

MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM COBALTO PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES NA GLICÓLISE DE PET

Mônica dos Santos (PIBIC/CNPq), Thelma S. P. Cellet, Guilherme Miranda Pereira (Orientador). E-mail: gmpereira2@uem.br

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

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

Palavras-chave: Reciclagem Química; Paina; Catalisadores.

RESUMO

Este estudo investigou a utilização de fibras de paina (*Ceiba speciosa*) como suporte na produção *in situ* de catalisadores para despolimerização do PET via glicólise, visando o monômero BHET. As fibras impregnadas com CoCl_2 , melamina, H_3BO_3 e H_3PO_4 , foram pirolisadas à 800°C para obter materiais carbonáceos. As caracterizações foram realizadas por FTIR, TGA, Raman, XRF e DSC. Na glicólise ficou evidenciado que a utilização de 1,5% de catalisador em 2h de reação proporcionou o melhor rendimento de BHET, indicando maior seletividade na produção do monômero. Os resultados demonstram que as fibras de paina são uma alternativa viável e sustentável para produção de catalisadores para glicólise do PET.

INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais versáteis amplamente utilizados em embalagens e dispositivos eletrônicos. Porém, seu descarte incorreto tem gerado impactos ambientais graves devido à sua baixa biodegradabilidade. A reciclagem química, como a glicólise, destaca-se por converter o PET em um monômero reutilizável, o Tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) (ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P., 2004).

Catalisadores metálicos são eficientes para glicólise, mas possuem risco de contaminação ambiental e a dificuldade de separação limita o seu uso. Como alternativa, a utilização de metais aliado a suportes sustentáveis vêm sendo explorados, com destaque para materiais carbonáceos derivados de biomassa (VEDRINE, J. C., 2019).

Proveniente do fruto da Paineira (*Ceiba Speciosa*), a paina destaca-se por sua estrutura fibrosa oca concedendo-lhe uma porosidade excepcional. Composta por celulose e lignina, é um material leve, versátil e ecologicamente correto, oferecendo possibilidades para o desenvolvimento de produtos inovadores e sustentáveis (ZERGA, A. Y.; TAHIR, M., 2022). Este trabalho propõe a obtenção de catalisadores à base de cobalto em suporte carbonáceo pela pirólise de paina impregnada com sal de cobalto para a reciclagem do PET.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Fibras de paina (*Ceiba speciosa*). Cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), melamina, ácido bórico (H_3BO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4).

Métodos

Frutos de *Ceiba speciosa* (paina) foram coletados no Campus sede da UEM. As fibras foram extraídas, lavadas com H_2O destilada fervente e secas a 60°C . Em seguida, 0,250 g de fibras foram impregnadas em solução de CoCl_2 (0,253 g) a 70°C por 30 min e secas a 50°C , resultando em amostra P1. Outras amostras foram preparadas de forma semelhante, com a impregnação das fibras em solução de CoCl_2 (0,253 g), melamina (63 mg) e H_3BO_3 (31,3 mg) (P3) ou mistura de H_3BO_3 (31,3 mg) e H_3PO_4 (26,4 μL) (P5) a 90°C . A mistura foi aquecida até secagem e as fibras secas a 50°C . As amostras foram submetidas à pirólise em forno tubular sob N_2 (50 mL/min), com aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ até 200°C e $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até 800°C , permanecendo por 30 min em cada patamar. Após a pirólise as amostras P1, P2 e P3 foram denominadas de M1, M3 e M5.

As fibras foram caracterizadas por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) e análise termogravimétrica (TGA). O TGA foi realizado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de platina até 850°C sob fluxo de 50 mL/min de N_2 . A caracterização dos materiais carbonáceos foi realizada por espectroscopia Raman (λ de 532 nm e 20 mW), Fluorescência de Raios-X (XRF), Difração de Raios-X (DRX, λ de 0,154 nm, 30 kV e 10 mA) e sorção de N_2 .

Para a glicólise, 1,0 g de PET (0,5x0,5 cm) obtido de garrafas d'água foi adicionado à 15 mL de etilenoglicol e ebulidos por 1 a 3 h, na presença de 1,5 ou 3% de catalisador. O produto da foi caracterizado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizada sob N_2 (100mL/min) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos espectros FTIR-ATR da paina (Figura 1-(I)) identificam-se bandas de estiramento O-H e C-H associados à celulose e lignina. Picos em 1735, 1368 e 1237 cm^{-1} foram atribuídos aos estiramentos de C=O, C-H e C-O, relacionados à lignina e à fragmentos acetilados de xilano da hemicelulose, respectivamente. No espectro da paina impregnada com melamina, observa-se o pico em 808 cm^{-1} , associado à vibração fora do plano do anel triazina (C-N-C) (YANG, Z. et al., 2022). Assim, verifica-se que os principais componentes da fibra são celulose, lignina e xilana.

A estabilidade térmica das fibras e a fração residual após a pirólise foram avaliada pelo TGA (Figura 1-II). A paina apresentou degradação da fração lignocelulósica em $225\text{-}390^\circ\text{C}$, com 13,5% de resíduo. Amostras impregnadas com CoCl_2 mostram perda de H_2O de cristalização ($100\text{-}160^\circ\text{C}$) e decomposição catalisada por metal em $\sim 180^\circ\text{C}$. A presença de H_3BO_3 e H_3PO_4 aumentou o resíduo carbonáceo, devido às propriedades retardantes de chama que protegem a matéria orgânica durante a pirólise. Um requisito importante para utilização de biomassa

como precursor carbonáceo é produzir alto rendimento de carbono. A adição dos ácidos causou um aumento no rendimento de 26,8% (M1) para 29% (M3) e 32% (M5) devido ao efeito sinérgico de cada ácido como retardantes de chama, que protegem as fibras durante a pirólise.

A espectroscopia Raman é utilizada na caracterização de materiais carbonáceos, pois é sensível para analisar ligações covalentes altamente simétricas. Na Figura 1-(III) os espectros apresentam bandas em 1340 cm^{-1} (D, desordem estrutural) e 1590 cm^{-1} (G, grafítica), com razão I_D/I_G indicando maior desordem nas amostras contendo ácido.

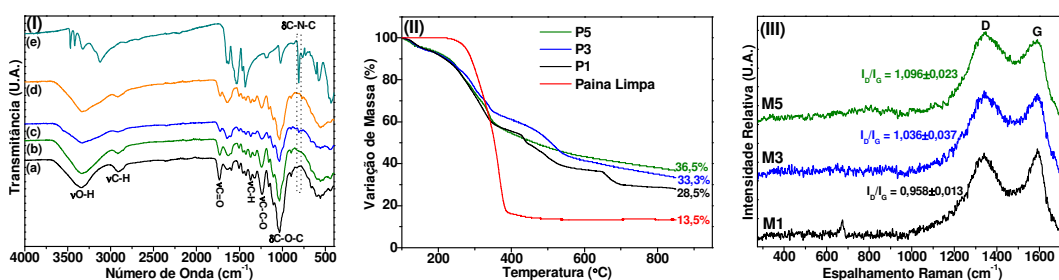


Figura 1 – (I) Espectros de FTIR para a paina limpa (a), P1 (b), P3 (c), P5 (d) e da Melamina pura (e). (II) TGA da paina limpa e das amostras P1, P3 e P5. (III) Espectros de Raman para M1, M3 e M5.

A avaliação da composição de metal nos materiais carbonáceos, realizada por espectroscopia XRF, demonstrou que a porcentagem de Co aumentou após pirólise (41,57% para M1; 43,16% para M3; 59,76% para M5) em relação P1, P3 e P5. Isso se deve à decomposição da parte orgânica (lignocelulósica) das fibras, concentrando a fração inorgânica no material pirolizado.

No DRX (Figura 2-(I)) verifica-se picos em $44,1^\circ$ e $51,4^\circ$ indicam que a formação de Co^0 (PDF-15-0806). Na amostra M5, além dos picos de Co^0 , há picos de baixa intensidade em $20,4^\circ$ e $25,5^\circ$ atribuídos a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-01-070-2080) e em $40,9^\circ$ e $43,4^\circ$ referentes à Co_2P (PDF 32-0306).

As isotermas de adsorção de N_2 evidenciaram diferenças na porosidade. A amostra M1 apresentou a maior área superficial BET ($317\text{ m}^2/\text{g}$), seguida da M3 ($242\text{ m}^2/\text{g}$), já a M5 mostrou uma área muito reduzida ($2\text{ m}^2/\text{g}$). Essa diferença pode ser devido a maior presença de derivados metálicos como mostrado pelo XRF. Isso indica que os aditivos nas fibras têm papel crucial na formação da estrutura porosa final.

Na Glicólise do PET, os três catalisadores apresentam atividade promissora, convertendo 91 (M5), 94 (M1) e 100% (M3) do PET, utilizando 2h de reação e 1,5% de catalisador. O produto foi analisado por DSC, com pico endotérmico em 110°C , indicando que o produto principal é o BHET (FRIEDEL, B.; GREULICH, W. S., 2006), evidenciando a seletividade na despolimerização. O catalisador M3 foi selecionado para avaliar a influência da quantidade de catalisador e tempo de reação. Como mostrado na Figura 2-(II), o aumento na proporção de catalisador de 1,5% para 3% resultou em ligeira redução na conversão (de 99 para 98%), indicando que a dosagem de 1,5% é ideal para a reação, equilibrando alta conversão e a economia de catalisador. A Figura 2-(III) mostra que o tempo de 2h é ideal, pois apresentou maior conversão e rendimento de BHET em relação à 1h e 3h de reação.

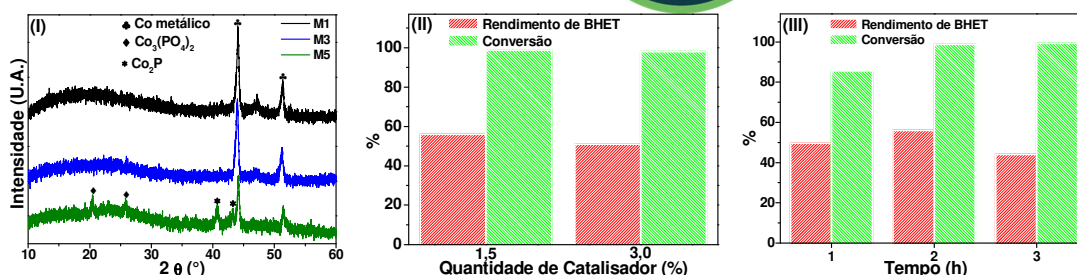


Figura 2 – (I) DRX das amostras M1, M3 e M5. (II) Efeito da quantidade de catalisador M3 com 2h de reação. (III) Efeito da variação do tempo na reação com a quantidade de catalisador de 1,5%.

CONCLUSÕES

O trabalho mostrou que as fibras de paina, são uma alternativa promissora de suporte para produzir catalisadores *in situ* para despolimerização do PET. A utilização de fibras de paina impregnada com CoCl₂, melamina e H₃BO₃ resultou em excelentes propriedades catalíticas com apenas 1,5% de catalisadores e 2h de reação. Além disso, também foi altamente seletivo produzindo somente BHET.

AGRADECIMENTOS

UEM, CNPq e Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS

- ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development. **Water, Air and Soil Pollution: Focus**, 2004. Disponível em: doi.org/10.1023/B:WAFO.0000044812.47185.0f >. Acesso em: 27 ago. 2025.
- FRIEDEL, B.; GREULICH, W. S. Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin. **Small**, v. 2, n. 7, p. 859-863, Jul 2006. ISSN 1613-6810. Disponível em: < doi.org/10.1002/sml.200500516 >. Acesso em: 12 ago. 2025.
- VEDRINE, J. C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1627-1636, Nov 2019. ISSN 0253-9837. Disponível em: < [doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63162-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63162-6) >. Acesso em: 27 ago. 2025.
- YANG, Z. et al. Mesopore and composition structure of kapok fiber. **CELLULOSE**, v. 30, n. 2, p. 789-799, 2022. Disponível em: < doi.org/10.1007/s10570-022-04965-0 >. Acesso em: 27 ago 2025.
- ZERGA, A. Y.; TAHIR, M. Biobased Kapok Fiber Nano-Structure for Energy and Environment Application: A Critical Review. **Molecules**, v. 27, n. 22, Nov 2022. Disponível em: < doi.org/10.3390/molecules27228107 >. Acesso em: 12 ago. 2025.