.

A difração de raios-x de pó foi empregada com objetivo de verificar se o material obtido a partir da garrafa PET (Produto1) é cristalino e possui a mesma estrutura do que é descrito na literatura.^{21; 22} As figuras abaixo (23 e 24) comparam os difratogramas do material de partida (ácido tereftálico) com o MOF-5 sintetizado em DMF.

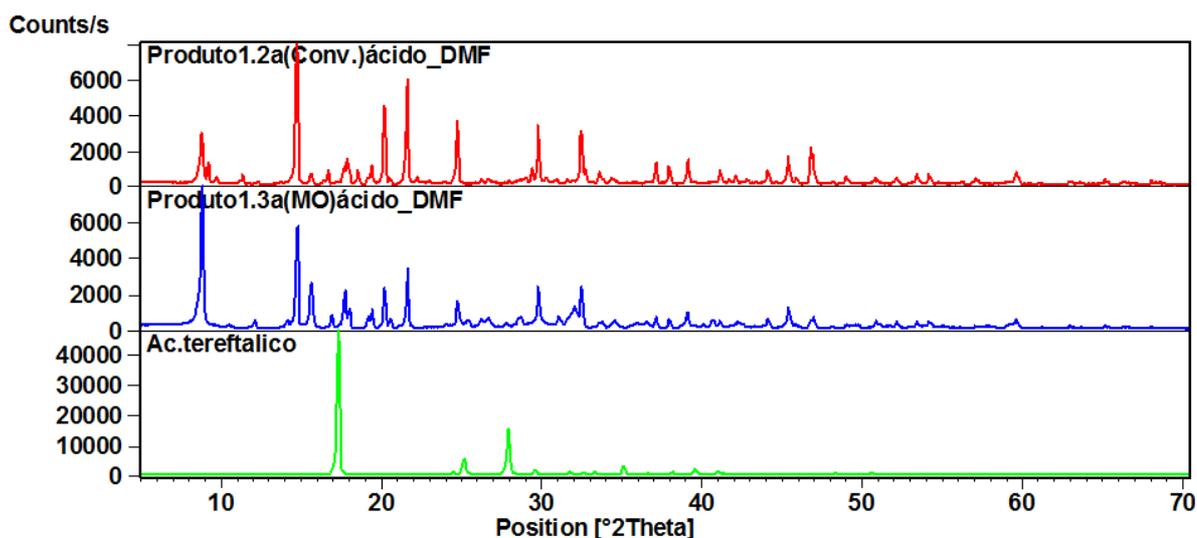


Figura 23 DRX de pó (2D) - ácido tereftálico (em verde), Produto 1.2a sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.2b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DMF (solvente) e ácido tereftálico (PET).

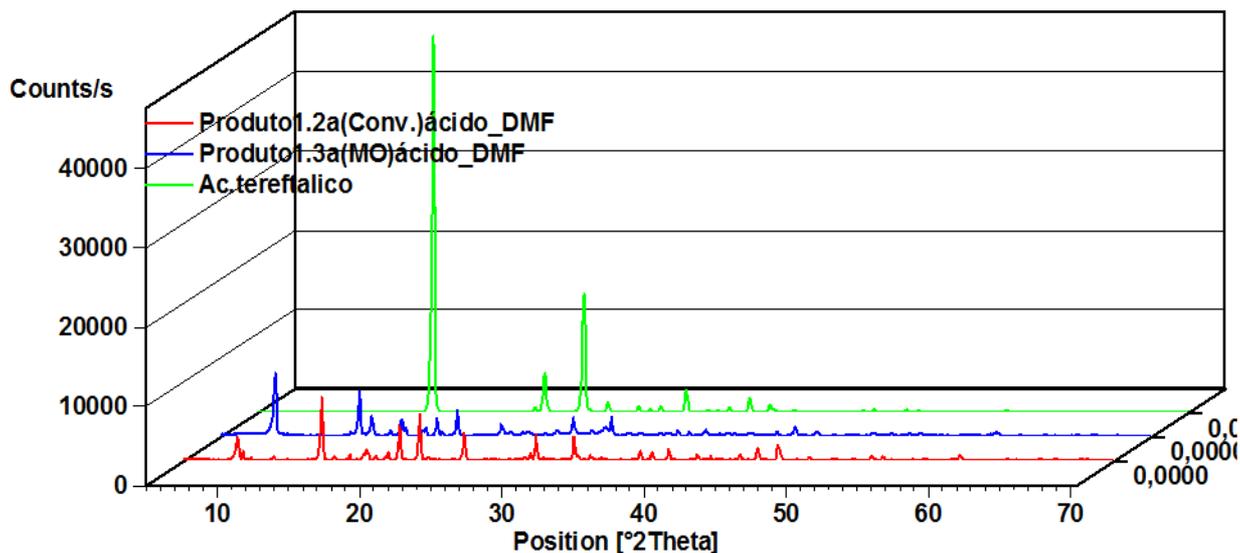


Figura 24. DRX de pó (3D) - ácido tereftálico (em verde), Produto 1.2a sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.2b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DMF (solvente) e ácido tereftálico (PET).

Os difratogramas obtidos do Produto1 sintetizado por aquecimento convencional e por MO apresentam semelhança entre si, sendo diferentes do ácido tereftálico. Os picos mais intensos do DRX do MOF-5 possuem valores de 2θ que correspondem aos descritos na literatura²³. Já os demais picos sugerem que as amostras analisadas são de uma mistura do MOF-5 com outra substância (solvente, por exemplo) ou a ocorrência de interpenetração²⁰ dos poros, ou seja, quando há crescimento do mesmo tipo de estrutura organizada dentro do poro. Este tipo de fenômeno é descrito para este tipo de material que apresenta uma grande cavidade.

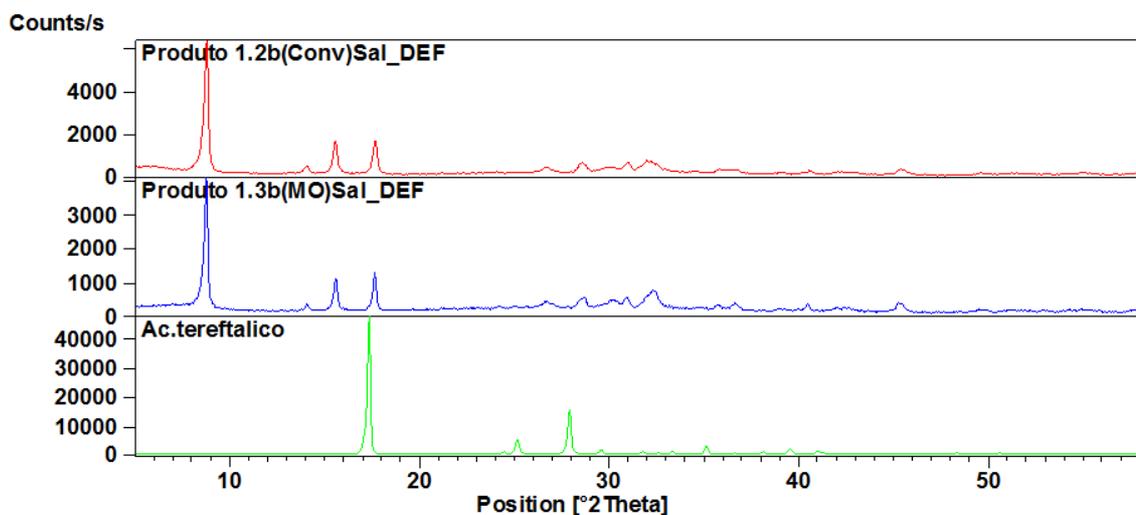


Figura 25. DRX de pó (2D) - ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e tereftalato de sódio (PET).

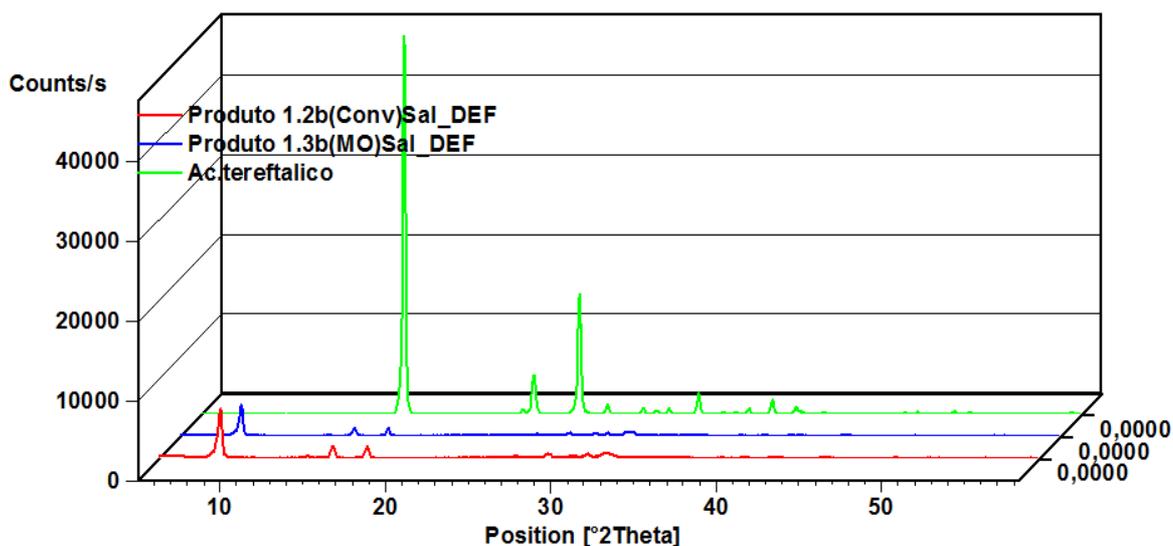


Figura 26. DRX de pó (3D) - ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e tereftalato de sódio (PET)

As figuras acima (25, 26) mostram comparação entre difratogramas do Produto1 sintetizado utilizando como solvente DEF e o substrato tereftalato de sódio (obtido da hidrólise básica do PET). Assim como no caso do DMF, foi observada semelhança entre eles,

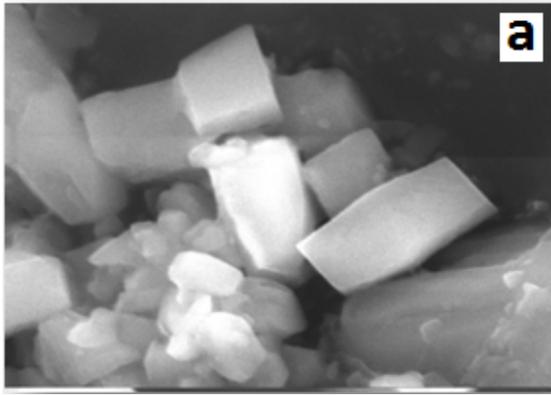
sugerindo ser o mesmo tipo de material sintetizado. Os picos que apresentam maior intensidade possuem valores de 2θ que correspondem aos encontrados no DRX do MOF-5 descrito na literatura.^{21; 23; 24} Diferente do material sintetizado em DMF, o Produto1 obtido em DEF apresenta menores impurezas no difratograma, o que sugere uma melhor cristalização do material. Este dado pode ser justificado pelo tipo de procedimento que obteve o material. A síntese com DMF o material precipitou após 10 horas de reação em uma isoterma de 120°C em agitação constante. Já para o DEF o material foi precipitado após o meio reacional ser mantido em repouso por 24 horas. Como neste último o processo para a formação dos cristais foi mais lento, pode ter sido fator para melhor cristalização do material.

As figuras (E e F) no Anexo 10 e 11 mostram a comparação entre difratogramas do Produto1 sintetizado utilizando como solvente DEF e o substrato ácido tereftálico (obtido da hidrólise ácida do PET). Foi observada semelhança entre eles, sugerindo ser o mesmo tipo de material sintetizado. Os picos cujos valores de 2θ correspondem aos planos indicados são encontrados no DRX do MOF descrito na literatura.^{21; 22; 23; 24}

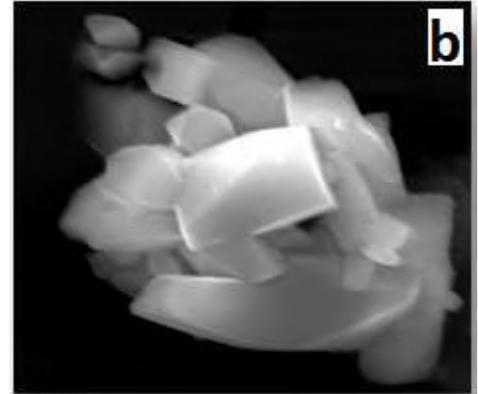
5.2.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.⁷

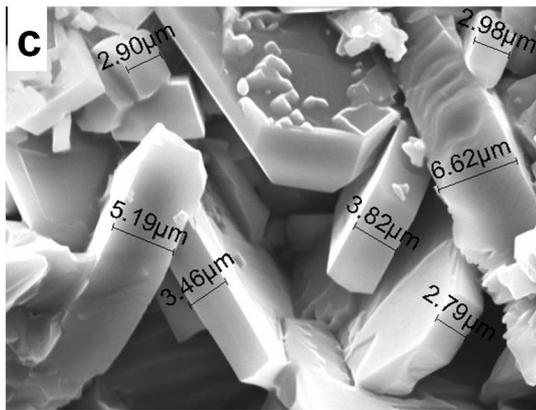
As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico tiveram como finalidade identificar a morfologia do cristal obtido. Pelas imagens tiradas no MEV (Figura 30) observou-se a formação de dois tipos de cristais (cúbico e romboedro). Estes apresentaram dimensões na faixa de 3,0 a 15,0 μm , ou seja, 3×10^3 a 15×10^3 nm.



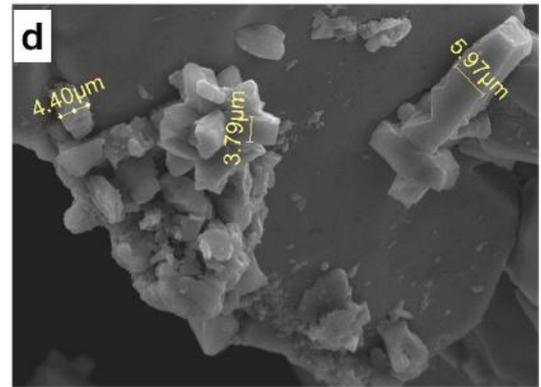
MAG x10,000 ACCV 20kV WIDTH 13.2um



MAG x7,000 ACCV 20kV WIDTH 18.9um

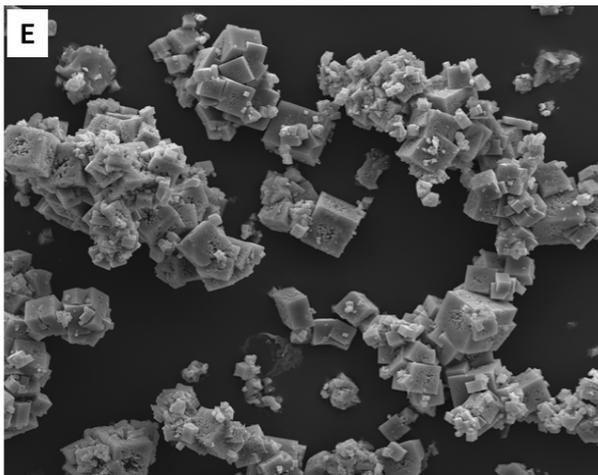


MAG x 4.000 HV 20kV WIDTH 20.0um

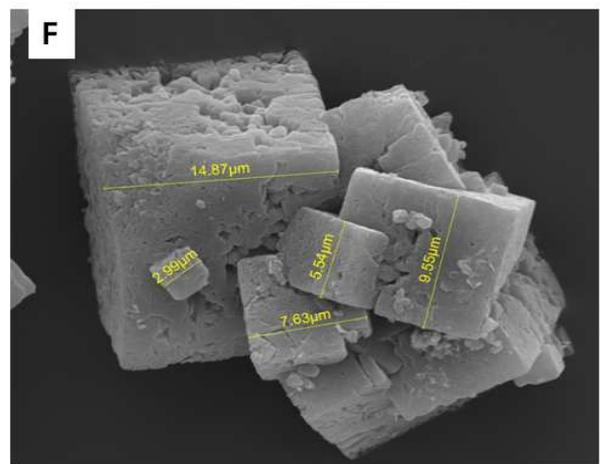


MAG x 2.313 HV 20kV WIDTH 50.0um

Figura 27. Imagens de MEV do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico (a,c) e do tereftalato de sódio (b,d) utilizando DMF(solvente)



MAG x 1.000 HV 20kV WIDTH 20.0um



MAG x 8.000 HV 20kV WIDTH 50.0um

Figura 28. Imagens de MEV do Produto 1.2b: ácido tereftálico (e, f) utilizando DEF(solvente)

5.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura com EDS

A EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. O uso em conjunto do EDS com o MEV permitiu obter as imagens do tipo de cristal e seu tamanho (figuras acima) assim como sua imediata identificação. Além da identificação do material, o equipamento ainda permitiu a análise de certos pontos do cristal obtendo informações composicionais de elementos desejados. Com base na análise pode-se dizer que este tem como componentes C, O, Zn, que constituem o produto1.

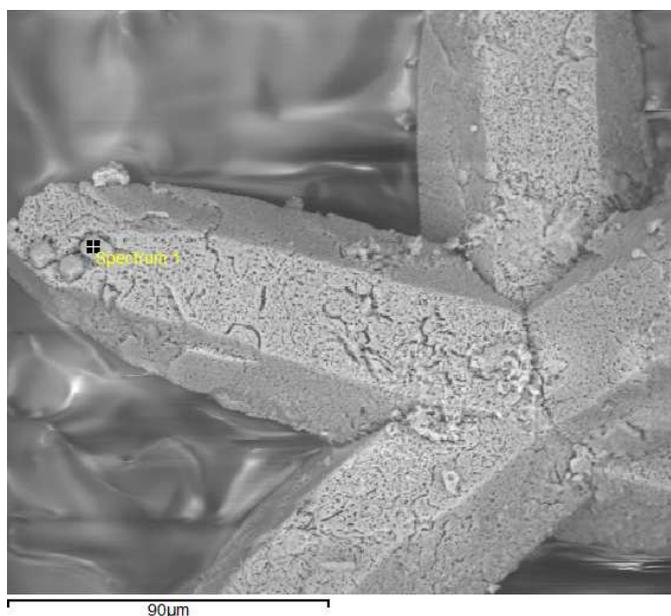


Figura 29. Imagens de MEV do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico utilizando DMF(solvente)

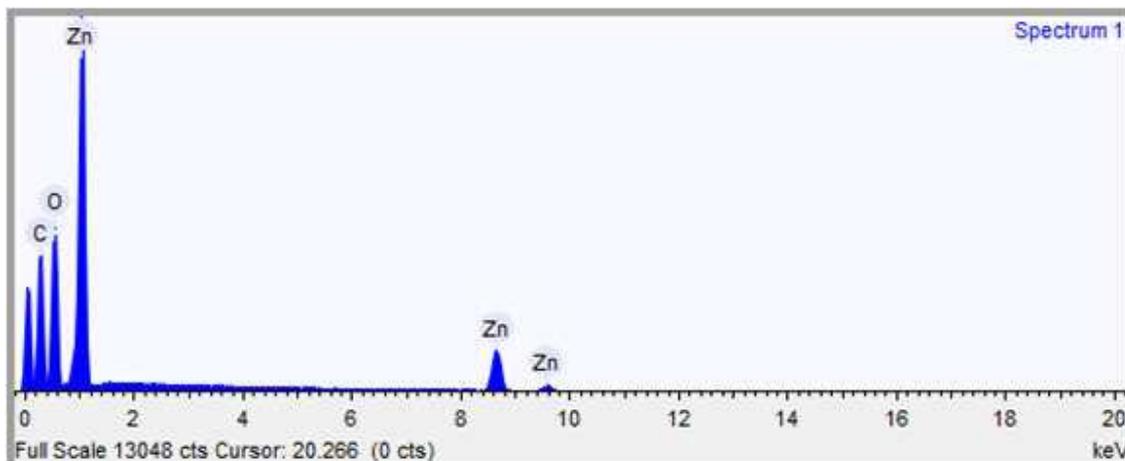


Figura 30. Grafico de EDS do Produto 1.2a sintetizado: a partir do ácido tereftálico utilizando DMF(solvente)

5.2.7 – Isoterma de adsorção e medida de área específica pelo método BET e Langmuir.

A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P_0 , para uma temperatura constante. Já isoterma de dessorção é representada pela quantidade de gás adsorvido é desprendido no equilíbrio também em função de P/P_0 . A maioria das isotermas de adsorção-dessorção pode ser agrupada em cinco tipos característicos. A quantidade de gás adsorvido é expressa em função da massa da amostra (g) ou volume do gás nas condições padrões de STP (temperatura e pressão), mas depende da temperatura, da pressão, do tipo do sólido e gás. Desta forma, a quantidade de gás adsorvido em sólido é dada por:⁷:

$$n = f(p, T, \text{gás}, \text{sólido})$$

Para um determinado gás adsorvido sobre um sólido, mantido à temperatura constante, a expressão anterior será:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, \text{gás}, \text{sólido}}$$

A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em seis tipos característicos (figura 30). A isoterma (I) é característica de materiais microporosos, as do tipo (II) e (IV) representam fisissorção em múltiplas camadas sobre superfícies planas (geralmente de

sólidos não porosos e de sólidos com volume de poro razoavelmente grande). As isotermas (III) e (V) são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.²⁵

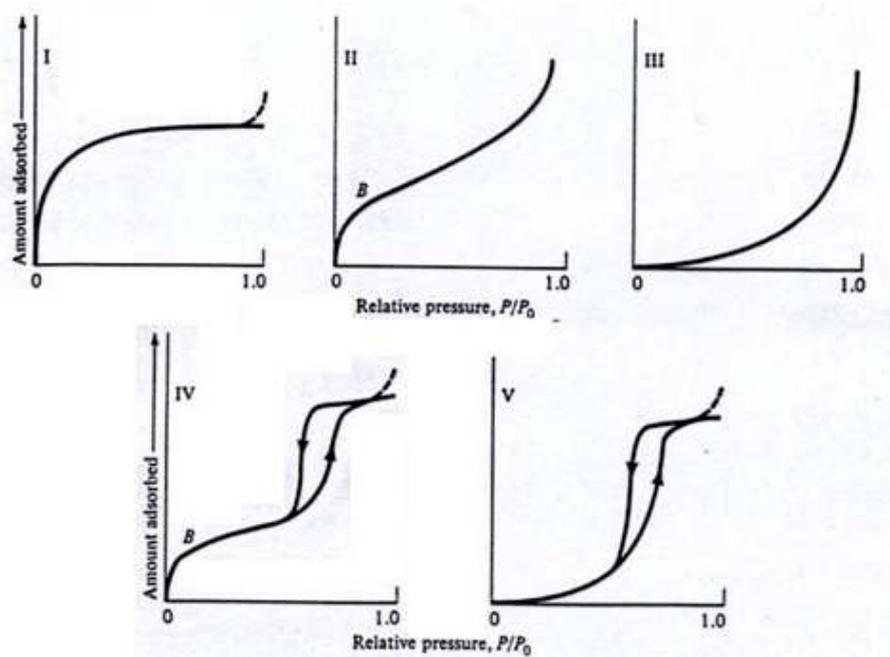


Figura 31. Isotermas de Adsorção²⁵

O material sintetizado aparenta ser do tipo (II), que apresenta uma monoamada incompleta característica de materiais meso e macroporosos.²⁶

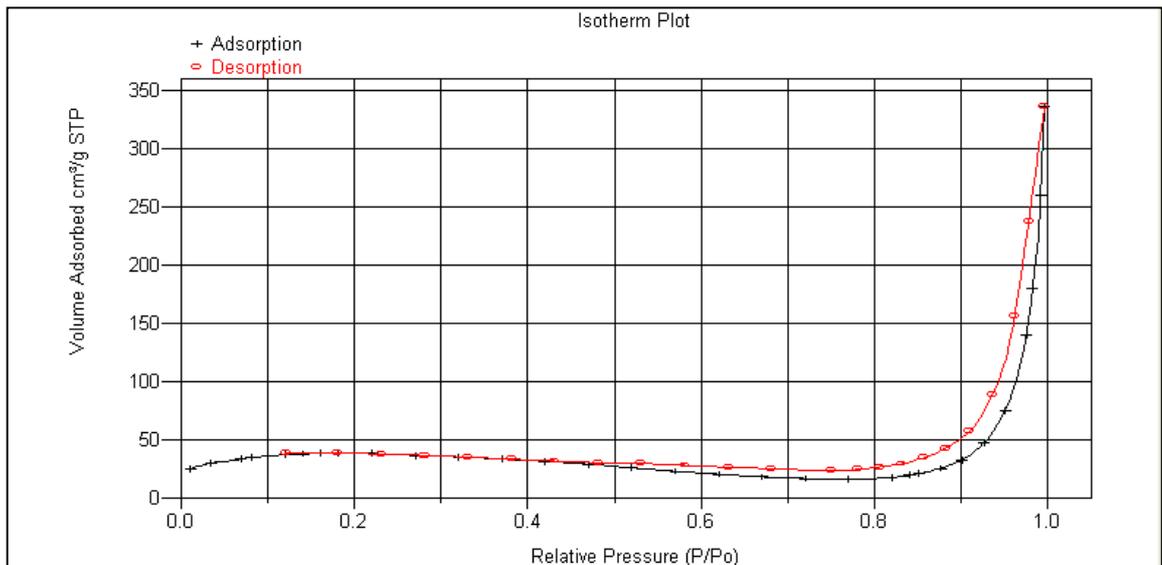


Figura 32. Isotherma de Adsorção e Dessorção do Produto 1.2a

As propriedades texturais do material poroso foram obtidas dos cálculos das medidas de área específica de superfície Langmuir e BET, volume.

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) consiste na adsorção física de um gás inerte (neste trabalho o N_2) a baixas temperaturas. Desse modo, determinou-se, através da isoterma de BET, a área específica do Produto 1.2a. A equação⁶ que foi utilizada para obter a isoterma de BET é descrita na literatura como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)P}{CV_m P_0}$$

Desse modo variou-se a pressão P e obtiveram os volumes V correspondentes.

Esta equação é representada por uma reta tipo $y = ax + b$, a partir dos valores obtidos da análise em um gráfico tipo:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \times \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{V(P_0/P - 1)} \times \frac{(C-1)P}{CV_m P_0}$$

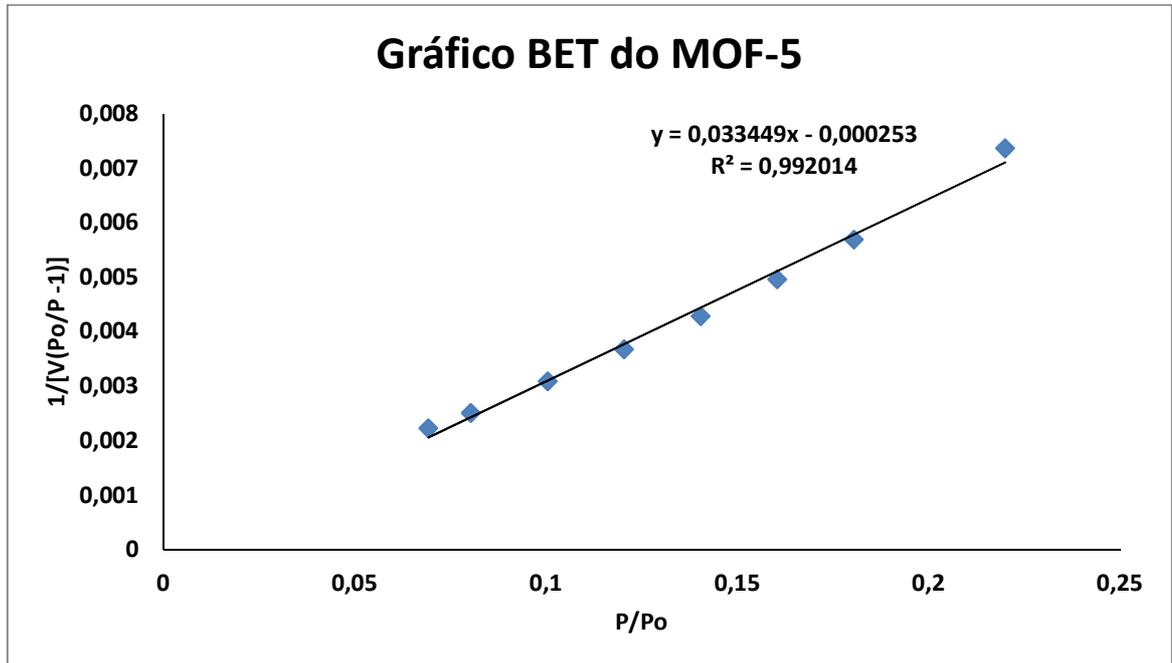


Figura 33. Gráfico BET do Produto 1.2a

Onde o coeficiente angular a e o coeficiente linear b são dados por :

$$b = \frac{1}{c V_m}, a = \frac{c-1}{c V_m} \quad \text{com isso:} \quad c = \frac{1}{b V_m}$$

Logo, substituindo c na expressão de b e determinando o coeficiente angular a , temos:

$$V_m = \frac{1}{a+b} = \frac{1}{0,033449 + (-0,000253)}$$

$$V_m = 30,1241 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Onde V_m é o volume de gás adsorvido por grama de sólido, necessário para a formação de uma monocamada completa sobre a superfície do sólido. O número de moléculas n necessárias à formação da monocamada é dado por:

$$\frac{V_m N_A}{V_M} = n$$

Onde:

N_A = número de Avogadro

V_M = volume molar na CNPT

Então:

$$n = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22,4} V_m = 2,68 \times 10^{19} V_m$$

Se a área ocupada por uma molécula de gás é α , então a área ocupada por n moléculas será a área específica do sólido:

$$S_{esp} = 2,68 \times 10^{19} V_m \alpha$$

Sabendo que o valor de α é conhecido (valor tabelado para N_2):

$$\alpha = 16,25 \times 10^{-16} = 0,162 \text{ nm}^2$$

Logo a área superficial total estimada pelo método BET:

$$S_g = n \alpha \frac{V_m}{m_{MOF-5}} = 2,68 \times 10^{19} \cdot 16,25 \times 10^{-16} \cdot 10^{-4} \frac{V_m}{m_{MOF-5}}$$

$$S_g = 4,37 \frac{V_m}{m_{MOF-5}} \left(m^2 / g_{MOF-5} \right), \text{ onde}$$

$$S_g = \frac{V_m}{m_{MOF-5}} = V_m \left(m^2 / g_{MOF-5} \right)$$

$$S_g = 4,37 \times 30,124 = 131,64 \left(m^2 / g_{MOF-5} \right)$$

Langmuir mostrou que, a temperatura constante, a quantidade de gás adsorvido aumenta em função da sua pressão, até um valor limite, correspondente a um valor máximo V_m .

A equação de Langmuir pode ser escrita como é demonstrado abaixo:

$$V = V_m \frac{b(P/P_0)}{1 + b(P/P_0)} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{b V_m} \cdot \frac{1}{P/P_0}$$

ou

$$\frac{1}{V(P_0/P)} = \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0} + bV_m$$

Onde:

V_m – volume correspondente ao recobrimento por uma monocamada de gás, de toda a superfície acessível do sólido

P/P_0 – pressão relativa do gás

b – coeficiente de adsorção (depende do sólido e do gás considerado)

Quando a relação de Langmuir é verificada, a representação de $1/V(P_0/P)$ vs. P/P_0 é uma reta cuja equação se apresenta na forma $y = ax + z$. Sendo a = coeficiente angular e z = coeficiente linear da reta:

$$a = \frac{1}{V_m} ; b = zV_m$$

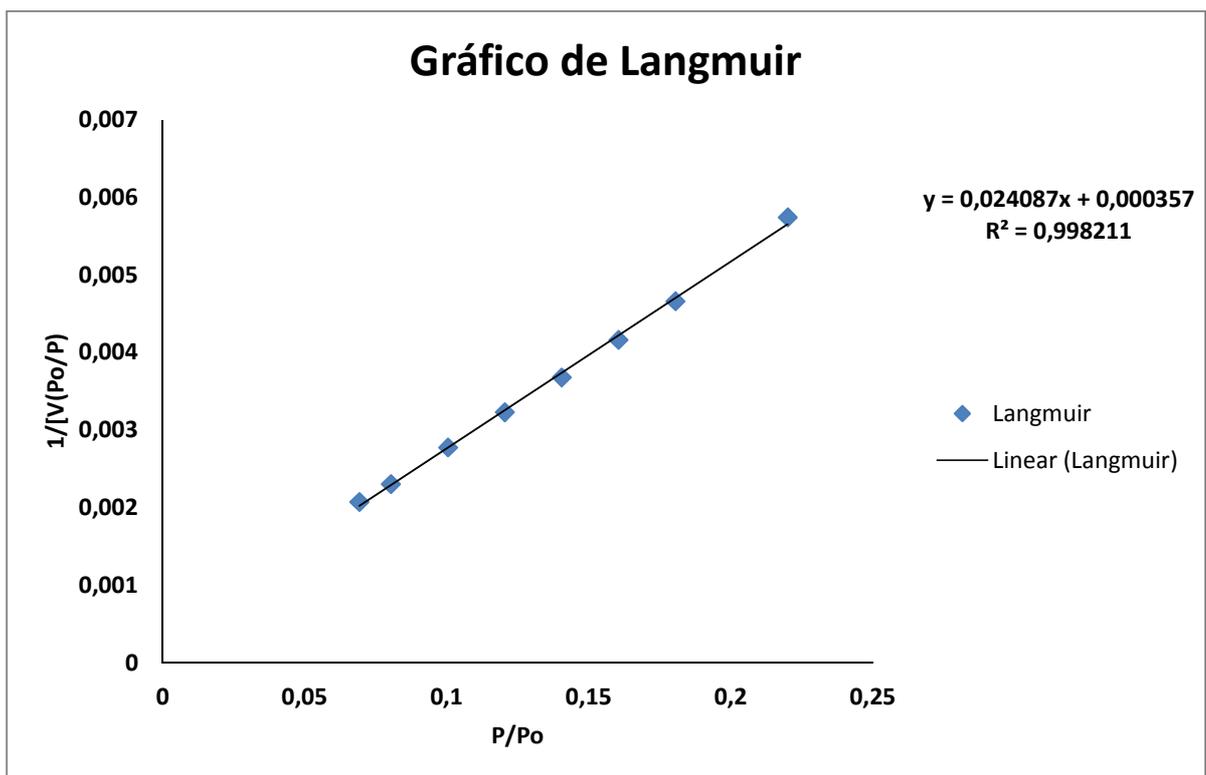


Figura 34. Gráfico Langmuir do Produto 1.2a

Com base nos valores obtidos da equação da reta pode-se determinar o V_m e o b pelas relações:

$$V_m = \frac{1}{a} = 41,5162 \text{ cm}^3/\text{g} ; b = zV_m = 0,01482$$

Logo, para determinar a área de superfície do MOF-5:

$$S_g = \frac{V_m}{m_{MOF-5}} = V_m \left(\text{m}^2/\text{g}_{MOF-5} \right)$$

$$S_g = 4,37 \times 41,5162 = 181,42 \left(\text{m}^2/\text{g}_{MOF-5} \right)$$

A partir dos valores obtidos da isoterma e das retas de BET e Langmuir podem-se determinar propriedades texturais do material.

Tabela A: Propriedades Texturais do Produto 1.2a

Área de Superfície BET ($S_{BET}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	131.1331 m^2/g
Área de Superfície Langmuir $S_{lang}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	180.7164 m^2/g
Volume de poro ($\text{vol.}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.2161 cm^3/g
Diâmetro do poro (nm)	3.2967 nm

Observando os dados da tabela, o material apresenta valor de área considerável (em torno de $130 \text{ m}^2/\text{g}$) embora este valor seja muito inferior ao da literatura que chega alcançar torno de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Este resultado pode ser justificado pelo fenômeno da interpenetração (dito anteriormente no resultados de DRX) ou pela ocupação dos poros por outra espécie misturada com produto.

6. Conclusão

Com base nos dados apresentados (IV e RMN) pode-se dizer que é possível obter o material de partida ácido tereftálico ou tereftalato de sódio através da hidrólise da PET, sendo este um método prático.

O Produto1 pode ser sintetizado utilizando o material de partida que é de uma fonte reciclável (garrafas PET). Este foi obtido empregando diferentes métodos desde aquecimento convencional a microondas. O material sintetizado apresentou semelhanças com o que é descrito na literatura (ao analisar os dados obtidos no IV, TGA, TG-massas, DRX, MEV-EDS), embora tenha apresentado baixa área de superfície (que pode ser justificado pela possível interpenetração ou ocupação dos poros), este resultado implica na utilização do PET descartada (que causa impactos ambientais) na produção de um material com aplicação tecnológica que já é produzido em escala industrial.

7. Referencias

- ¹ ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, May 16 2003. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000182886500039 >.
- ² YAGHI, O. M.; LI, H. L. HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF A METAL-ORGANIC FRAMEWORK CONTAINING LARGE RECTANGULAR CHANNELS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401-10402, Oct 1995. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995TB35300033 >.
- ³ YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, Jun 12 2003. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000183443400033 >.
- ⁴ KHAN, N. A.; HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Rapid syntheses of a metal-organic framework material Cu-3(BTC)(2)(H2O)(3) under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 11, p. 2625-2631, 2010. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000275186700013 >.
- ⁵ LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 11/18/print 1999. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/46248> >.
- ⁶ PAZ, F. A. A. et al. Ligand design for functional metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 3, p. 1088-1110, 2012. ISSN 0306-0012. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000299176700010 >.
- ⁷ SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 ISBN 978-85-61325-53-4.
- ⁸ YOO, Y.; LAI, Z. P.; JEONG, H. K. Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 100-106, Jul 2009. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000267099000013 >.
- ⁹ LIU, W. L. et al. Rapid synthesis of a novel cadmium imidazole-4,5-dicarboxylate metal-organic framework under microwave-assisted solvothermal condition. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1250-1252, Oct 2008. ISSN 1387-7003. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000260549900040 >.
- ¹⁰ YOO, Y.; JEONG, H. K. Rapid fabrication of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2441-2443, Jun 2008. ISSN 1359-7345. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000256072600006 >.

- 11 XIANG, Z. H. et al. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 3140-3146, May 2010. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000278104100026 >.
- 12 PARNHAM, E. R.; MORRIS, R. E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 10, p. 1005-1013, Oct 2007. ISSN 0001-4842. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000250260800009 >.
- 13 GHARIBEH, M.; TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C. Microwave Reaction Enhancement: The Rapid Synthesis of SAPO-11 Molecular Sieves. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 3-4, p. 157-166, Aug 2008. ISSN 1022-5528. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261909900006 >.
- 14 GHARIBEH, M. et al. Microwave Synthesis of SAPO-11 and AIPO-11: Aspects of Reactor Engineering. **Chemphyschem**, v. 9, n. 17, p. 2580-2591, Dec 2008. ISSN 1439-4235. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261721700021 >.
- 15 PHAN, N. T. S.; LE, K. K. A.; PHAN, T. D. MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions. **Applied Catalysis a-General**, v. 382, n. 2, p. 246-253, Jul 2010. ISSN 0926-860X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000280016500014 >.
- 16 BASF. MOFs by BASF -- Metal Organic Frameworks on an Industrial Scale. <http://www.youtube.com/watch?v=z-ZRhLapO2s>,
- 17 LU, C. M. et al. Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 465-470, Jan 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000274771400029 >.
- 18 **Poli(tereftalato de etileno)**. http://pt.wikipedia.org/wiki/Politereftalato_de_etileno.
- 19 FORMIGONI, A. Reciclagem de PET no Brasil. http://www.aedb.br/seget/artigos07/1200_1200_ARTIGO%20-%20RECICLAGEM%20DE%20PET%20NO%20BRASIL.pdf, 2006.
- 20 CHEN, B. et al. Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3758-3767, 2010. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000277086200032 >.
- 21 PANELLA, B. et al. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 4, p. 520-524, Mar 2006. ISSN 1616-301X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000236055000009 >.

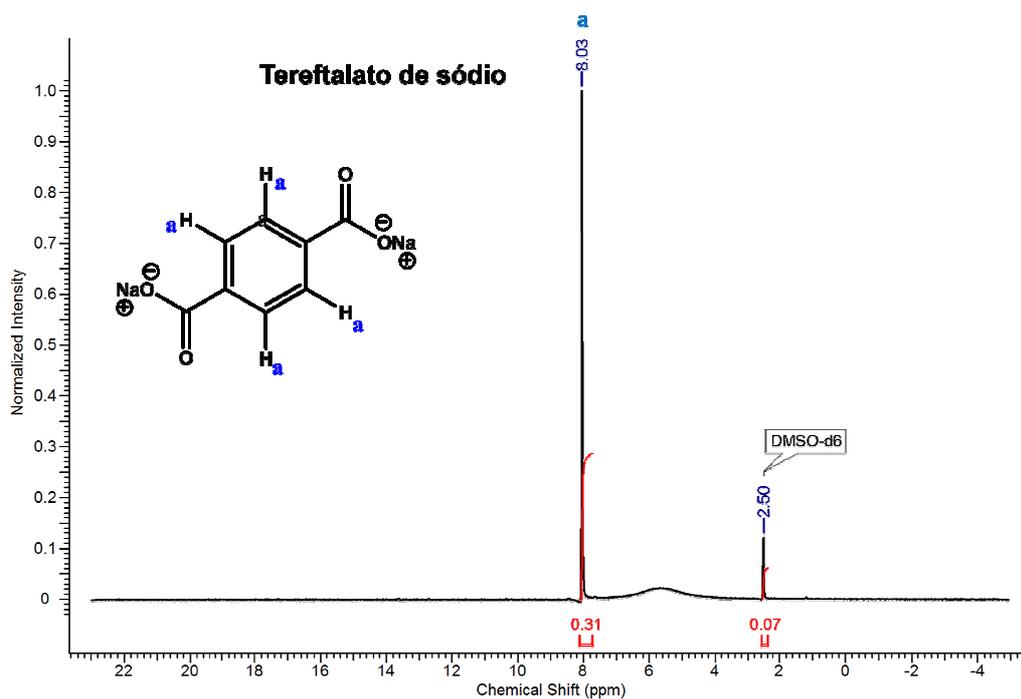
- 22 TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, n. 36, p. 8553-8557, Sep 2008. ISSN 0040-4020. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000258888900039 >.
- 23 HUANG, L. M. et al. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 2, p. 105-114, Mar 2003. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000181423600004 >.
- 24 HAFIZOVIC, J. et al. The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3612-3620, Mar 2007. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000245041300044 >.
- 25 TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização de Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 11, 2001.
- 26 CHENG, S. J. et al. Improved synthesis and hydrogen storage of a microporous metal-organic framework material. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1314-1317, May 2009. ISSN 0196-8904. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265370600022 >.

8.Anexos

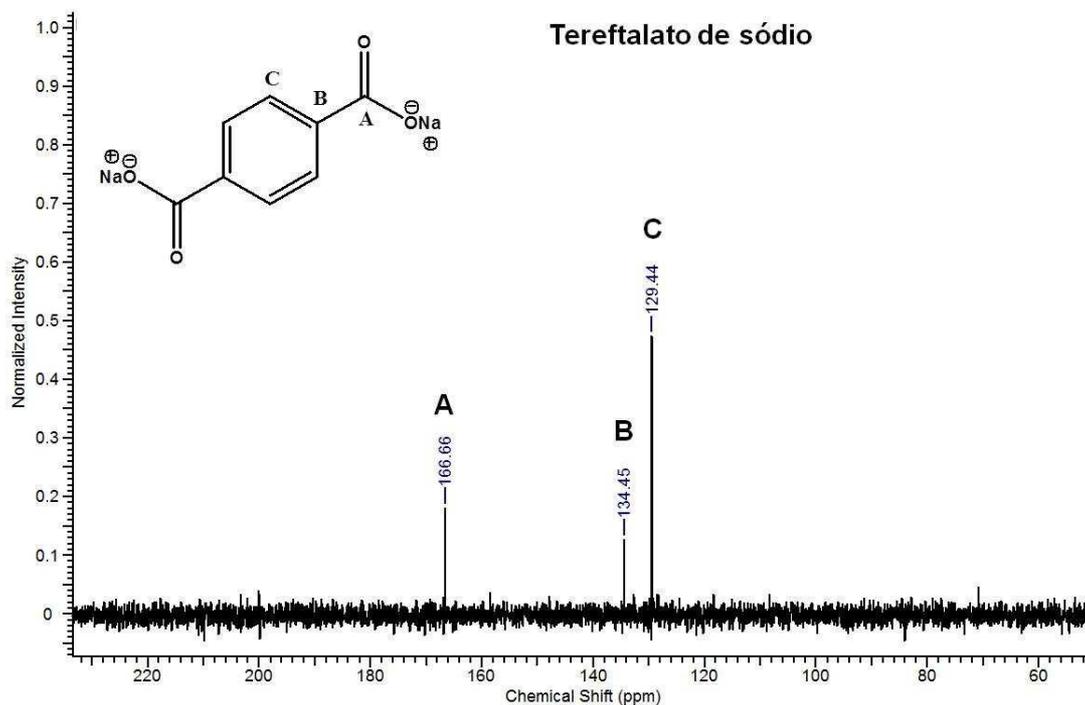
Anexo(1)Tabela 1: Principais bandas (em cm^{-1}), do espectro no IV para o ácido tereftálico e do sal (obtidos da hidrólise da PET) em pastilha de KBr.

Atribuições	Bandas do Ácido tereftálico	Bandas do tereftalato de Sódio
Estiramento (ν) C=O	1690 (s)	1682 (s)
Estiramento (ν) $-\text{COO}^-$	-	1425 (s)
Estiramento (ν) C-O	1286 (s)	1286 (s)
Estiramento (ν) $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$	1612-1575 (d)	1575-1510 (d)

Anexo(2) Figura A: Espectro de RMN ^1H do tereftalato de sódio (200 MHz)



Anexo (3) Figura B: Espectro de RMN ^{13}C do tereftalato de sódio (200 MHz)



Anexo (4) Tabela 2: Dados do espectro de RMN ^1H

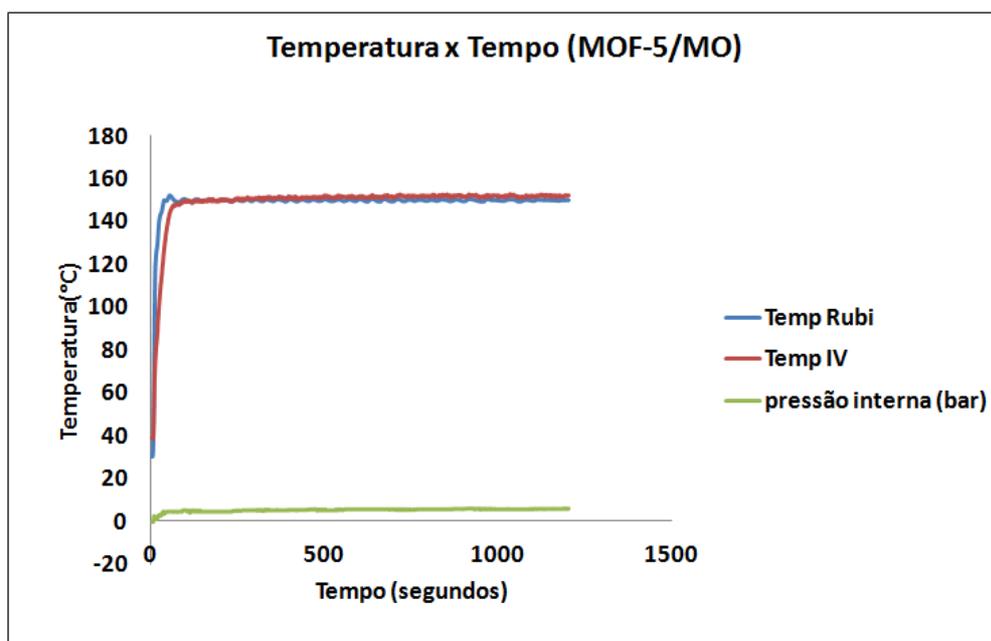
Ácido Tereftálico		
Deslocamento Químico δ_{H} (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,03	Singlete	^1H , ϕ -H, de aromático
Tereftalato de sódio		
δ_{H} (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,04	Singlete	^1H , ϕ -H, de aromático

Anexo (5) Tabela 3: Dados do espectro de RMN ^{13}C

Ácido Tereftálico	
δ (ppm)	Atribuições
166.92	C da carbonila

134.65	C sp ² ipso orientado
129.65	C sp ² orto orientado
Tereftalato de sódio	
δ (ppm)	Atribuições
167.10	C da carbonila
134.89	C sp ² ipso orientado
129.89	C sp ² orto orientado

Anexo (6) Figura C Gráfico Temperatura x Tempo e Temperatura versus pressão interna da Reação do Produto 1.3a no Microondas



Curvas: azul – Temperatura x tempo usando sensor termômetro de rubi; vermelha - Temperatura x tempo usando sensor termômetro de infravermelho; verde Temperatura x pressão interna do meio reacional

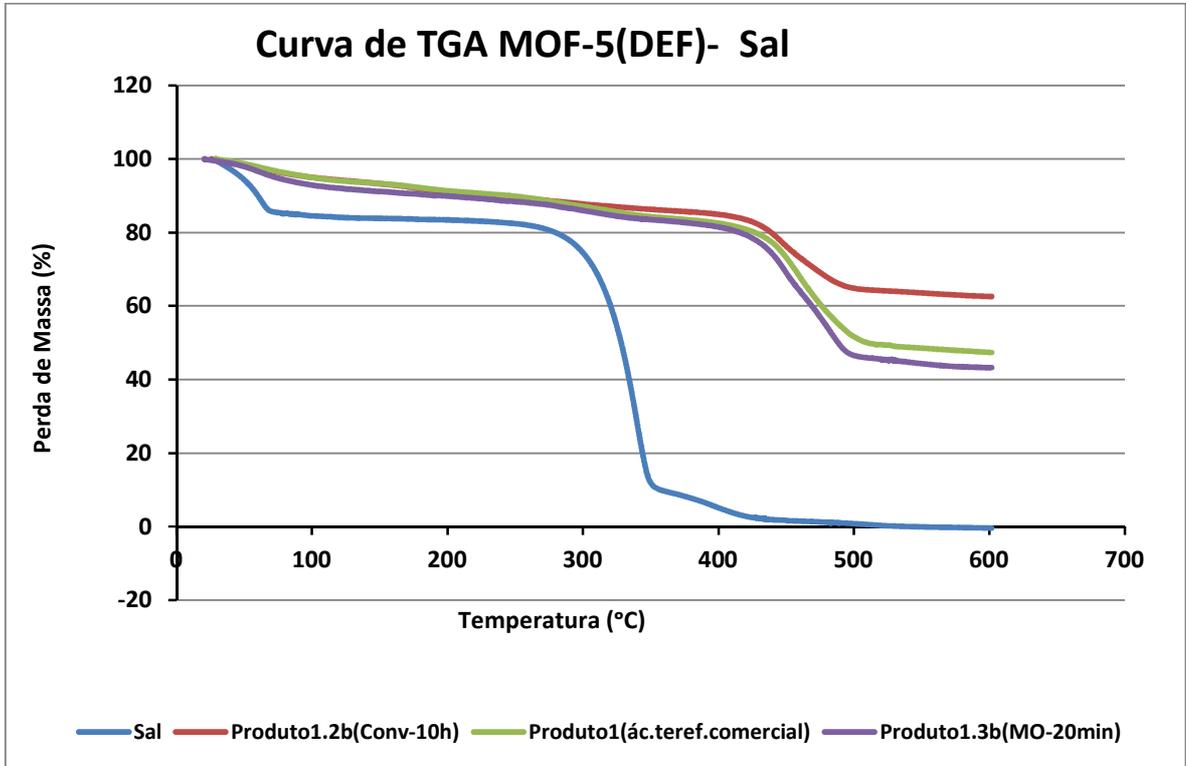
Anexo (7) Tabela 4: Principais bandas (em cm⁻¹), do espectro no IV para o ácido tereftálico (obtido da hidrólise da PET) e do Produto1 sintetizado em métodos diferentes em pastilha de KBr

Atribuições	Bandas do Ácido tereftálico	Bandas do Produto1 (ác.teref.comercial)	Bandas do Produto1.2a (Conv.)	Bandas do Produto1.3a (MO)
-fEstiramento (v) C=O	1690	1593	1581	1582
Estiramento (v) C=C _{Ar}	1612-1575 (d)	1501	1499	1502
Estiramento (v) COO ⁻	-	1382	1380	1384
Estiramento (v)O-H _{ácido}	3064-2552	-	-	-
Estiramento (v)O-H _{livre}	-	3612(s)	3612(s)	3609(s)

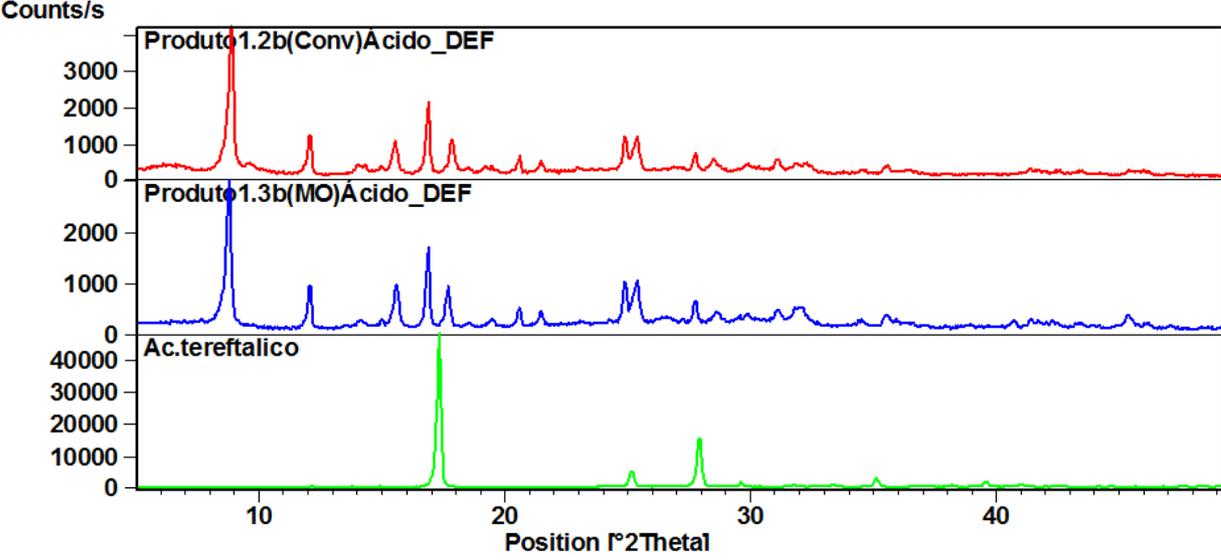
Anexo (8) Tabela 5: Principais bandas (em cm⁻¹), do espectro no IV para o tereftalato de sódio (obtidos da hidrólise da PET) em pastilha de KBr

Atribuições	Bandas do tereftalato de sódio	Bandas do Produto1 (ác.teref.comercial)	Bandas do Produto1.2a (Conv.)	Bandas do Produto1.3a (MO)
Estiramento (v) C=O	1690	1581	1582	1582
Estiramento (v) C=C _{Ar}	1612-1575 (d)	1500	1499	1500
Estiramento (v) COO ⁻	-	1384	1385	1401
Estiramento (v)O-H _{ácido}	3064-2552	-	-	-
Estiramento (v)O-H _{livre}	-	3607(s)	3605(s)	3606(s)

Anexo (9) Figura D. Curvas de TGA do Produto1.2 (DEF) em fluxo de Argônio (50mL/min) com aquecimento a velocidade de 10 °C/min



Anexo (10) Figura E. DRX de pó (2D) – ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto 1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e ácido tereftálico (PET)



Anexo (11) Figura F. DRX de pó (3D) – ácido tereftálico (em verde), Produto1.2b sintetizado com aquecimento convencional (em vermelho) e Produto1.3b sob irradiação no microondas (em azul) utilizando DEF (solvente) e ácido tereftálico (PET)

