

OBTENÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS DE CARBONO E MANGANÊS PARA DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET

Daniel Fernandes Baio (PIBIC/UEM), Thelma S. P. Cellet, Guilherme Miranda Pereira - Orientador. E-mail: gmpereira2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Goioerê, PR

Área e subárea do conhecimento: Química / Cinética Química e Catálise

Palavras-chave: catálise heterogênea; PET; despolimerização.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e aplicação de catalisadores heterogêneos à base de paina impregnada com MnSO_4 , visando a despolimerização de PET em BHET. A metodologia consistiu na impregnação da paina com MnSO_4 , H_3BO_3 e melamina, seguida de pirólise em atmosfera de N_2 . As amostras foram caracterizadas por DRX, espectroscopia de espalhamento Raman, isotermas de sorção de N_2 e testadas na glicólise do PET sob refluxo em etilenoglicol. Os resultados indicaram que a amostra D2 (paina + MnSO_4) apresentou maior simplicidade composicional e desempenho catalítico estável, alcançando 68,4% de rendimento de BHET, com boa reciclabilidade. Os testes de variação de tempo e carga catalítica permitiram determinar as melhores condições reacionais (3h e 1,5% m/m), com rendimentos comparáveis aos reportados na literatura. Esses resultados indicam que a abordagem desenvolvida é promissora para reciclagem química do PET e utilização de seus resíduos na produção sustentável de monômeros.

INTRODUÇÃO

A crescente produção de resíduos plásticos e a baixa taxa de reciclagem de PET motivam o desenvolvimento de rotas químicas eficientes para sua reutilização. A despolimerização via glicólise, catalisada por sólidos heterogêneos, surge como alternativa sustentável para obtenção de BHET, monômero que pode ser reutilizado na produção de novos polímeros. A paina, fibra natural proveniente da *Ceiba speciosa*, destaca-se como material de baixo custo, leve e altamente poroso, o que a torna um precursor promissor para a produção de suportes carbonáceos¹. Neste projeto, foram desenvolvidos catalisadores a partir da paina impregnada com MnSO_4 e aditivos, explorando sua aplicação na despolimerização de PET, com enfoque na simplicidade do catalisador e no desempenho reacional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Fibras de paina (*Ceiba speciosa*), Sulfato de Manganês (II) hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), melamina e ácido bórico (H_3BO_3).

Métodos

As painas foram coletadas no Campus sede da UEM e as fibras foram extraídas, lavadas com H₂O destilada fervente e secas a 60 °C. Em seguida, 0,250 g de fibra foi impregnada em solução de MnSO₄ (192 mg) e H₃BO₃ (31 mg) e seca a 50 °C, resultando na amostra P1. Duas outras amostras foram preparadas de forma semelhante, impregnando as fibras com apenas MnSO₄ (192 mg) ou MnSO₄ (192 mg), H₃BO₃ (31 mg) e Melamina (63 mg), resultando nas amostras P2 e P3, respectivamente. As amostras foram submetidas à pirólise em forno tubular sob N₂ (50 mL/min), com aquecimento de 4 °C/min até 200 °C e 3 °C/min até 800 °C, em que permaneceram por 30 min em cada patamar. Após a pirólise as amostras P1, P2 e P3 foram denominadas de D1, D2 e D3. A caracterização dos materiais carbonáceos foi realizada por espectroscopia Raman (λ de 532 nm e 20 mW), Difração de Raios-X (DRX, λ de 0,154 nm, 30 kV e 10 mA) e sorção de N₂. Para a glicólise, 1,0 g de PET (0,5 x 0,5 cm), obtido de garrafas d'água, foi adicionado à 14 g de etilenoglicol e ebulido por 2, 3 ou 4h, na presença de 0,75 à 4,5% de catalisador (em relação a massa de PET usada). O produto da catálise foi caracterizado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizada sob N₂ (100mL/min) a 10 °C/min. O teste de reciclabilidade foi realizado utilizando 1,5% e catalisador em 3 h de reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos difratogramas de DRX, Figura 1-(I), revelou picos característicos em 29,5°, 34,1° e 49,1° atribuídos ao MnS (JCPDS 72-1534), confirmando a incorporação dessa fase após a pirólise². Ainda foram identificados picos em 30,9° e 33,0°, compatíveis com a fase tetragonal do Mn₃O₄ (JCPDS 03-065-2776), também reportada em sistemas carbonáceos contendo manganês³. Esses resultados indicam que as amostras sintetizadas apresentam múltiplas fases cristalinas de manganês, sugerindo interação complexa entre o precursor metálico e a matriz de carbono.

Os espectros Raman, Figura 1-(II), evidenciaram duas bandas principais em aproximadamente 1350 cm⁻¹ (banda D) e 1580 cm⁻¹ (banda G), que são características de amostras carbonáceas. A banda D é originada da vibração radial de anéis hexagonais (regiões defeituosas), enquanto a banda G é referente a um processo de espalhamento Raman de primeira ordem devido ao estiramento de ligações C-C do tipo sp² (regiões gráficas)⁴. Pode ser verificado que houve aumento na razão I_D/I_G com a adição somente de ácido bórico e na adição conjunta do ácido com Melamina. A elevação nessa razão significa uma diminuição o grau de organização das camadas carbônicas, ou seja, a presença de ácido bórico e melamina no processo de pirólise induzem a uma estrutura carbônica com mais defeitos. Além disso, há um pico na região de 635 cm⁻¹ referente ao sulfeto de manganês⁵, o que corrobora com os dados de DRX. As isotermas de sorção de N₂ mostraram perfil tipo IV para D1 e D2, com áreas superficiais BET de 90 e 120 m²/g, respectivamente, enquanto D3 exibiu apenas 5 m²/g.

Os três catalisadores mostraram-se eficientes e seletivos na glicólise do PET, convertendo 100 % do PET e gerando como produto principal o BHET, confirmado pelo ponto de fusão em 110 °C obtido no DSC, Figura 1-(III)⁶. No entanto, como pode ser verificado na Figura 2-(I), o catalisador D3 produziu somente 58 % de BHET enquanto D1 e D2 resultaram em 65 e 62%, respectivamente. Assim, para avaliação da influência do tempo reacional e da proporção de catalisador na glicólise a amostra D2 foi selecionada como catalisador ideal, por sua composição mais simples (paina impregnada apenas com MnSO_4) e rendimento em BHET semelhante à D1. Avaliando o tempo reacional com 1,5% de catalisador, Figura 2(II), o melhor resultado foi obtido em 3h (68,40%), seguido por 2h (62,16%) e 4h (65,44%), mostrando que 3h de reação é o tempo ideal para glicólise no sistema utilizado. Na sequência, variando a carga catalítica em 3h de reação, Figura 2-(III), o valor ótimo permaneceu em 1,5%, enquanto concentrações menores (0,75%) ou maiores (3,0% e 4,5%) reduziram significativamente o rendimento de BHET. Por fim, a reciclabilidade do catalisador sob a condição ótima (carga 1,5% e 3h de reação) manteve alta estabilidade, com 100% de conversão de PET e rendimentos de BHET de 68,40%, 68,22% e 68,11% em três ciclos consecutivos. A análise dos produtos da catálise por DSC confirmou a presença de BHET pelo pico endotérmico a 110 °C, correspondente ao ponto de fusão do respectivo monômero.

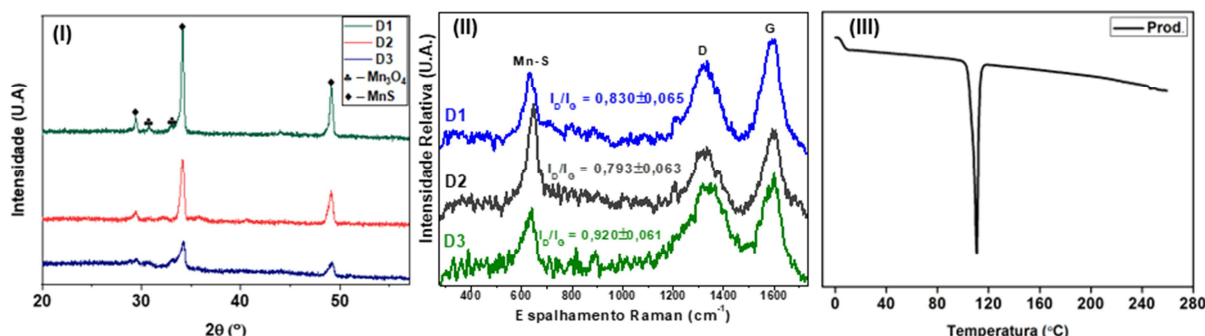


Figura 1. (I) Difração de Raios X das amostras D1, D2 e D3. (II) Espectros de espalhamento Raman das amostras pirolisadas D1, D2 e D3. (III) Pico endotérmico (em 110 °C) obtido através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizada nos produtos da catálise.

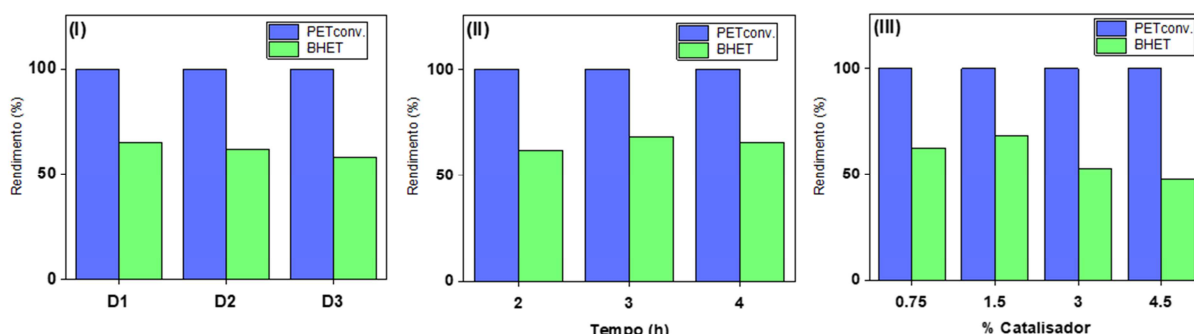


Figura 2. (I) Resultados catalíticos obtidos através da reação de glicólise do PET durante 2 h. Resultados catalíticos obtidos da reação de glicólise do PET variando (II) o tempo de reação e (III) a porcentagem de catalisador em relação a massa de PET e para a amostra D2.

CONCLUSÕES

Os catalisadores à base de paina impregnada com MnSO_4 mostraram-se eficientes e seletivos na despolimerização de PET, convertendo 100% do polímero e gerando rendimentos de BHET de até 68%, com destaque para a amostra D2. As melhores condições foram 3 h de reação e 1,5% m/m de catalisador, com excelente estabilidade após três usos. A estratégia proposta contribui para o desenvolvimento de rotas sustentáveis na reciclagem química de PET.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à Fundação Araucária e à UEM pelo apoio financeiro e institucional.

REFERÊNCIAS

- ¹ XIANG, H. F. et al. Investigation on sound absorption properties of kapok fibers. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 31, n. 3, p. 521-529, Mar 2013. ISSN 0256-7679. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10118-013-1241-8>
- ² ZHU, J. et al. Facile synthesis of MnS nanoparticles embedded in S,N codoped three-dimensional graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 245, p. 133-139, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.011>
- ³ AL-OTAIBI, A. A. et al. Coriandrum sativum seeds as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 33, n. 1, p. 1-12, 2024. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/192980>
- ⁴ FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, p. 235-246, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- ⁵ ZHANG, X. et al. Encapsulation of MnS nanocrystals into N, S-co-doped carbon as anode material for full cell sodium-ion capacitors. *Materials*, v. 13, n. 17, p. 3786, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-020-0367-9>
- ⁶ MENDIBURU-VALOR, E.; MONDRAGON, G.; GONZÁLEZ, N.; KORTABERRIA, G.; ECEIZA, A.; PEÑA-RODRÍGUEZ, C. Improving the efficiency for the production of bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from the glycolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) (PET) in a pressure reactor. *Polymers*, Basel, v. 13, n. 9, p. 1461, 30 abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091461>