



الیاف

مینا محمدی خراسانی

ارائه روشی موثر برای بازیافت PET و پنبه از پارچه‌های مخلوط این دو الیاف

تغییر فاز انجام داد که در اینصورت به زمان بیشتر فرایند نیاز است که به نوبه خود منجر به تجزیه بیشتر سلولز خواهد شد.

پیشینه

امروزه سیستم‌های مستقر خوبی برای بازیافت شیشه، فلزات و کاغذ وجود دارد. اما برای بازیافت مواد پیچیده‌تری نظیر منسوجان، نیاز به ارائه روش‌های کارایی برای جداسازی اجزاء تشکیل دهنده آن وجود دارد. یک مانع اصلی برای تکمیل کار بازیافت منسوجات وجود اجزاء متعدد ترکیبات، پوشش‌ها، رنگ و اشیاء غیر نساجی در آنهاست (Wang 2006). این تنوع به ویژه در بازیافت شیمیایی منسوجات چالش برانگیز است. به دلیل آگاهی بیشتر نسبت به هزینه‌های زیست محیطی بالای منسوجات، علاقه به بازیافت محصولات نساجی در سال‌های اخیر به شدت افزایش یافته است. این امر الزام بالایی را برای ایجاد تکنولوژی‌های بازیافت در پی دارد. بازیافت شیمیایی منسوجات به حصول مواد خالص است و از اینرو توسعه فرایندهای جداسازی یک مسئله کلیدی و مرکزی برای پیشبرد بازیافت منسوجات است.

بازیافت شیمیایی الیاف-الیاف از فرایندهای مختلفی تشکیل می‌شود که در آن از طریق فرایندهای شیمیایی تغییرات در سطح مولکولی بر روی الیاف نساجی اعمال شده و آنها را تبدیل به الیاف بازیافتی می‌کند. منسوجات را همچنین می‌توان بصورت مکانیکی نیز بازیافت کرد که در این روشها کالای نساجی بصورت مکانیکی به الیاف تبدیل شده که آنها را می‌توان بعدتر با یا بدون اضافه کردن الیاف ویرجین دوباره به نخ برای تولید منسوجات تبدیل کرد.

در هر حال، بازیافت مکانیکی بسیاری از مواد نساجی منتج به الیاف بی کیفیت می‌شود (Morley et al. 2006). امروزه هیچ روش بازیافت شیمیایی الیاف-الیاف به تجاری نشده است، با این حال، پروژه‌های در مقیاس کوچک در جریان هستند که از آن جمله می‌توان Eco Cir-

بیشتر ضایعات مواد نساجی امروزه یا سوزانده و یا در زمین دفن می‌شود. این در حالی است که این مواد را می‌توان به روش‌های شیمیایی بازیافت کرده و منسوجات جدید با کیفیتی از آنها تولید کرد. از آنجا که بازیافت شیمیایی منسوجات منوط به حصول مواد خالص است، گام مهم اولیه برای اینکار عملیات جداسازی است. این مقاله به جداسازی پنبه و پلی‌استر (پلی‌اتیلن ترفتالات) از این منسوجات مخلوط که به نام پلی‌کاتن مشهورند می‌پردازد. پلی‌کاتن یکی از متداول‌ترین مواد برای منسوجات خدماتی نظیر ملحفه‌ها و حوله‌های بیمارستانی و هتلی است. یک فرایند مستقیم، استفاده از 5-15 NaOH درصد وزنی در آب و دمایی بین ۷۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای هیدرولیز PET در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. در این پروسه، پلی‌استر به ترفتالیک اسید و اتیلن گلایکول تجزیه شده و سه محصول از این پروسه ایجاد می‌شود: پنبه، ترفتالیک اسید و مایعی متشکل از اتیلن گلایکول و مواد شیمیایی بکار رفته در فرایند. محصولات نهایی و میزان تجزیه پلی‌استر با استفاده از میکروسکوپ نوری، طیف‌سنجی UV و طیف‌سنجی ATR FT-IR و نیز طیف‌سنجی محلول و حالت جامد NMR تعیین گردید. بعلاوه، تجزیه سلولز پنبه نیز از روش آنالیز ویسکوزیته ذاتی سلولز پنبه بررسی شد.

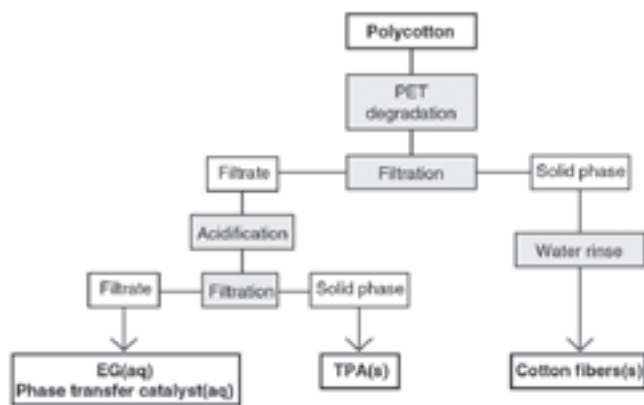
یافته‌ها نشان می‌دهد که با افزودن یک کاتالیست تغییر فاز (بنزیل تری بوتیل آمونیم کلراید BTBAC)، هیدرولیز پلی‌استر در محلول NaOH ۱۰ درصد در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند طی ۴۰ دقیقه کامل شود. آنالیز پلی‌استر تجزیه شده با استفاده از طیف‌سنجی NMR نشان می‌دهد که در ترفتالیک اسید بازیافت شده آلاینده‌ای باقی نمی‌ماند و مایع تصفیه شده عمدتاً متشکل از اتیلن گلایکول و BTBAC (در صورت افزودن به فرایند) است. میزان پنبه به دست آمده بسته به مدت زمان فرایند، بالا و در حد ۹۷ درصد است. یافته‌ها همچنین نشان داد که جداسازی را می‌توان بدون استفاده از کاتالیست



شکل ۱. a. هیدرولیز PET با NaOH به دی سدیم ترفتالات و اتیلن گلیکول. B تشکیل TPA از دی سدیم ترفتالات از طریق اسیدی کردن با سولفوریک اسید

با وزن مولکولی بسیار کم، الیاف با کیفیت پایین تشکیل دهد. اگرچه در صورتی که PET به منومرهای آن تجزیه شده و دوباره پلیمریزه شود، می توان از این اتفاق جلوگیری کرد. دوم آنکه پنبه یک پلیمر طبیعی است و از اینرو نمی توان آن را دوباره پلیمریزه کرد. به همین دلیل استفاده از باقیمانده پنبه در صورتی که تا حد زیادی تجزیه شده باشد با محدودیت همراه است. پیش از این راهکاری برای حفظ پنبه و پلیمریزه کردن دوباره PET از طریق هیدرولیز (Negulescu et al. 1998) و الکلزده کردن (Oakley et al. 1993) پیشنهاد شده است. باز یافت PET از طریق پلیمریزه کردن دوباره آن با توجه به حجم زیاد بطری های PET که مشکل جدی و رو به رشد ضایعات را ایجاد کرده اند به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است (Al-Sabagh et al., 2016; Chen et al. 2011; Dutt and Soni 2013; George and Kurian 2014; Geyer et al. 2016; Paliwal and Mungray 2013; Sinha et al. 2010). سه روش اصلی برای تجزیه شیمیایی PET وجود دارد: هیدرولیز (اسید، خنثی یا بازی)، الکی کردن (Oakley et al. 1993) و گلاکولی کردن (Viana et al. 2011). علی ای حال، این تنها روش هیدرولیز است که PET را به ترفتالیک اسید (TPA) و اتیلن گلیکول (EG) برمی گرداند که منومرهای هستند که امروزه عمدتاً برای تولید PET بکار می روند (Gupta et al. 1997).

نشان داده شده که هیدرولیز قلیایی در محلول سدیم هیدروکسید NaOH



شکل ۲ شمایی از فرایند جداسازی اجزاء منسوجات پلی کاتن در این مقاله

cle (Teijin), Worn Again, Evmu, Re:newcell and Ioncell (Assadi et al. 2015; Elander and Ljungkvist 2016) را نام برد.

پلی استر (پلی اتیلن ترفتالات)، PES یا PET و پنبه متداولترین الیاف مصنوعی و طبیعی مورد استفاده هستند. تفاوت های این دو الیاف و نقاط قوت و ضعف شان، آنها را در کنار هم تبدیل به یک ترکیب عالی می کند. مشخصه پنبه نرمی و جذب رطوبت بالای آن است و پلی استر با دوام و استحکام بالا و ارزان قیمت است (Hatch 1993). بدین ترتیب مخلوط های PET و پنبه با درصد ترکیب های مختلف یکی از متداول ترین مواد نساجی است که به طور کلی پلی کاتن خوانده می شود. پلی کاتن در تولید بخش عمده منسوجات خدماتی نظیر ملحفه ها، حوله ها و لباس کار مورد استفاده قرار می گیرد. از آنجا که میزان استفاده از مواد نساجی در بخش خدمات زیاد است، باز یافت منسوجات خدماتی می تواند یک گام اول مهم برای دستیابی به هدف باز یافت منسوجات باشد.

به منظور باز یافت شیمیایی پلی کاتن، لازم است که پنبه و پلی استر از هم جدا شوند. این کار را می توان با تجزیه پلیمر و یا انحلال یکی از اجزاء ضمن نگه داشتن جزء دیگر انجام داد. اگر PET حفظ شود، پیشنهاد شده که پنبه را با اسید (Ouchi et al 2010) و یا میکروب (Bernd and Gerhard 1996) تجزیه کرد. انحلال پنبه نیز با استفاده از حلال هایی نظیر مایعات یونی و یا N-متیل مورفولین N-اکسید (NMMO) و جداسازی دو جزء از طریق فیلتراسیون نیز پیشنهاد شده است (De Silva et al. 2014; Jehanipour et al. 2010).

روش برعکس یعنی نگه داشتن پنبه و تجزیه یا انحلال پلی استر نیز امکان پذیر است. به دو دلیل اصلی در این مطالعه این رویکرد دنبال شد: اول اینکه در صورتی که قرار باشد بخش پلی استر حفظ شود، لازم خواهد بود که این پلی استر طی فرایند شستشو و استفاده تجزیه نشود. اما از آنجا که فرایند شستشو غالباً تحت شرایط قلیایی انجام می شود و پیوندهای استری در الیاف PET به قلیا حساس هستند، این احتمال وجود دارد که پس از دفعات زیاد شستشو، تا حد زیادی تخریب می اتفاق بیفتد (International Fabricate Institute 1995). این تخریب می تواند در پروسه ذوب دوباره مشکل ساز شود؛ چراکه ممکن است PET



(Naik and Doraiswamy 1998).

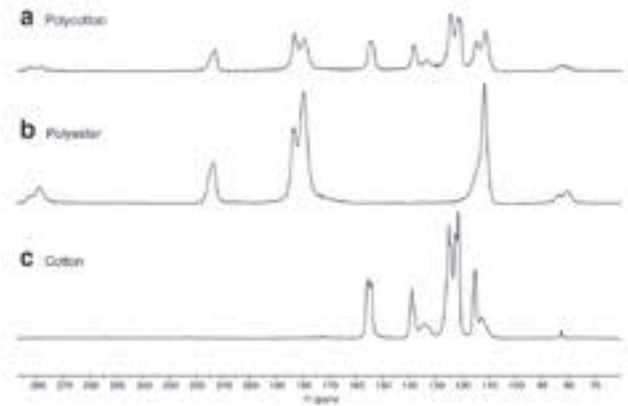
Lopez-Fonseca و همکارانش تفاوت‌های بین دو این دو نوع کاتالیست را آزمایش کردند و دریافتند که تنها تفاوت‌های جزئی بین کاتالیست با پایه یون آمونیوم و یا فسفونیم وجود دارد. لذا، این زنجیرهای جانبی هستند که بیشترین اثر کاتالیست را ایجاد می‌کنند. به هر حال لازم است که به یون مقابل نیز توجه شود تا اطمینان حاصل گردد که در ادامه فرایند مشکلی ایجاد نخواهد کرد.

در مقالات مختلف هیچ تحقیقی مبنی بر هیدرولیز قلبیایی به عنوان روشی برای تجزیه PET در منسوجات پلی کاتن به عنوان بخشی از پروسه بازیافت موجود نمی باشد. در این مطالعه، هیدرولیز قلبیایی پلی کاتن با اضافه کردن یک کاتالیست تغییر فاز به منظور جداسازی پنبه از PET در منسوجات مخلوط این دو مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این کار، دستیابی به محصولاتی است که قابل بازیافت به کالای نساجی باشند. محصولات نهایی جدا شده از این قرابند عبارتند از ترفتالیک اسید TPA، اتیلن گلایکول EG و پنبه. جداسازی و خالص سازی EG موضوع این مطالعه نبود. TPA حاصل را می توان از طریق پلیمریزاسیون دوباره با اتیلن گلایکول نو یا بازیافتی به PET تبدیل کرد و پنبه باقی مانده نیز می تواند بسته به کیفیت آن احتمالا به الیاف سلولزی بازیافتی نظیر ویسکوز یا لیوسل تبدیل شود.

روش کار

مواد اولیه

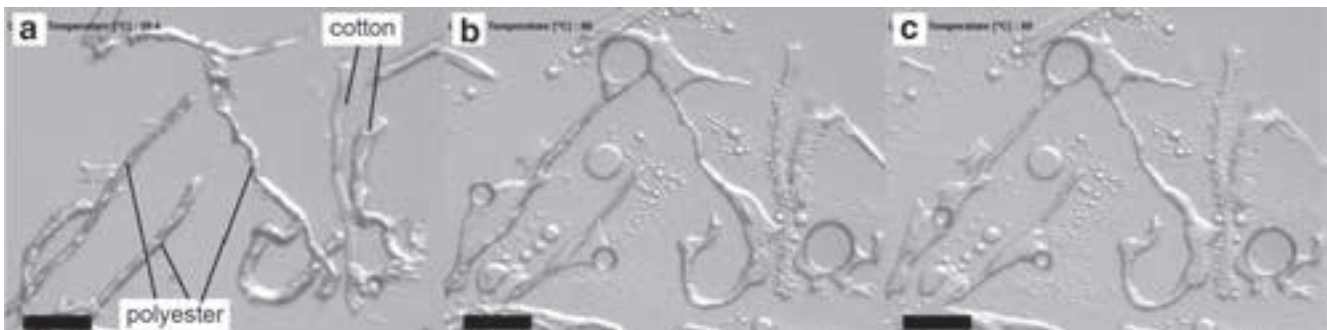
در این مطالعه از ملحفه های تختخوابی ارائه شده توسط یک تامین کننده بزرگ منسوجات خدماتی استفاده شد. ملحفه ها قبل از بازیافت شیمیایی به قطعه های کوچک بریده شد و الیاف آن توسط ماشین های خردکن Wiley بیرون کشیده شد. بنزیل تری بوتیلن آمونیم کلراید BTBAC با درصد خلوص ۹۸ درصد، سدیم هیدروکسید (reagent grade)، و سولفوریک اسید (reagent grade-95-97%) از شرکت Sigma Aldrich مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی خریداری شده بدون هیچگونه خالص سازی بعدی بکار برده شد.



شکل ۳ طیف NMR مربوط به a ملحفه های پلی کاتن مورد استفاده در این مطالعه، b پلی استر خالص PET و c پنبه خالص

با افزودن یک کاتالیست تغییر فاز برای تجزیه PET در دماهای متوسط ۷۰-۹۰ درجه سانتیگراد و محیطی بازی در حد ۵-۱۵ درصد NaOH بسیار موثر است (López-Fonseca et al. 2009; Polk et al. 1999; Das et al. 2007; Kosmidis et al. 2001).

هیدرولیز PET در شکل ۱ نشان داده شده است. پیوندهای استری با حمله یونهای هیدروکسید شکسته شده و نمک دی سدیم ترفتالات و اتیلن گلایکول تشکیل می شود که هر دو در فاز مایع قابل انحلالند. پس از پایان واکنش، فاز آبی تا pH حدود ۲٫۵ تا ۳ اسیدی می شود که منجر به تشکیل و ته نشین شدن ترفتالیک اسید TPA می گردد. بدون حضور کاتالیزور تغییر فاز، فرایند هیدرولیز کمابیش کند پیش می رود چراکه یونهای هیدروکسید آبدوست در فاز آبی حل می شوند و PET یک ماده جامد آبدوست است. به همین دلیل از کاتالیست تغییر فاز استفاده می شود تا یونهای هیدروکسید را به سطح PET برساند تا موجب تسهیل واکنش شود (Naik and Doraiswamy 1998). بنابراین، کاتالیست تغییر فاز باید کاتیونیک باشد و به اندازه کافی خاصیت آلی داشته باشد تا چربی دوست باشد، اما به اندازه کافی کوچک باقی بماند که مانع از تاخیر استری شود (López-Fonseca et al. 2009; Polk et al. 1999). متداولترین انواع کاتالیستهای تغییر فاز آمونیوم چهارعاملی و یا نمکهای فسفونیم با زنجیرهای جانبی چربی دوست اند



شکل ۴ میکروگراف های هیدرولیز PET در ۰٫۱ mol BTBAC/kg، ۱۰٪ NaOH محلول در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، a در شروع ۲۳ درجه سانتیگراد، b پس از ۳۷ دقیقه، ۸۰ درجه سانتیگراد و c پس از ۱ ساعت در ۸۰ درجه سانتیگراد. مقیاس سایه رنگ در تصویر ۰٫۱ میلی متر است



محلول هیدرولیز انجام شد. غلظت NaOH در محلول هیدرولیز ۵، ۷٫۵ و ۱۰ درصد وزنی و دما ۷۰، ۸۰ یا ۹۰ درجه سانتیگراد و غلظت BT-5۲ میلی مول در کیلوگرم محلول هیدرولیز در نظر گرفته شد و دمای محلول به میزان مورد نظر افزایش یافت. پس از اضافه کردن ۵٫۰ گرم نمونه پلی کاتن خشک شده در آن، هیدرولیز آغاز گردید. طی فرایند هیدرولیز، نمونه های محلول هیدرولیز هر بار به میزان ۱٫۵ گرم بیرون کشیده شد تا دوره واکنش ادامه یابد.

پس از گذشت زمان مورد نظر واکنش (۲۴۰ تا ۴۲۰ دقیقه)، واکنش با فیلتر کردن ماده جامد باقیمانده (پنبه) توسط یک فیلتر میکروفایبر شیشه متوقف شد. سپس این پنبه باقیمانده آبکشی، خشک و توزین گردید. فاز مایع اسیدی شد و همانند آنچه در آزمایشات مقیاس کوچک ذکر کردیم، جداسازی گردید.

میکروسکوپی

در ادامه هیدرولیز الیاف پلی کاتن در بازه های زمانی ۱ ساعته، میکروگراف ها با استفاده از Zeiss SteREO Discovery.V12 مجهز به دوربین Axio Cam IC1 و یک مرحله گرمکن Linkam PE120 در دمای ۸۰ درجه سلنتی گراد بدست آمد. الیاف پلی کاتن در یک محلول قلیایی حاوی ۱۰ درصد وزنی NaOH و ۰٫۱ مول BTBAC قرار گرفت.

طیف سنجی فاز جامد C NMR

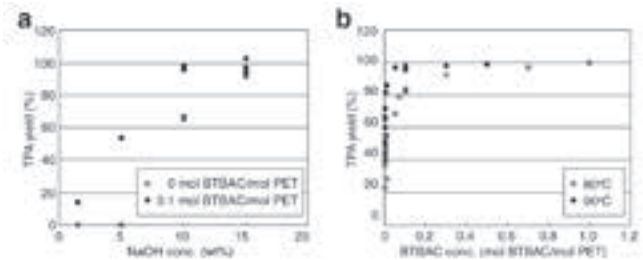
آزمایشات فاز جامد NMR با استفاده از یک دستگاه Varian Inova-600 در 14.7T و مجهز به یک پروب فاز جامد ۳٫۲ میلی متری انجام شد. کلیه اندازه گیری ها در 298 K و فرکانس چرخش ۱۵ kHz با توالی پالس CP/MAS انجام گرفت. تعداد برداشتها برای هر اسپکتروم ۱۶۳۸۴ بود و کلیه طیف ها با استفاده از ترم افزار MestReNova 8.1 بررسی گردید. برای کلیه طیف ها اصلاح پایه چندجمله ای بکار گرفته شد.

طیف سنجی NMR فاز محلول

آزمایشات NMR فاز محلول بر روی یک دستگاه Bruker Advance III HD در 18.8 T و مجهز به یک TXO cryoprobe ۵ میلی متری و روبات تعویض نمونه انجام شد. اندازه گیری ها در 298 K صورت گرفت. برای طیف ¹H، ۶۴ برداشت و برای طیف ¹³C، ۱۰۲۴ برداشت ثبت شد. قبل از آنالیز نمونه فیلتر شده، آب موجود پیش از افزودن DMSO-d₆ به فاز جامد تبخیر شد. TPA جداسازی شده مستقیماً در DMSO-d₆ حل شد.

آنالیز میزان TPA با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب UV

با استفاده از یک دستگاه UV-vis (Specord 205, Analytic jena) spectrophotometer با محلول اولیه هیدرولیز در زمینه میزان جذب در ۲۴۲ nm برداشت شد. محاسبات غلظت برای آزمایشات در مقیاس بزرگ برای حذف حلال و TPA تنظیم گردید.



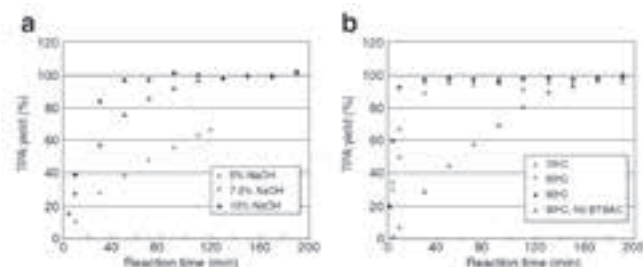
شکل ۵ a محصول TPA در برابر غلظت NaOH با و بدون افزودن BTBAC در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد b محصول TPA در غلظت های مختلف BTBAC در دمای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد با استفاده از ۱۰% NaOH. هر دو شکل مربوط به آزمایشات مقیاس کوچک است و مدت زمان واکنش ۱۰۰ دقیقه

آزمایشات در مقیاس کوچک

آزمایشات در مقیاس کوچک در لوله های مدرج فالكون ۵۰ میلی لیتری انجام شد. غلظت NaOH ۱۰ یا ۱۵ درصد وزنی و غلظت BTBAC بین ۰ تا ۱ مول BTBAC در مول واحد تکرار شونده PET بود که ۱ مول در مول معادل ۵۲ میلی مول BTNAC در هر کیلوگرم محلول هیدرولیز است. آزمایشات هیدرولیز با مخلوط کردن NaOH و BTBAC در آب و رساندن آنها به غلظت های انتخاب شده شروع شد و سپس محلول حاصل تا دمای مد نظر (۸۰ یا ۹۰ درجه سانتیگراد) گرم شد. واکنش با افزودن ۱٫۰ گرم نمونه پلی کاتن خشک به لوله مدرج آغاز شد و هیدرولیز در مدت زمان تعیین شده (۱۵ تا ۲۴۰ دقیقه) ادامه یافت. سپس با فرو بردن لوله در مخزن یخ، دمای واکنش پایین آورد شد. فاز جامد باقی مانده با استفاده از یک فیلتر میکروفایبر شیشه جداسازی و آبکشی شد. فاز مایع با افزودن سولفوریک اسید تا Ph ۲-۳ اسیدی شد که منجر به ته نشینی TPA گردید. TPA با استفاده از یک فیلتر میکروفایبر شیشه جداسازی و آبکشی شد و پس از خشک شدن در یک آون ۱۰۵ درجه وزن TPA جدا شده تعیین گردید. TPA حاصل به عنوان درصدی از محصول قابل برداشت از PET با فرض آنکه PET با استری شدن مقادیر مولی یکسان TPA و EG تشکیل شده باشد، محاسبه شد.

آزمایشات در مقیاس بزرگ

آزمایشات مقیاس بزرگ در یک راکتور شیشه ای محتوی ۵۰۰ گرم



شکل ۶ وابستگی میزان تجزیه با زمان با افزایش غلظت NaOH (۵، ۷٫۵ و ۱۰% NaOH در ۷۰ درجه سلنتی گراد) و b افزایش دما (۷۰، ۸۰، ۹۰ درجه سانتیگراد) با و بدون BTBAC (۵۲ mmol در هر کیلوگرم محلول). هر دو شکل بر اساس آزمایشات مقیاس بزرگ رسم شده است.



را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که سیگنال‌های مربوط به هر دو ماده (PET و سلولز) در ملحفه پلی کاتن وجود دارد. نشانه‌ای از هیچ ماده دیگری در این طیف مشاهده نشد. آنالیزها بر اساس ISO 1833-11:2006 نشان داد که میزان PET موجود در ملحفه‌ها ۵۲ درصد است.

هیدرولیز و جداسازی TPA

هیدرولیز انتخابی PET را می‌توان بر روی میکروگراف‌های شکل ۴ دنبال کرد که در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. محلول هیدرولیز حاوی ۱۰ درصد NaOH و ۰٫۱ مول BTBAC در هر کیلوگرم محلول بود. میکروگرافها نشان می‌دهد که در فرایند هیدرولیز، PET تجزیه شده و این در حالی است که پنبه تنها متورم شده است. در طی فرایند تجزیه PET، میکروگرافها تشکیل یک فاز جدید در اطراف نواحی که الیاف PET قرار داشت به شکل حباب‌های مایع را آشکار می‌کنند. زمانی که PET هیدرولیز می‌شود سدیم ترفتالات آزاد می‌شود که این فاز جدید می‌تواند با توجه به غلظت‌های موضعی بالای سدیم ترفتالات توضیح داده شود.

تاثیر غلظت NaOH و کاتالیست تغییر فاز بر هیدرولیز

در آزمایشات مقیاس کوچک، نمونه‌ها به مدت ۱۰۰ دقیقه فرایند شدند و سپس واکنش سرد شد و محصولات طبق آنچه در بند روشها توضیح دادیم برداشت گردید. تاثیر غلظت NaOH و BTBAC و دما بر تجزیه PET با استفاده از این تنظیمات بررسی گردید. نتایج شکل ۵a نشان می‌دهد که هیدرولیز قلیایی PET بدون افزودن BTBAC پس از ۱۰۰ دقیقه و با ۱۵ درصد NaOH در محلول منجر به ۹۷٪ TPA می‌شود. در غلظت‌های زیر ۵ درصد برای NaOH، می‌توان گفت که بدون افزودن BTBAC هیچ محصول TPA ای آزاد نمی‌شود. زمانی

طیف‌سنجی به روش بازتاب کلی تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز طیف‌ها در دمای اتاق در هوا از $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با ۲۰ اسکن استفاده از یک طیف‌سنج PerkinElmer FT-IR مجهز به الماس GladiATR ATR از شرکت Pike Technologies ثبت گردید. رزولوشن 2 cm^{-1} و بازه‌های اسکن 0.5 cm^{-1} در نظر گرفته شد.

ویسکوزیته ذاتی

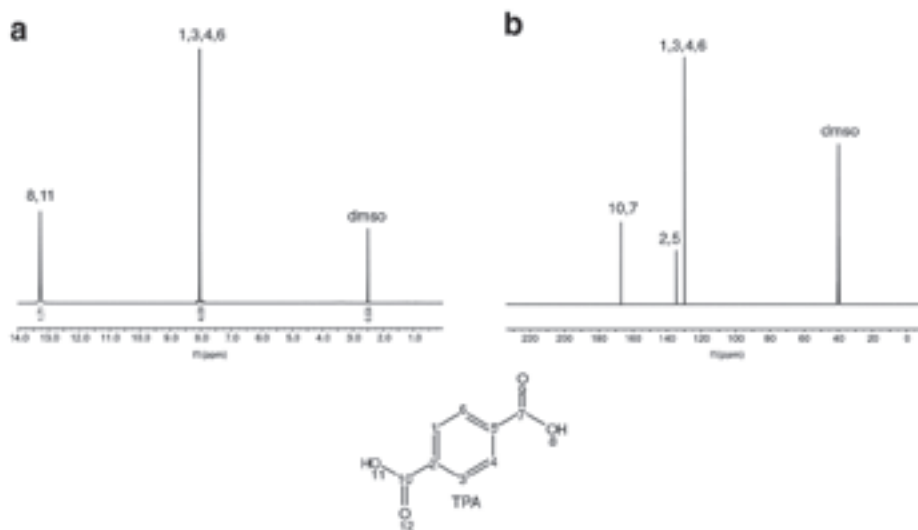
ویسکوزیته ذاتی نمونه‌های سلولزی پس از انحلال در CED از طریق اندازه‌گیری زمان لازم برای حرکت نمونه‌ها در یک لوله موئینه بر مبنای استاندارد ISO 551:2010 محاسبه گردید.

بحث بر روی نتایج

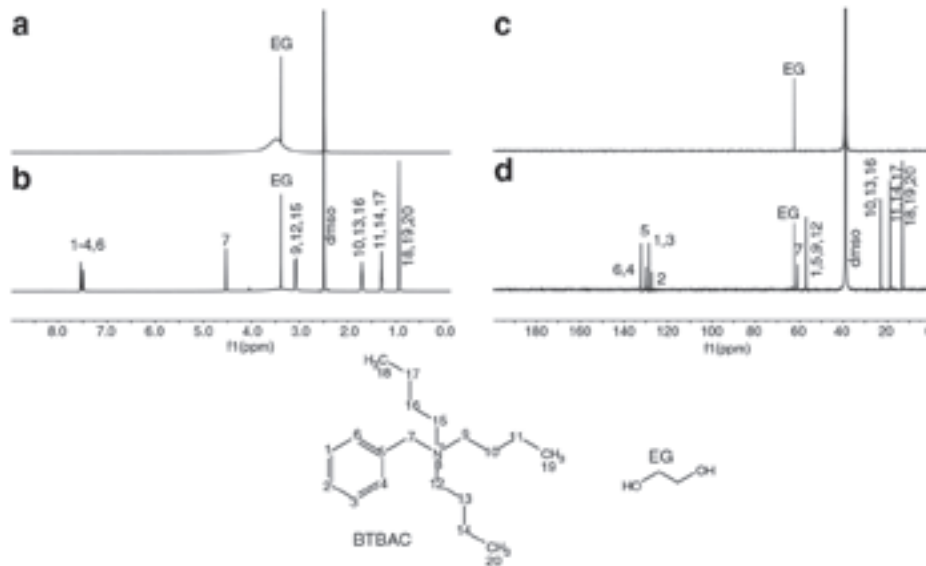
در این مطالعه، یک فرایند برای جداسازی پنبه از PET در منسوجات مخلوط این دو الیاف مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۲ شمایی از این فرایند را نشان می‌دهد. فرایند با تجزیه PET به دی سدیم ترفتالات و اتیلن گلایکول آغاز شد. پس از تکمیل فرایند تجزیه، پنبه باقی مانده را می‌توان فیلتر کرد. ماده فیلتر شده حاوی دو جزء PET (TPA) به شکل سدیمی و اتیلن گلایکول). پس از اسیدی کردن، TPA به شکل پروتونه شده ته نشین می‌شود که قابل فیلتر شدن است. بنابراین سه محصول مجزا از این فرایند به دست آمد که عبارتند از پنبه، TPA و یک محلول فیلتر شده که حاوی EG و مواد شیمیایی فرایند است.

مشخصات ملحفه‌ها

قبل از فرایند جداسازی، مشخصه‌های ملحفه‌های پلی کاتن با استفاده از طیف‌سنجی C NMR و روش تشریح شده در استاندارد ISO 1833-11:2006 تعیین گردید. شکل ۳ طیف NMR حالت جامد (a) مخلوط پلی کاتن، (b) یک نمونه PET خالص و (c) یک نمونه پنبه‌ای خالص



شکل ۷ طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ مربوط به TPA جداسازی شده پس از هیدرولیز قلیایی پلی کاتن در ۱۰٪ NaOH در ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴۰ دقیقه در آزمایشات مقیاس بزرگ با ۵۲ mmol BTBAC/kg محلول و پیک‌های مربوطه



شکل ۸ طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR مربوط به محلول فیلتر شده آزمایشات مقیاس بزرگ (۱۰٪ NaOH در دمای ۹۰ درجه). در a و c نتایج آزمایشات بدون BTBAC و در b و d با ۵۲ mmol BTBAC/kg محلول نشان داده شده است. قبل از آنالیز، آب محلول تبخیر شده و نمونه باقیمانده در DMSO-d₆ حل شد

سانتیگراد و ۱۰ درصد NaOH بدون افزودن BTBAC مقایسه شده است. نتایج این شکل نشان می دهد که نرخ واکنش با افزایش دما افزایش می یابد. هیدرولیز بدون BTBAC بسیار کندتر از مانی است که این افزودنی حضور دارد. با اینحال، پس از حدود ۱۵۰ دقیقه، PET بطور کامل تجزیه شد. این نشان می دهد که حضور افزودنی تنها بر شتاب تجزیه تاثیر گذار است و تجزیه کامل بدون افزودنی هم امکانپذیر است.

خلوص محصولات تجزیه PET

خلوص مواد بدست آمده پس از هیدرولیز نیز محاسبه شد. همانگونه که در بخش «روش‌ها» تشریح و در شکل ۲ نشان داده شد، TPA با کاهش pH (با افزودن سولفوریک اسید) ته نشین شده و از طریق قلیتراسیون از محلول هیدرولیز جدا شد. طیف های ^1H و ^{13}C NMR جزء ته نشین شده (محلول در DMSO-d₆) در شکل ۷ نشان داده شده است. تنها سیگنالهای قابل مشاهده مربوط به TPA است که نشان دهنده خلوص بسیار بالای این ماده است.

به منظور آنالیز محلول فیلتر شده در آزمایشات در مقیاس بزرگ، آب آن تبخیر شده و باقیمانده جامد در DMSO-d₆ حل شد.

محلولهای فیلتر شده آزمایشات مختلف با و بدون BTBAC از طریق طیف سنجی ^1H NMR و ^{13}C NMR آنالیز شدند؛ لطفاً به شکل ۸ رجوع نمایید.

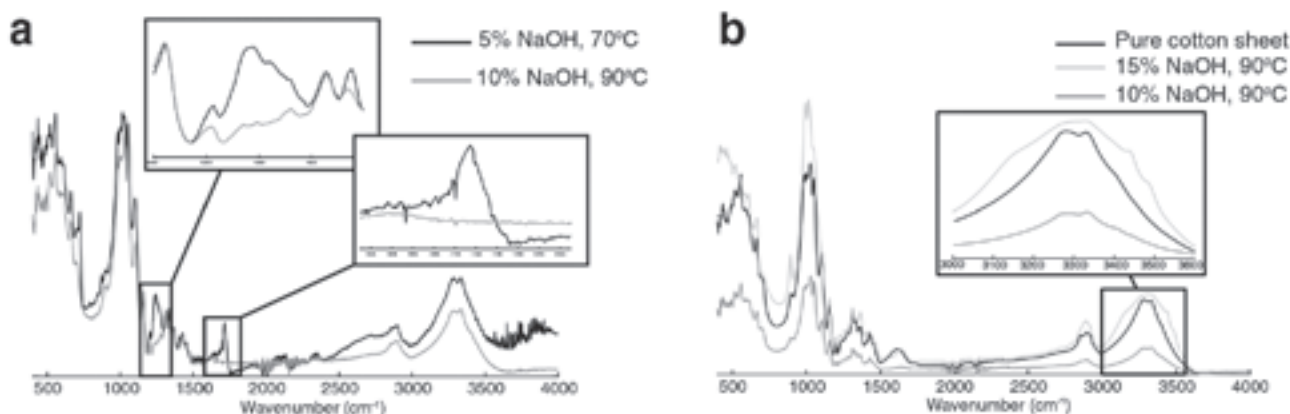
آنالیز طیف NMR محلول بدون حضور BTBAC در شکل‌های 8a, c نشان داد که EG جزء غالب است و هیچ جزء درگیری در محلول یافته نمی شود. در حضور BTBAC در شکل‌های 8b, d، تنها EG و BT- BAC یافت می شود. انتظار می رفت که حداقل نشانه هایی از حضور محصولات ناشی از تجزیه سلولز یعنی هیدروکسی اسیدها نیز وجود

که هیدرولیز در شرایط مشابه و در دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد اما با افزودن ۰.۱ مول BTBAC در هر مول واحد تکرار شونده PET انجام شد، برای هیدرولیز تقریباً کامل NaOH، PET با غلظت ۱۰٪ کافی بود. بعلاوه، با افزودن BTBAC، تجزیه جزئی PET حتی در غلظت ۵٪ NaOH مشاهده گردید.

شکل ۵b تاثیرات دما و افزودن BTBAC بر میزان هیدرولیز پس از ۱۰۰ دقیقه را نشان می دهد. در دماهای پایین تر آزمایش یعنی ۸۰ درجه سانتیگراد، تاثیر واضحی در نتیجه افزایش BTBAC بر میزان هیدرولیز قابل مشاهده است. قابل ذکر است که برای دستیابی به هیدرولیز کامل PET پس از ۱۰۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه، افزودن ۷-۱۰ مول BTBAC به ازای هر مول واحد تکرار شونده PET ضروری است. وقتی که دما تا ۹۰ درجه بالا می رود، نرخ هیدرولیز بالا می رود و برای دستیابی به همان درجه هیدرولیز در ۱۰۰ دقیقه واکنش افزودن تنها ۰.۵/۱ مول BTBAC در هر مول واحد تکرار شونده لازم است.

هیدرولیز در زمان ها و میزانهای مختلف قلیایی

در آزمایشات مقیاس بزرگ، نمونه ها بطور پیوسته در طول آزمایش برداشت و برای تست TPA با استفاده از طیف سنجی UV-vis آنالیز شدند. بدین ترتیب پیگیری میزان هیدرولیز PET امکانپذیر گردید. پنبه باقیمانده پس از اتمام آزمایشات جداسازی شده و میزان و ویسکوزیته ذاتی آن تعیین گردید. در شکل ۶a هیدرولیزهای در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد NaOH با هم مقایسه شده اند. نتایج نشان دهنده آن است که با افزایش غلظت NaOH، نرخ هیدرولیز افزایش می یابد. آزمایش ۵٪ NaOH در دمای ۷۰ درجه پس از ۱۲۰ دقیقه متوقف شد و در نتیجه آن تنها ۶۶ درصد TPA بدست آمد. در شکل ۶b وابستگی هیدرولیز به زمان در دمای ۷۰، ۸۰، ۹۰ درجه



شکل ۹ طیف ATR FT-IR باقیمانده جامد (پنبه) پس از هیدرولیز PET در a یک مقایسه بین نمونه ای با تنها ۶۶% محصول NaOH (5% TPA، ۷۰ درجه سانتیگراد، ۲۴۰ دقیقه) و نمونه ای با محصول کامل (۱۰% NaOH، ۹۰ درجه سانتیگراد، ۲۴۰ دقیقه) نشان داده شده. هر دو آزمایش مربوط به مقیاس بزرگ و 52 mmol BTBAC/kg محلول است. در b مقایسه ای بین ملحفه های خالص پنبه (به عنوان مرجع)، یک نمونه فرایند شده در 15% NaOH (۹۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰ دقیقه، آزمایش مقیاس کوچک، 52 mmol BTBAC/kg) و یک نمونه فرایند شده 10% NaOH (۹۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰ دقیقه، آزمایش مقیاس بزرگ، 52 mmol BTBAC/kg) نشان داده شده است

۲۴۰ دقیقه است که تاثیر زمان بر میزان تخریب را نشان می دهد. در صورت استفاده از این فرایند در بازیافت ملحفه ها، احتمال کاهش بیشتر ویسکوزیته طی فرایند شستشو نیز وجود دارد که می دانیم موثر بر کاهش ویسکوزیته ذاتی پنبه است (Palme et al. 2014).

داشته باشد؛ چرا که سلولز به عنوان ماده ای شناخته می شود که در عملیات تحت شرایط قلیایی این گونه محصولات را تولید کند، با این حال، آنالیز عمیق تر احتمالاً حضور مقادیری از محصولات ناشی از تجزیه سلولز را نشان خواهد داد.

جمع بندی

در این مقاله روشی برای جداسازی اجزاء ملحفه های پلی کاتن به نومرهای PET یعنی EG و TPA و حفظ پنبه باقیمانده را معرفی نمود. نتایج کار نشان داد که: PET - NaOH را می توان به طور کامل طی مدت ۴۰ دقیقه در 10% BT- در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و با افزودن ۵۲mmol از BAC در هر کیلوگرم محلول به طور کامل تجزیه کرد و TPA خالص آن را بازیافت نمود.

- با افزایش دما، غلظت NaOH و BTBAC سرعت انجام واکنش افزایش می یابد.
- هیدرولیز بدون حضور BTBAC نیز منجر به حصول مواد خالص می شود اما در این شرایط نیاز به مدت زمان بیشتری برای فرایند است که به نوبه خود میزان پنبه حاصل را کاهش می دهد.
- جداسازی پنبه و TPA به عنوان دو محصول خالص نشان می دهد که این بازیافت را می توان با پلیمیزاسیون مجدد TPA با اتیلن گلایکول (نو یا بازیافتی) تکمیل کرد و امکان بکارگیری پنبه حاصل نیز در تولید الیاف سلولزی بازیافتی وجود دارد.

منبع:

Anna Palme, Anna Peterson, Hanna de la Motte, Hans Theliander and Harald Brelid
"Development of an efficient route for combined recycling of PET and cotton from mixed fabrics", *Textiles and Clothing Sustainability* (2017)

تعیین مشخصه های سلولز

شکل ۹a طیف های ATR FT-IR مربوط به نمونه های فرایند شده در ۵% NaOH در ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲۰ دقیقه و نیز ۱۰% NaOH در دمای ۹۰ درجه به مدت ۲۴۰ دقیقه را نشان می دهد. نمونه مربوط به ۵% NaOH همچنان محتوی PET تجزیه نشده است و پیک های مشاهده شده در حوالی ۱۷۲۰ و ۱۲۴۰ cm⁻¹ به احتمال بسیار زیاد مربوط به پیوندهای استری PET باقیمانده در نمونه است (Peterson ۲۰۱۵). در هر حال، این پیک ها در نمونه های فرایند شده در ۱۰% NaOH و دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قابل مشاهده نیست که نشان دهنده حذف کامل PET است. می دانیم که فریند کردن سلولز در محلول های قلیایی منجر به تبدیل شدن سلولز I به سلولز II می شود (Sjöström 1993). به منظور بررسی میزان پنبه از دست رفته و کاهش درجه پلیمریزاسیون، پنبه بازیافت شده پس از هیدرولیز PET جداسازی و توزین شد. بدین ترتیب محصول پنبه بر اساس وزن و ویسکوزیته ذاتی قابل محاسبه است. در شکل ۱۰ ویسکوزیته ذاتی سلولز پنبه در مقابل میزان پنبه محصول فرایند ترسیم شده است. ویسکوزیته ذاتی سلولز را می توان به درجه پلیمریزاسیون آن ربط داد و نتایج نشان می دهد که دما تاثیر زیادی بر میزان تجزیه پنبه دارد، این تاثیر هم در کاهش وزن و هم کاهش ویسکوزیته قابل مشاهده است. با این حال، نتایج فرایندهای معتدل تر نشان می دهد که حذف کامل PET بدون تجزیه جدی سلولز قابل دستیابی است. دو نمونه ای که کمترین وزن و ویسکوزیته ذاتی را داشتند مربوط به فرایندهای ۳۶۰ دقیقه بجای