

Oligómeros de PET reciclado como adsorbente en la remoción de dodecilbenceno sulfonato de sodio

Nancy Pérez Rodríguez^a, Ma. Guadalupe Sánchez A^a, Perla Elizondo Martínez^b, Noé Gaspar Villaseñor^a

*Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza Nuevo León CP 66451 México. Tel (81) 83-29-40-00, *email maria.sanchezang@uanl.edu.mx*

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la degradación mediante aminólisis de polietilentereftalato (PET) obtenido de botellas desechables, con el producto obtenido se realizó la remoción de dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) presente como contaminante en agua. En el proceso de degradación se mezcló el PET con etilendiamina (EDA) y se calentó a 116 °C durante 90 minutos en presencia de estearato de zinc como catalizador, el producto obtenido (oligómero) se caracterizó mediante análisis elemental (AE), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La influencia del pH y el tiempo de contacto fue estudiado en la remoción de SDBS. Mediante la técnica de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) se determinó la cantidad de surfactante que fue removido del agua por el oligómero. Se logró remover el tensoactivo hasta 90 % con tiempo de contacto de una hora y pH 3; así mismo, se determinó la capacidad máxima de adsorción del oligómero, la cual es de 188 mg/g.

Palabras clave: degradación, aminólisis, polietilentereftalato, remoción, surfactante.

ABSTRACT

The present work was carried out by aminolysis degradation of polyethyleneterephthalate (PET) obtained from disposable bottles, with the obtained product was uptaken sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) present as a contaminant in water. In the process of degradation was mixed PET with ethylenediamine (EDA) and heated at 116 °C for 90 minutes in the presence of zinc stearate as catalyst, the obtained product (oligomer) was characterized by elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The effect of pH and contact time was studied in the removal of SDBS. By the technique of the methylene blue active substances (SAAM) was determined the amount of surfactant removed. It was possible to remove up to 90% surfactant with contact time of one hour and pH 3; additionally, the maximum adsorption capacity of the oligomer was determined, which is of 188 mg/g.

Keywords: Degradation, aminolysis, polyethyleneterephthalate, removal, surfactant.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas actuales es la contaminación ambiental, tanto de los cuerpos de agua, como del aire y suelo en general. Dentro de los contaminantes en agua se encuentran los surfactantes, los cuales son sustancias tóxicas orgánicas que al degradarse en el medio acuoso consumen oxígeno, además promueven la formación de espuma que es perjudicial para la flora y fauna acuáticas, la producción mundial es de 7.5 millones de toneladas al año, y casi todo llega al medio acuático [1].

Los principales métodos que se utilizan para retirar los surfactantes del ambiente son: formación de espuma, precipitación, coagulación, oxidación química, biodegradación y adsorción. Los surfactantes aniónicos representan la mayoría con seis millones de toneladas al año, dentro de este grupo está el LAS (Sulfonato de sodio) con 2.3 millones de toneladas al año [2-5].

En las últimas décadas, el uso de resinas adsorbentes en el tratamiento de agua está aumentando debido a su bajo costo, fácil regeneración y eliminación selectiva de contaminantes, el producto obtenido de la degradación

parcial de PET mediante el uso de etilendiamina como agente nucleófilico genera una resina que es viable para la remoción de surfactantes aniónicos presentes como contaminantes en agua. De esta manera se atacaría al mismo tiempo la contaminación ambiental por la acumulación de plásticos no biodegradables como el PET.

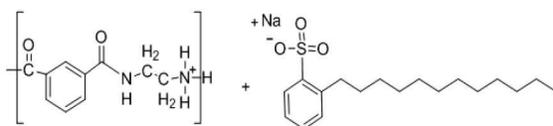
El PET por sí mismo no es peligroso al ambiente, ya que no es tóxico; pero debido a su acumulación y a su alta resistencia a ser degradado por el oxígeno y por agentes biológicos, es considerado un material nocivo. La naturaleza poliéster del PET lo hace susceptible de ser degradado químicamente mediante diversas técnicas como hidrólisis, glicólisis o aminólisis [6-11].

La degradación mediante aminólisis ha sido estudiada variando el tipo de agente nucleófilo como etanolamina [12], aminas alifáticas [13] y etilendiamina [14], el ataque nucleofílico de estos compuestos sobre la cadena polimérica de PET está influenciado por el tipo de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción, aunque se ha reportado que la concentración del nucleófilo es el factor de mayor influencia en la degradación del PET [13]. El producto obtenido de la aminólisis es una resina con grupos amina y amida



inertados, estos grupos le proporcionan a la resina la capacidad de remover agentes contaminantes presentes en el agua residual.

En diversas investigaciones se ha estudiado la adsorción de surfactantes aniónicos [15]; Kaya y col. utilizaron una resina orgánica (copolímero:Estireno-Divinilbenceno), para remover Bromuro de cetiltrimetil amonio y Dodeciléter sulfato de sodio mediante sistema batch, determinaron que la capacidad máxima de adsorción para cada uno fue 250 y 34.36 mg/g respectivamente [16]. Otra técnica reportada es la separación de dos surfactantes aniónicos mediante ultrafiltración seguida por un tratamiento con resina de intercambio iónico [17]. Una alternativa para la remoción de surfactantes presentes en agua como contaminantes, es utilizar oligómeros obtenidos de la degradación de PET mediante aminólisis, la presencia de grupos nitrógeno en el oligómero provenientes del agente nucleófilo, promueve la interacción con el surfactante de acuerdo a la reacción propuesta en el Esquema 1.



Esquema 1.- Estructura del oligómero obtenido de la aminólisis del PET y del SDBS.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y Equipo

Etilendiamina (98%), Estearato de zinc (95%), Tolueno (98%), CHCl_3 (98%), Dodecilbenceno sulfonato de sodio (98%), NaOH (98%), H_2SO_4 (98%), Fenoltaleína, Clorhidrato de azul de metileno, fosfato diácido de sodio monohidratado, todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich y usados tal como fueron recibidos. El PET se obtuvo de botellas desechables. Espectrofotómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet IR 200, Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instrument Modelo MDSC 2920, Análisis Elemental Perkin Elmer Modelo 2400 y Espectrofotómetro Vis 850, Espectrofotómetro UV-Vis 850.

METODOLOGÍA

Degradación de PET

Las botellas de PET fueron cortadas en hojuelas que después se molieron, enseguida se realizó tamizado con la ayuda de una malla para obtener hojuelas de 3 a 5 mm. Se lavaron con disolución jabonosa diluida, después se enjuagaron con agua destilada y se secaron en estufa a 80 °C durante 24 horas.

En un matraz bola de 100 mL de dos bocas con fondo plano se mezcló 4.0 g de PET, 0.04 g de estearato de

zinc, 5.0 mL de etilendiamina y 5.0 mL de tolueno. La mezcla se calentó a 116° C con agitación constante durante 90 minutos, se retiró el matraz de la placa de calentamiento y se dejó que se enfriara a temperatura ambiente.

Al producto de la degradación se le realizaron tres lavados con agua caliente a 60 °C, el precipitado se separó por decantación y se secó en estufa a 80 °C durante 24 horas. Enseguida se caracterizó mediante AE, FTIR y DSC.

Remoción de surfactante

Se preparó una disolución de 100 mg/L de SDBS ajustando el pH a 3 y 5 con HCl 0.1 M y NaOH 0.1, se añadió un buffer de HOAC/NaOAc para estabilizar el pH.

En seis matraces Erlen Meyer se mezclaron 100 mg del producto de la degradación de PET con 100 mL de la disolución SDBS, dejando en contacto bajo agitación constante (150 rpm) durante 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos.

Al finalizar cada tiempo de contacto se filtró la solución para separar el oligómero de la disolución, lavando el precipitado con agua destilada. A las disoluciones obtenidas después de la separación del oligómero se les determinó la concentración de surfactante presente mediante el método de SAAM (18), para calcular el surfactante presente en el medio se utilizó una curva de calibración.

Con el fin de determinar una isoterma de adsorción, en ocho matraces EM se colocaron 100 mL de disolución de dodecilbenceno sulfonato de sodio entre un intervalo de concentración de 0 a 400 mg/mL, a cada matraz se le añadió 100 mg de oligómero y se ajustó el pH a 3. Los matraces se agitaron a 150 rpm a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se filtró la solución y se lavó con agua destilada con el fin de separar el oligómero. Finalmente se determinó la concentración de surfactante remanente mediante el método de SAAM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación de PET

El producto obtenido de la aminólisis de PET es polvo blanco insoluble en agua, lo cual resulta conveniente para los fines prácticos que se pretende seguir con este estudio. En la Figura 1 se presenta el espectro FTIR, el cual tiene las bandas características del PET: estiramiento de los enlaces CH_2 - del metileno a 2980 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ a 1715 cm^{-1} , a 1244 cm^{-1} el enlace C-O del éster, a 1244 cm^{-1} y 1003 cm^{-1} el doblete característico de enlace C-O del éster y a 725 cm^{-1} al enlace C-H de anillos aromáticos. Adicionalmente se observan las bandas de los estiramientos característicos de enlaces amino: vibración a 3292 cm^{-1} que se atribuye al enlace N-H de la amina primaria y en 1738 cm^{-1} el grupo $\text{C}=\text{O}$ de la amida. La presencia de estas bandas indica que el PET fue degradado y que contiene en su estructura grupos amina y amida provenientes del agente nucleófilo utilizado, en este caso EDA.

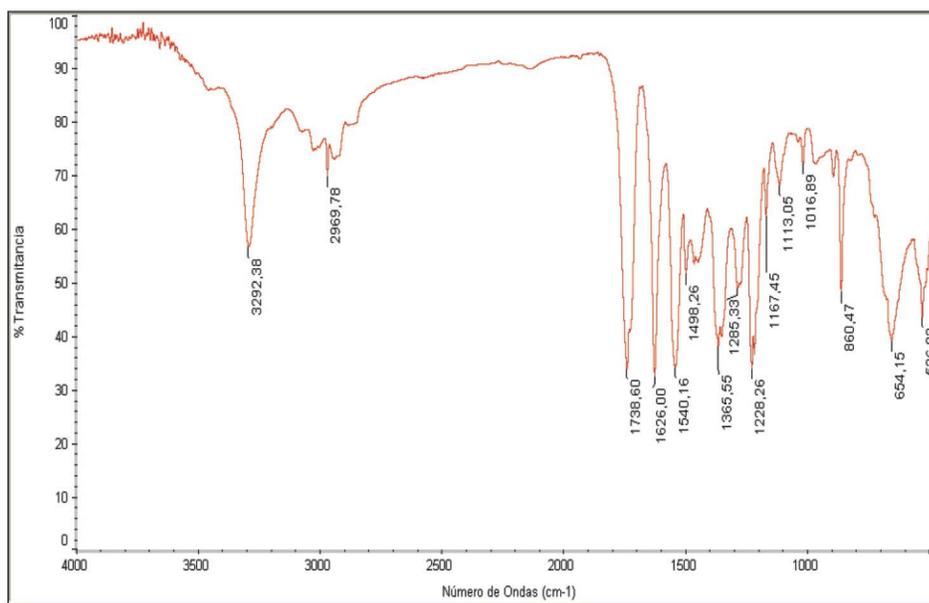


Figura 1. Espectro IR del producto obtenido al degradar PET mediante aminólisis.

Los resultados del análisis mediante calorimetría diferencial de barrido muestran que el producto presenta solamente una transición de fusión alrededor de 85 °C, (Figura 2), mientras que la fusión del PET sin oscila alrededor de 260 °C. La disminución en la temperatura de fusión, además de la ausencia de zonas cristalinas y temperatura de transición vítrea dentro del intervalo habitual del PET, sugieren la formación de un oligómero principalmente amorfo como producto de la aminólisis; el tiempo de reacción utilizado en la aminólisis de PET, así como la cantidad de EDA, fue suficiente para ocasionar la ruptura parcial de las cadenas poliméricas de alto peso molecular.

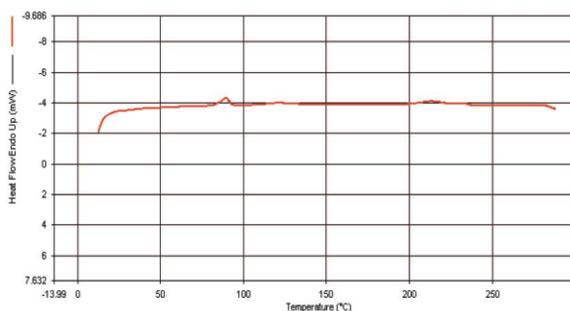


Figura 2. Termograma del producto obtenido al degradar PET con EDA como agente nucleófilo.

El análisis elemental (AE) de dicho oligómero señaló la presencia de Nitrógeno, la cantidad total de este elemento oscila alrededor de 15 %, este elemento no forma parte de la composición del PET, por lo que se supone que se encuentra injertado en el oligómero como consecuencia de la acción del agente nucleófilo en la degradación, modificando la naturaleza poliéster del PET. El resto del resultado del AE es Carbono

(56%), Hidrógeno (7%) y Oxígeno (22%). El compuesto obtenido de la aminólisis, se utilizó para la remoción de SDBS.

Remoción de Surfactante

Los resultados de remoción de surfactante en las disoluciones, variando el tiempo de contacto a pH 3 y 5 se muestran en la Figura 3, la remoción de surfactante no se ve seriamente influenciada al cambiar dos órdenes de magnitud en la concentración de iones hidrógeno; por lo que se observa que mientras se mantenga el pH ácido existirá la probabilidad de la interacción entre los grupos sulfato del SDBS con los grupos terminales -NH⁺₃ del oligómero, ya que estos se encuentran con carga positiva (Esquema 1). Sin embargo, se observa una marcada tendencia en el aumento de la remoción con respecto al tiempo de contacto, de manera general la mayor remoción del surfactante se presenta antes de las dos horas de contacto en ambos pH. Después de este tiempo, la remoción alcanza un valor constante, indicando que existe saturación del adsorbente.

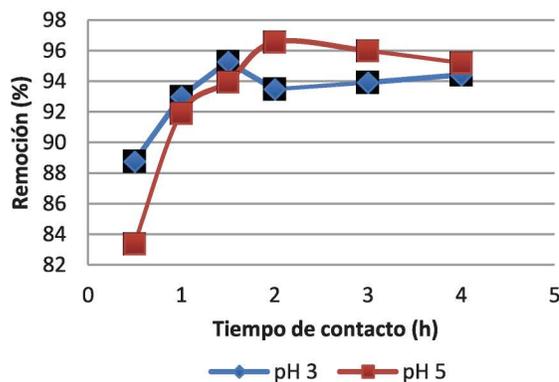


Figura 3.- Relación entre el tiempo de contacto y la cantidad de SDBA removida con oligómero de PET.

La relación entre la cantidad de surfactante adsorbido y la remanente en la solución después de la remoción se describe por una isoterma. En la Figura 4 se presenta la isoterma de adsorción obtenida con los datos experimentales de la remoción de SDBS, la capacidad de adsorción se determinó con la siguiente ecuación:

$$Q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad \text{Ecuación 1}$$

Q_e: Surfactante adsorbido (g)

C_o: Concentración inicial del surfactante (mg/L)

C_e: Concentración en el equilibrio (mg/L)

V: Volumen de solución (L)

W: Masa del adsorbente (g)

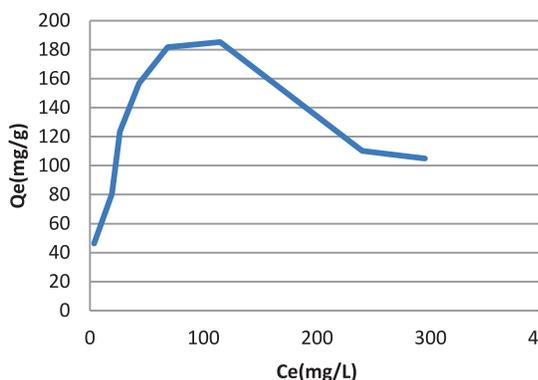


Figura 4.- isoterma de adsorción a pH 3, 0.1 g de oligómero y 0.1 L de solución de SDBS.

A menor concentración del SDBS se obtuvo menor capacidad de remoción, la máxima capacidad de remoción se presenta a concentración menor de 68 ppm de surfactante y 190 mg/g de oligómero. Conforme aumenta la concentración del surfactante la capacidad de remoción tiende a disminuir, lo que indica que el oligómero llegó a su punto de saturación y que probablemente por el efecto de agitación el surfactante se desorbe.

CONCLUSIONES

Mediante la degradación química del PET con Etilendiamina como agente nucleófilo, se obtiene oligómero que tiene en su estructura grupos amina y amida. La temperatura de fusión del oligómero obtenida mediante DSC indica está formado de cadenas cortas y es principalmente amorfo. El oligómero remueve SDBS presente como contaminante en agua a pH 3 y 5 en similar magnitud; la capacidad máxima de remoción se resultó de 190 mg/g con una hora como tiempo de contacto.

REFERENCIAS

- Guerrero Porras, L.; Serna, E.; Cardona Gallo, S.; Cadavid-Restrepo, G.; Suárez, C. Quintero-Rendón, L. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 2014, 16, 177-187.
- Panizzam, M.; Delucchi, M.; Cerisola, G. *J. Appl. Electrochem.* 2005, 35, 357-361.
- Beltrán, J.; Sánchez, J.; Solera, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 5085-5092
- Kaya, Y.; Aydiner, C.; Barlas, H.; Keskinler, B. *J. Memb. Sci.* 2006, 282, 401-412.
- Kowalska, I. *Pol. J. Environ. Stud.* 2011, 3, 677-684.
- Tawfik, M. E.; Eskander, S. B. *Pol. Deg. and Stab.* 2010, 95, 187-194.
- Viana, M. E.; Riul, A.; Carvalho, G. M.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. *Chem. Eng. J.* 2011, 173, 210-219.
- Webb, H. K.; Arnott, J.; Crawford, R. J.; Ivanova, E. *P. Polymers*, 2013, 5, 1-18.
- Pingale, N. D.; Palekar, V. S.; Shukla, S. R. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 115, 249-254.
- Aguado, A.; Martínez, L.; Becerra, L.; Arieta-Araunabeña, M.; Arnaiz, S.; Asueta, A.; Robertson, I. J. *Mater. Cycles Waste Manag.* 2014, 16, 201-210.
- Wang, H.; Liu, Y.; Li, Z.; Zhang, X.; Zhang, S.; Zhang, Y. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 1535-1544.
- Shukla, S.R.; Harad, A. M. *Pol. Deg. and Stab.* 2006, 91, 1850-1854
- Soni, R. K.; Singh, S.; Dutt, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 115, 3074-3080.
- Noel, S.; Liberelle, B.; Robitaille, L.; Crescenzo, G. *Bioconjugate Chem.* 2011, 22, 1690-1699.
- Beltrán, J.; Sánchez, J.; Solera, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 5085-5092.
- Kaya, Y.; Aydiner, C.; Barlas, H.; Keskinler, B. *J. Memb. Sci.* 2006, 282, 401-412.
- Kowalska, I. *Pol. J. Environ. Stud.* 2011, 3, 677-684.
- ASTM American Society for Testing and Materials, Standard D3049-89, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2003.