

## بازیافت ترفتالیک اسید از ضایعات پلی اتیلن ترفتالات در حضور نانو ذرات آهن اکسید اصلاح شده با نانو سیلیکا تحت تابش امواج ریزموج

میرمحمد علوی نیکجه<sup>۱\*</sup> و المیرا قمری<sup>۲</sup>

۱- دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

۲- گارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

**چکیده:** بازیابی ترفتالیک اسید (TPA) از ضایعات پلی اتیلن ترفتالات (PET) تحت تابش ریزموج در حضور دی اتیلن گلیکول (DEG) به عنوان حلال، سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان کاتالیست و نانو ذرات آهن اکسید اصلاح شده با نانو سیلیکا ( $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) به عنوان بستر جامد انجام شد. واکنش در یک راکتور قابل کنترل ریزموج انجام شد و نسبت وزنی PET:NaOH، PET:DEG و  $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  با جزئیات مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد در حضور  $0.4\text{ گرم از NaOH}$ ،  $1.0\text{ گرم از } \text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و نسبت مولی  $16\text{ از PET:DEG}$ ،  $96\%$  از TPA بازیافت شد. در پایان واکنش،  $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  با یک آهن ربای مغناطیسی از محیط واکنش خارج شد و بدون این که کارایی آن کم شود و کاهش قابل ملاحظه‌ای در مقدار ترفتالیک اسید به دست آمده مشاهده شود، چندین بار مورد استفاده قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** پلی اتیلن ترفتالات، بازیافت، ترفتالیک اسید، تابش ریزموج، نانو بستر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

### مقدمه

که مهم ترین آن بازیافت شیمیایی، که شامل آب کافت، گلیکول کافت، متانولیز است، بوده و منجر به تولید مونومرهای اولیه و یا حد واسطه‌های مهم دیگر می‌شود [۱].

تمام روش‌های ارایه شده در این راستا از مزایا و معایب خاصی برخوردار بوده ولی بیشتر آن‌ها نیازمند شرایط سخت و ویژه مانند اسید و باز قوی، فشار و دمای زیاد و مدت زمان طولانی برای تکمیل واکنش هستند. امروزه گرایش به استفاده از تابش ریزموج به عنوان منبع انرژی به منظور کاهش زمان واکنش و صرفه جویی در مصرف انرژی در واکنش‌های شیمیایی رو به افزایش است [۳]. این فواید باعث شده فن استفاده از تابش ریزموج برای گرمادهی و خشک کردن مواد در کاربردهای

استفاده از پلیمر در کاربردهای متفاوت روزانه در حال گسترش بوده و PET به خاطر ویژگی‌های عالی گرمایی و مکانیکی آن در ساخت فیبرها، بطری‌های نوشابه و آب معدنی و فیلم‌های عکاسی به یکی از پرمصرف ترین پلیمرها تبدیل شده که در پایان قرن گذشته مصرف آن به بیش از  $3000000$  تن در سال افزایش یافت [۱]. در سال ۲۰۰۹ مصرف جهانی PET در صنایع بسته بندی به تقریب  $15.5$  میلیون تن بود و به دلیل رشد  $5.2$  درصدی آن پیش بینی می‌شود که تا سال ۲۰۱۷ این مقدار به  $19$  میلیون تن برسد [۲]. به دلیل مصرف رو به فزاینده این فراورده پلیمری و برای جلوگیری از انباشت ضایعات آن، چندین روش بازیافت ارایه شده

PET.Chaudhary را تحت تابش ریزموج بازیافت کرد و بیس هیدروکسی اتیلن ترفتالات (BHET) به دست آمده را برای تولید پلی استر استفاده کرد [۹].

تمامی این کاتالیست‌های ذکر شده مانند استات فلزی، بازها، اسیدها، ژئولیت‌ها و غیره... نیازمند مدت زمان طولانی برای تکمیل واکنش دپلمریزاسیون PET هستند و مقدار فرآورده واکنش (TPA, BHET) در حضور آن‌ها کم است. به منظور بهبود این شرایط Imran از نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با اکسید فلزات (منگنز، روی و سریم)، که به دلیل پایداری گرمایی و انتخاب‌گری بالا یک کاتالیست مناسب است در واکنش تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات استفاده کرد [۱۰ و ۱۱]. پس از آن Park از اکسید گرافن و اکسید منگنز به عنوان کاتالیست در گلیکول کافت PET استفاده کرد [۱۲]. افزایش مکان‌های فعال و همچنین تغییر در ویژگی‌ها ذاتی کاتالیست‌ها در مقیاس نانو باعث بهتر شدن عملکرد کاتالیست می‌شود. اما همچنان یک مشکل باقی مانده است این کاتالیست‌ها حاوی مواد فلزی سمی هستند که برای محیط زیست زیان آورند و جداسازی این مواد از ظرف واکنش بسیار کار دشواری است. عدم موفقیت در جداسازی کاتالیست از فرآورده‌های واکنش باعث تغییر در ویژگی‌های ذاتی فرآورده‌های و آلودگی‌های محیط زیست می‌شود. در اینجا بود که نیاز به یک کاتالیست مناسب که در عین حال که فعال و مؤثر است به راحتی بازیافت شود احساس شد. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای استفاده از کاتالیست‌هایی که قابلیت بازیافت دارند شده است. Bartolome از کاتالیست  $\text{nano-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  به عنوان یک کاتالیست قابل بازیافت و مؤثر در تخریب شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات استفاده کرد [۱۳].

در این پژوهش ما تصمیم گرفتیم عملکرد نانوبستر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  را به عنوان یک بستر جامد مناسب و دوستدار محیط زیست که به راحتی قابل بازیافت و استفاده مجدد است در گلیکول کافت ضایعات پلی اتیلن ترفتالات تحت تابش ریزموج بررسی کنیم. با استفاده از این بستر، خطرات مربوط به ترکیبات مضر برای محیط زیست کاهش یافت و فرایند کم هزینه تر شد. لازم به توضیح

صنعتی متفاوت به یک فن فراگیر تبدیل شود. برهم کنش امواج ریزموج با مولکول‌های موجود در ظرف واکنش باعث افزایش سریع و در عین حال تحت کنترل دمای ماده می‌شود. دو سازوکار اساسی برای انتقال انرژی از تابش ریزموج به ماده وجود دارد که باعث گرم شدن آن می‌شود، یکی چرخش دو قطبی و دیگری رسانایی یونی ماده است. چرخش دو قطبی مربوط به قطبیت مولکول‌های قطبی و توانایی آن‌ها در هم سو شدن با میدان الکتریکی است که نتیجه آن انتقال انرژی است. رسانایی یونی در نتیجه حضور ذرات یونی یا یون‌های آزاد موجود در ماده ایجاد می‌شوند [۴].

بررسی منابع بازیافت ضایعات پلی اتیلن ترفتالات به روش شیمیایی نشان از ارایه روش‌های متعدد در این راستا دارد. برای مثال، ضایعات پلی اتیلن ترفتالات با استفاده از حلال‌های متانول، اتانول، ۱-بوتانول، ۱-پنتانول و ۱-هگزانول، در حضور کاتالیست‌های بازی متفاوت مانند پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید و غیره گلیکول کافت شده و ترفتالیک اسید با بازده خوبی به دست آمده شده است [۳]. Pingal از اتیلن گلیکول به عنوان حلال و استات روی، سدیم کربنات، سدیم بیکربنات و باریم هیدروکسید به عنوان کاتالیست برای گلیکول کافت PET تحت تابش ریزموج استفاده کرد [۴]. در یکی از گزارش‌های قبلی خود، PET را در حضور دی اتیلن گلیکول به عنوان حلال و سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیست تحت تابش ریزموج گلیکول کافت کردیم [۵]. Parab از اتانول آمین برای آمین کافت ضایعات PET در حضور کاتالیست اسیدی قابل بازیافت ژئولیت بتا ( $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ ) تحت تابش ریزموج استفاده کرد [۶]. Siddiquia از تابش ریزموج به عنوان منبع انرژی برای بازیافت ضایعات PET از طریق تنکافت استفاده کرد [۲]. PET, Feifei را با استفاده از اتیلن گلیکول فراوان به عنوان حلال و در حضور استات روی به عنوان کاتالیست، تحت تابش ریزموج گلیکول کافت کرد [۷]. Rusen با استفاده از حلال‌های مونو اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، مونو پروپیلن گلیکول و دی پروپیلن گلیکول در حضور کاتالیست استات روی و تحت تابش ریزموج PET را گلیکول کافت کرد [۸].

تخریب شیمیایی ضایعات پلی اتیلن ترفتالات در حضور نانو ذرات آهن اکسید اصلاح شده با تترا اتیلن اورتو سیلان روش انجام کار

واکنش در یک بالن شیشه‌ای دو دهانه ۱۰۰ ml مجهز به میرد، دماسنج و مغنت انجام شد. ۱٫۰ g ضایعات پلی اتیلن ترفتالات در نسبت‌های وزنی متفاوت (۱:۸ تا ۱:۴) از PET:DEG تحت تابش ثابت ۶۵۰ وات و در زمان ثابت ۱۸۰ ثانیه گلیکول کافت شد. کاتالیست و بستر جامد مورد استفاده به ترتیب (۰٫۵ - ۰٫۱) NaOH و (۰٫۳ - ۰٫۰۳)  $Fe_3O_4@SiO_2$  بودند. پس از انجام واکنش در زمان تعیین شده، ظرف واکنش با قرار گرفتن در حمام آب سرد به سرعت خنک شد و در نهایت ۷۰ ml آب مقطر به مخلوط واکنش افزوده شد. سپس بستر با یک آهن ربا از مخلوط واکنش جدا شد. مخلوط باقی مانده واکنش به منظور جداسازی PET واکنش نکرده صاف شد و مقدار PET واکنش نکرده اندازه گیری شد. در پایان به محلول بی رنگ صاف شده چند قطره محلول هیدروکلریک اسید ۲۷٪ افزوده شد تا pH محلول در گستره ۲ تا ۳ تنظیم شود. به محض اسیدی شدن محلول، ترفتالیک اسید تشکیل شد ولی برای این که بطور کامل رسوب کند و جداسازی آن آسان شود اجازه داده شد مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در یخچال بماند. مخلوط با کاغذ صافی صاف و رسوب سفید رنگ ترفتالیک اسید چندین بار با آب مقطر شسته شد و سپس در دمای  $100^\circ C$  در آون خشک شد.

باز یافت و استفاده مجدد از بستر جامد  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$  پس از انجام واکنش به مخلوط واکنش مقداری آب مقطر افزوده شد که DEG و TPA به حالت محلول، و  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$  نامحلول در ته ظرف ته نشین شد. سپس این بستر جامد به راحتی با آهن ربای مغناطیسی از ظرف واکنش خارج، با آب مقطر شسته و سپس خشک شده و پس از توزین، دوباره مورد استفاده قرار گرفت. نانو ذرات باز یافت شده ۷ بار متوالی و تحت شرایط مشابه قبلی مورد استفاده قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد کارایی نانو ذره پس

است که از این بستر تاکنون در بازیافت PET استفاده نشده و این گزارش برای نخستین بار ارائه می‌شود.

## بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز

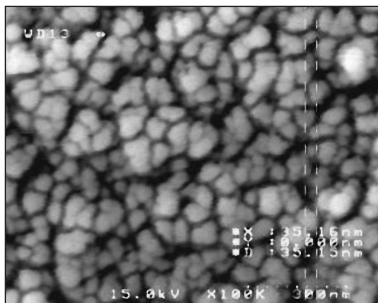
کلرید آهن (II)، کلرید آهن (III)، آمونیاک، اتانول، تترا اورتوسیلان و سیتریک اسید، سدیم هیدروکسید و دی اتیلن گلیکول از شرکت مرک آلمان خریداری شده و به همان شکل مورد استفاده قرار گرفتند. تکه‌های پلی اتیلن ترفتالات از بطری‌های نوشابه و هیدروکلریک اسید تجاری تهیه شده و مورد مصرف قرار گرفتند.

سنتز نانو ذرات آهن اکسید به روش هم رسوبی

برای سنتز نانو ذرات آهن اکسید از روش هم رسوبی استفاده شد [۱۴]. روش هم رسوبی یکی از متداول ترین روش‌ها برای سنتز نانو ذرات آهن اکسید است، این روش شامل مخلوطی از یون‌های آهن (II) و آهن (III) با نسبت مولی ۱:۲ درون محلولی با pH بالا است. همچنین این روش، روشی ارزان، ساده، قابل تکثیر و در نهایت دارای بازده بالا بوده و از روش‌های متداول در این راستا به حساب می‌آید.

سنتز نانو ذرات آهن اکسید اصلاح شده با تترا اتیلن اورتو سیلان ( $Fe_3O_4@SiO_2$ )

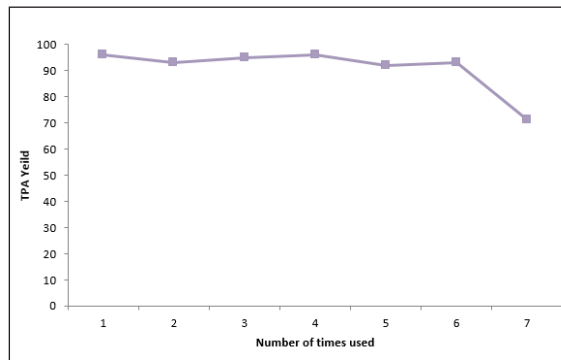
نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  طبق روش Stober ساخته شد [۱۵ و ۱۶]. بدین طریق که ابتدا ۱٫۰ g از نانو ذرات آهن اکسید در بالن حاوی ۵۰۰ ml اتانول و ۱۰۰ ml آب در دستگاه فراصوت به مدت زمان ۱۵ دقیقه پراکنده شد. سپس ۱۱٫۶۶ ml آمونیاک و ۱٫۵۳۳ ml تترا اتیلن اورتو سیلان به مخلوط واکنش افزوده شده و به مدت زمان ۵ ساعت در دمای اتاق به صورت مکانیکی هم زده شد. سپس مخلوط به دست آمده از واکنش سانتریفوژ شد و نانو ذرات جدا شده در دمای ۴۰ سانتی‌گراد در آون خشک شده و مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲ تصویر SEM نانو ذرات آهن اکسید سنتز شده از روش هم رسوبی

به منظور تایید اصلاح سطح نانو ذرات آهن اکسید با پوسته سیلیکا از طیف‌های اسپکتروسکوپی فروسرخ (IR) استفاده شد (شکل ۳). در طیف‌های IR فرکانس‌های ارتعاشی کششی و خمشی آب جذب شده به ترتیب در  $3426$  و  $1632$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در طیف‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پیک‌های  $585$  و  $2923$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به  $\text{Fe-O}$  و  $\text{OH}$  کششی هستند. در طیف‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  به شدت باند ارتعاشی خمشی  $\text{Fe-O}$  کاهش پیدا می‌کند و باند کششی مربوط به  $\text{OH}$  حذف می‌شود. همچنین باند کششی متقارن  $\text{Si-O-Si}$  در  $1096$  و نامتقارن کششی در  $801$   $\text{cm}^{-1}$

از استفاده مجدد تا ۶ مرتبه به تقریب ثابت است.

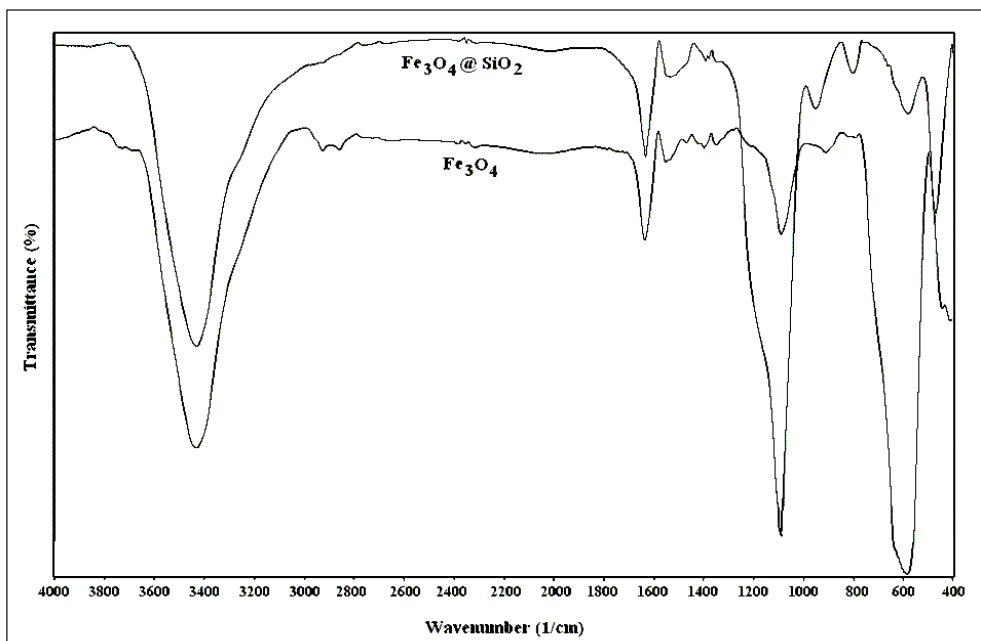


شکل ۱ مقدار TPA به دست آمده در استفاده مجدد از بستر جامد

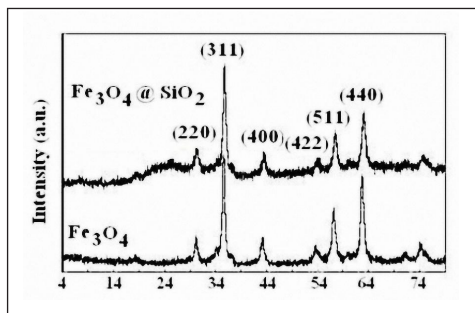
### نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی بستر جامد  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که تصویر نشان می‌دهد اندازه نانو ذرات در حدود  $35 \pm 7$  نانومتر با توزیع اندازه باریک است.



شکل ۳ طیف‌های IR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  سنتز شده



شکل ۵ الگوهای XRD مربوط به  $Fe_3O_4$  و نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  سنتز شده

#### واکنش تخریب شیمیایی

شکل ۶ سازوکار واکنش تخریب PET را نشان می‌دهد. ضایعات PET در حضور نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  به عنوان بستر جامد و NaOH به عنوان کاتالیست، از طریق تشکیل کمپلکس فعال آهن اکسید گلیکول کافت شد. در ادامه خنثی سازی نمک سدیم ترفتالات از طریق افزودن HCl انجام شده و در نهایت بلورهای TPA به دست آمد (شکل ۶).

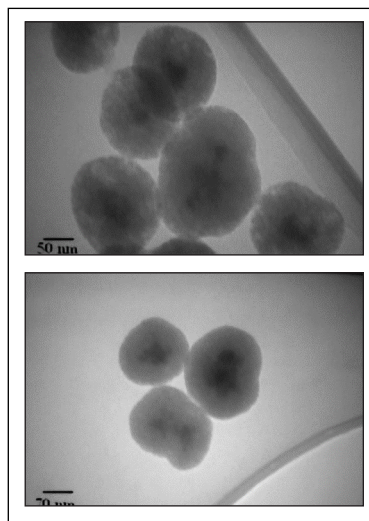
به منظور بررسی اثر غلظت کاتالیست در حضور بستر جامد بر روی گلیکول کافت PET، ۸ سری واکنش در زمان یکسان انجام شد و نتیجه‌ها در جدول ۱ جمع آوری و با داده‌های به دست آمده از پژوهش‌های قبلی خود که تحت تابش ریزموج ولی در عدم حضور بستر  $Fe_3O_4@SiO_2$  انجام شده بود مقایسه شد [۵].

جدول ۱ اثر غلظت کاتالیست در واکنش گلیکول کافت PET

Entry	PET (g)	DEG (ml)	NaOH (g)	$Fe_3O_4@SiO_2$ (g)	Unreacted PET (g)	TPA yield %
۱	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۰	۰٫۰۰	۹۰
۲	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۰۰	۹۴
۳	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۰۰	۹۴
۴	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۰۹	۸۵
۵	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۲۸	۴۹
۶	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۳۵	۲۶
۷	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۹۷	۰
۸	۱	۷	۰٫۵	۰٫۰۸	۰٫۹۷	۰

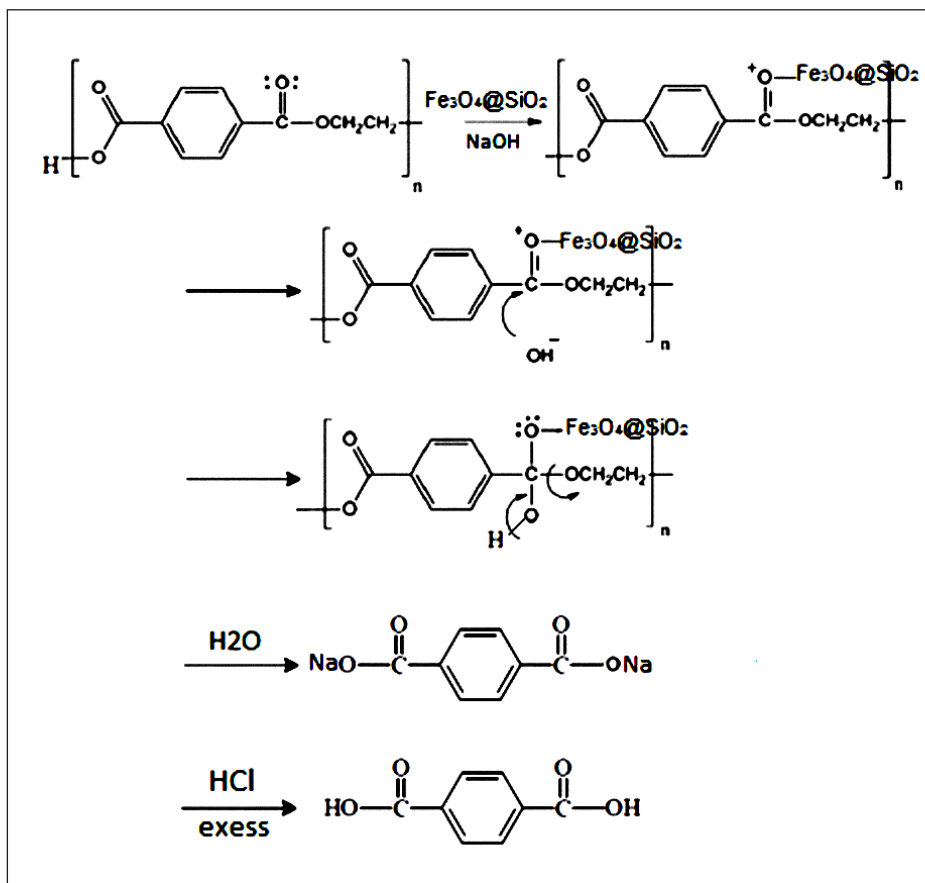
و ارتعاشی خمشی در  $470\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. افزون بر پیک‌های  $953\text{ cm}^{-1}$  و  $578\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به Si-O و جذب Si-O-Fe است. همه این داده‌ها با گزارش‌های دیگر مطابقت دارد [۱۷].

موفقیت در سنتز  $Fe_3O_4@SiO_2$  با استفاده از TEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). در این تصویر ناحیه‌های روشن مربوط به پوسته سیلیکا و نواحی تاریک مربوط به هسته  $Fe_3O_4$  است و داده‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با پوسته سیلیکا با ضخامت  $35\text{ nm}$  و قطر  $100\text{ nm}$  تا  $110\text{ nm}$  بدون هیچ گونه تجمعی تشکیل شده است.



شکل ۴ تصویر TEM مربوط به نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با پوسته سیلیکا به ضخامت  $35\text{ nm}$

در ادامه شکل ۵ الگوهای XRD مربوط به  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در  $30^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $43^\circ$ ،  $53^\circ$ ،  $56^\circ$  و  $62^\circ$  به ترتیب مربوط به اسپینال مکعبی وارون  $Fe_3O_4$  در  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$  و  $(440)$  هستند. نتیجه‌ها به خوبی در تطابق با الگوی XRD که از پیش گزارش شده است، هستند. همان‌طور که نشان داده شده است  $Fe_3O_4@SiO_2$  الگویی مشابه با الگوی  $Fe_3O_4$  دارد که نشان می‌دهد پوسته سیلیکا بی نظم و غیر بلوری است.



شکل ۶ سازوکار پیشنهادی برای گلیکول کافت ضایعات PET در حضور NaOH به عنوان کاتالیست و  $Fe_3O_4@SiO_2$  به عنوان بستر جامد

جدول ۲ اثر غلظت  $Fe_3O_4@SiO_2$  در واکنش گلیکول کافت PET

Entry	PET (g)	DEG (ml)	NaOH (g)	$Fe_3O_4@SiO_2$ (g)	Unreacted PET (g)	TPA yield %
۱	۱	۷	۰٫۴	۰٫۳۰	۰٫۱۱	۸۲
۲	۱	۷	۰٫۴	۰٫۲۰	۰٫۰۵	۸۹
۳	۱	۷	۰٫۴	۰٫۱۰	۰٫۰۰	۹۶
۴	۱	۷	۰٫۴	۰٫۰۵	۰٫۰۰	۸۸
۵	۱	۷	۰٫۴	۰٫۰۳	۰٫۰۰	۸۵

از  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$  و  $g\ 0.4$  NaOH بیشترین مقدار از TPA (۹۶٪) به دست آمده است.

به منظور تعیین نسبت مولی بهینه PET:DEG، چند سری واکنش در نسبت‌های متفاوت انجام شد (جدول ۳ را

همان‌طور که انتظار می‌رود کاهش غلظت کاتالیست باعث کاهش مقدار TPA به دست آمده از واکنش می‌شود. اما همان‌طور که ردیف ۲ جدول نشان می‌دهد در حضور  $g\ 0.08$  از  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$  و ۲۰٪ NaOH کمتر، مقدار TPA به دست آمده کاهش نمی‌یابد و ثابت است که این احتمالاً مربوط به توانایی بستر جامد در افزایش مکان‌های فعال و افزایش پایداری گرمایی است [۱۳]. پایداری گرمایی بستر جامد در نقطه ذوب، باعث بهبود عملکرد و همچنین افزایش قابلیت استفاده مجدد آن می‌شود.

نتیجه‌های تغییرات غلظت  $nano-Fe_3O_4@SiO_2$  در جدول ۲ آورده شده است. ردیف ۳ جدول غلظت بهینه بستر جامد را در واکنش گلیکول کافت نشان می‌دهد. در حضور  $g\ 0.1$  از

داده‌های مربوط به ترفتالیک اسید واکنش نداده سازگاری دارد که نشان دهنده خلوص قابل قبول فرآورده است. در شکل ۸ طیف  $^1\text{H NMR}$  ترفتالیک اسید به دست آمده آورده شده است. نوارهای ۸٫۰۲ و ۱۳٫۲ ppm به ترتیب مربوط به پروتون حلقه آروماتیک و پروتون اسیدی آن است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش اثر  $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  به عنوان یک بستر جامد که قابلیت استفاده مجدد دارد در گلیکول کافت ضایعات PET تحت تابش ریزموج مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانو ذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  عملکرد کاتالیستی بسیار خوبی در تبدیل PET به TPA دارد که این به احتمال زیاد به توانایی بستر کاتالیستی در افزایش مکان‌های فعال و افزایش پایداری گرمایی است. استفاده از تابش ریزموج باعث کاهش شدید زمان واکنش در مقایسه با روش‌های سنتی می‌شود و به عنوان یک منبع انرژی مناسب باعث می‌شود واکنش مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست شود.

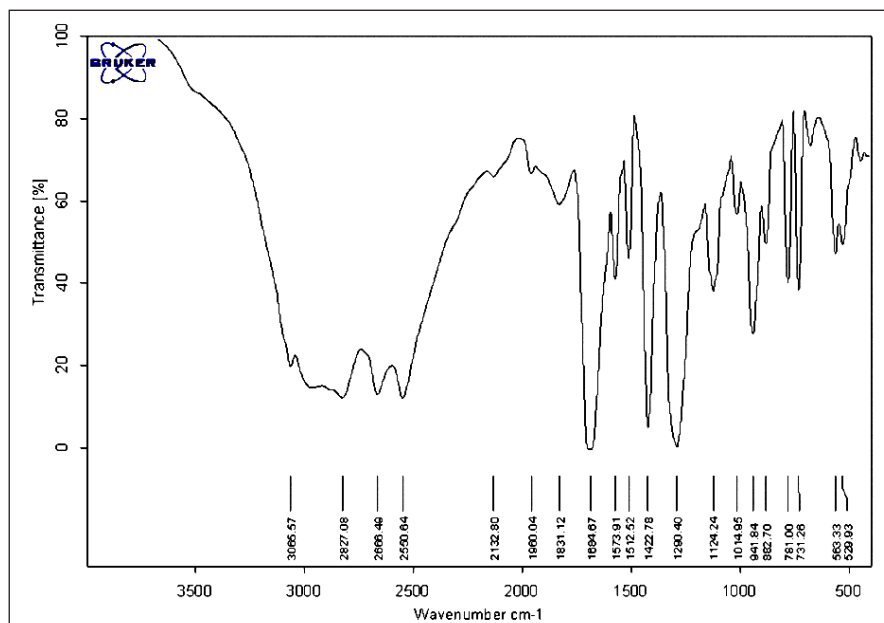
ببینید). همان‌طور که نشان داده شده است، در حضور ۰٫۱ گرم  $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و کاهش مقدار حلال (نسبت‌های ۱:۶ و ۱:۷ از PET:DEG) مقدار ترفتالیک اسید تهیه شده کاهش نیافته و به تقریب ثابت است که این نشان دهنده ۲۵ درصد صرفه جویی در مصرف حلال است.

جدول ۳. اثر نسبت مولی PET:DEG در واکنش گلیکول کافت PET

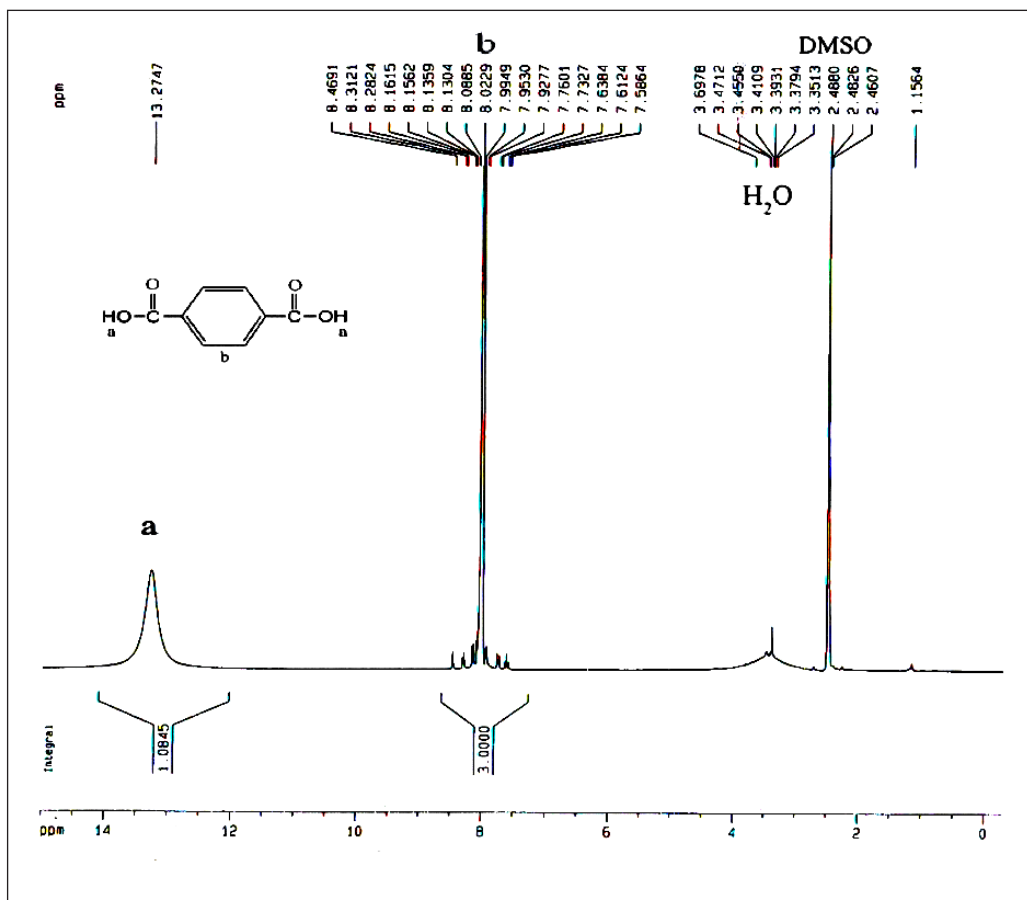
Entry	PET:DEG	NaOH (g)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (g)	Unreacted PET (g)	TPA yield %
۱	۱:۷	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۰۰	۹۴
۲	۱:۶	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۰۰	۹۱
۳	۱:۵	۰٫۴	۰٫۱	۱۵٫۰۰	۷۸
۴	۱:۴	۰٫۴	۰٫۱	۳۴٫۰۰	۵۶

بررسی طیف IR ترفتالیک اسید تهیه شده

شکل ۷ طیف IR ترفتالیک اسید به دست آمده از واکنش گلیکول کافت را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در ۲۵۰۰-۳۲۵۰، ۱۶۸۵ و  $1574-1425\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه کربوکسیلیک، کربونیل و حلقه آروماتیک است. این نتیجه‌ها با



شکل ۷ الگوی IR مربوط به ترفتالیک اسید تهیه شده



شکل ۸ طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به ترفتالیک اسید تهیه شده

## مراجع

- [1] Nikje, M.M.A.; Nazari, F.; Imanieh, H.; Gar-marudi, A.B.; Haghshenas, M.; J. Macro. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., 44, 753-458, 2007.
- [2] Siddiquia, M.N.; Redhwib, H.H; Achilias, D.S.; J. Anal. Appl. Pyrol., 98, 214-2020, 2012.
- [3] Nikje, M.M.A.; Nazari, F.; Adv. Polym. Tech., 25, 242-246, 2006.
- [4] Pingale, N.D.; Shukla, S.R.; J. Eur. Polym., 44, 4151-4156, 2008.
- [5] Nikje, M.M.A.; Nazari, F.; Polimery, 54, 635-638, 2009.
- [6] Parab, S.Y.; Shah, V.R.; Shukla, R.S.; Curr. Chem. Lett., 1, 81-90, 2012.
- [7] Chen, F.; Wang, G.; Shi, Ch.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Li, W.; Yang. F.; J. Appl. Polym. Sci., 127, 2809-2815, 2013.
- [8] Rusen, E.; Mocanu, A.; Rizea, F.; Diacon, A.; Calinescu, I.; Mititeanu, L.; Dumitrescu, D.; Popa, A.M.; Mater. Plast., 50, 201-207, 2013.
- [9] Chaudhary, Ch.; Surekha, P.; Kumar, D.; Ra-jagopal, Ch.; Roy, P.K; J. Appl. Polym. Sci., 129, 2779-2788, 2013.



- [10]Imran, M.; Lee, K.G.; Imtiaz, Q.; Kim, B.K.; Han, M.; Cho, B.G.; Kim, D.H.; J. Nanosci. Nanotechno., 11, 824-828, 2011.
- [11]Wi, R.; Imran, M.; Lee, K.G.; Yoon, S.H.; Cho, B.G.; Kim, D.H.; J. Nanosci. Nanotechno., 11, 6544-6549, 2011.
- [12]Park, G.; Bartolome, L.; Lee, G.K.; Lee, S.J.; Kim, D.H.; Park, T.J.; Nanoscale., 4, 3879-3885, 2012.
- [13]Bartolome, L.; Imran, M.; Lee, G.K.; Sangalang, A.; Ahn, K.J.; Kim, H.D.; Green chem., 16, 279-286, 2013.
- [14]Nikje, M.M.A.; Farahmand-Nejad, M.A.; Shabani, K.; Haghshenas, M.; Colloid Polym. Sci., 291, 903-909, 2013.
- [15]Naeimi, N.; Nazifi, S.Z.; J. Nanopart. Res., 15, 2026-2, 2013.
- [16]Yang, D.; Hu, J.H.; FU, S.K.; J. Phys. Chem., 113, 7646-7651, 2009.
- [17]Kim, D.K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K.V.; Muhammed, M.; J. Magn. Magn. Mater., 225, 30-36, 2001.

## Microwave assisted recovery of terephthalic acid from poly (ethylene terephthalate) wastes in the presence of recoverable nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

M.M. Alavi-Nikje<sup>1,\*</sup> and E. Ghamary<sup>2</sup>

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran
2. MSc. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Received: October 2014, Accepted: December 2014

**Abstract:** Quantitative recovery of terephthalic acid (TPA) from poly (ethylene terephthalate) (PET) wastes is reported under controllable microwave irradiation in the presence of diethylene glycol (DEG) as the solvent in combination with NaOH and nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as the catalyst and solid support, respectively. The reaction was performed in mono-mode microwave reactor and the weight ratios of DEG: PET, NaOH: PET and nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>:NaOH were investigated in detail. Obtained results revealed that in the presence of NaOH (0.4 g), nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (1 g) and PET: DEG molar ratios (1:6), TPA was obtained in high recovery yield (96%). At the end of the reaction, nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> was recovered by simple magnetic decantation and reused for several times without observing significant decrements in TPA recovery yields.

**Keywords:** Poly (ethylene terephthalate), Recycling, Terephthalic acid, Microwave irradiation. Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>