INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS COM Mn NA GLICÓLISE 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 / Físico-Química

Palavras-chave: Biomassa; Glicólise de PET; BHET.

RESUMO

O presente trabalho avaliou a influência da temperatura final de pirólise sobre a estrutura e a atividade catalítica de materiais carbonáceos contendo Mn, obtidos de fibras de paina (Ceiba speciosa) impregnadas com $MnSO_4$. As fibras foram pirolisadas sob N_2 a 400 e 600 °C, e uma amostra preparada anteriormente a 800 °C foi usada como referência. Os materiais foram caracterizados por Raman, DRX e TGA e aplicados na glicólise de PET por 3 h com 1,5% (m/m) de catalisador. As razões I_D/I_G e o deslocamento da banda D indicaram que temperaturas crescentes de pirólise produziram domínios aromáticos maiores, ricos em bordas e defeitos, mas sem aumento grafítico. O DRX mostrou picos compatíveis com MnO, Mn_3O_4 e, sobretudo a 800 °C, sinais intensos de α-MnS. Todas as amostras converteram 100% do PET, com rendimentos de BHET de 75,81%, 79,11% e 65,44%, respectivamente.

INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é amplamente produzido e empregado em embalagens e fibras, porém sua baixa biodegradabilidade tornam o gerenciamento de resíduos um problema ambiental. Neste contexto, a reciclagem química destaca-se, uma vez que a clivagem das cadeias poliméricas permite recuperar moléculas menores de alto valor agregado. Na glicólise de PET por etilenoglicol, por exemplo, o principal produto formado é bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET). No entanto, a reação de glicólise é lenta e catalisadores devem ser empregados para acelerar o processo e aumentar a seletividade para BHET. Diversos compostos metálicos apresentam atividade na glicólise do PET,[1] no entanto a recuperação da mistura reacional pode ser problemática.

Espécies metálicas podem ser suportadas em matrizes carbonáceas obtidas de biomassa, favorecendo a recuperação do catalisador. Fibras de paina (*Ceiba speciosa*) possuem estrutura tubular e podem ser convertidas em estruturas carbônicas por pirólise. A temperatura do processo pode modificar simultaneamente a organização do carbonácea e a composição das espécies inorgânicas. Neste trabalho buscou-se correlacionar a temperatura final de pirólise (400, 600 e 800 °C)

e estrutura dos materiais à eficiência na glicólise do PET.

MATERIAIS E MÉTODOS

As painas foram coletadas na UEM e secas a 40 °C por 48 h. Após separação das sementes, as fibras foram lavadas em água fervente sob agitação por 90 min. Para a impregnação do Mn, 0,50 g de paina foi umedecida com 10 mL de etanol e colocada em contato com 0,3845 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ dissolvido em 45 mL de água destilada, equivalente a 25% de Mn em massa relação às fibras. A mistura foi aquecida sob agitação até que restasse as fibras úmidas e seca em estufa a 60 °C.

As fibras impregnadas foram pirolisadas sob N_2 (50 mL min^{-1}) em duas etapas: aquecimento até 200 °C a 4°C min^{-1}, seguido de aquecimento até a temperatura final de 400, 600 ou 800°C a 3°C min^{-1}, permanecendo 30 min em cada patamar. Os sólidos foram avaliados por Espectroscopia Raman (532 nm), DRX e TGA.

A atividade catalítica foi avaliada em refluxo com 1,0 g de PET, 12,6 mL de etilenoglicol e 1,5% (m/m) de catalisador por 3 h. Após filtração, o BHET foi recristalizado, seco e calculou-se a conversão de PET e o rendimento de BHET.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros Raman, Figura 1a, exibem as bandas D, que corresponde a estruturas de carbono desordenadas e G associada a domínios de carbono grafítico ou com ligação sp^2, características de materiais carbonáceos. A razão I_D/I_G aumentou com a temperatura de pirólise, passando de 0,677 a 400 °C para 0,777 a 600 °C e 1,002 a 800 °C. Além disso, a posição da banda D apresentou deslocamento para menores números de onda, de 1370,4 cm^{-1} a 400 °C para 1338,5 cm^{-1} a 800 °C, enquanto a banda G permaneceu na região de 1580-1590 cm^{-1}. Esses resultados são consistentes com o reportado para carvões lignocelulósicos submetidos a temperaturas crescentes de pirólise, nos quais o aumento de I_D/I_G acompanhado pelo *redshift* de D foi associado à condensação de pequenas estruturas carbonáceas amorfas em domínios aromáticos maiores e mais condensados, ainda contendo bordas e defeitos responsáveis pela ativação da banda D, sem aumento da formação de carbono grafítico. [2]

A estabilidade térmica das fibras limpa e impregnada assim como a percentagem residual após a pirólise foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). A paina limpa sofre uma redução significativa de massa entre 225 e 390°C devido à destruição da fração celulósica. Já na paina impregnada com Mn é possível observar dois eventos principais com redução significativa de massa: um referente à degradação da fração orgânica (biomassa lignocelulósica) e outro à decomposição do $MnSO_4$. Além disso, presença do Mn antecipa o início da decomposição térmica da fibra, o que pode ser atribuído ao fato de metais de transição atuarem como catalisadores na decomposição de compostos orgânicos.[3] É notório que amostra contendo Mn apresenta maior massa residual, o que pode ser devido a fração inorgânica derivada de compostos de Mn. A perda de massa de 55,1% após 650°C

é equivalente a reação de conversão de $MnSO_4$ em MnS na presença de carbono, de acordo com a Reação 1. A formação de MnS foi confirmada por difração de Raios X (DRX), que será discutida a seguir.

$$MnSO_4(s) + 2C(s) \rightarrow MnS(s) + 2CO_2(g) \qquad (R.1)$$

O DRX evidencia a influência da temperatura de pirólise sobre a natureza das fases cristalinas de Mn formadas nos materiais carbonáceos. A amostra preparada a 400 °C apresentou picos de baixa intensidade e uma contribuição difusa associada à matriz carbonácea pouco ordenada. Com o aumento da temperatura observou-se maior definição nos sinais, indicando progressiva transformação e cristalização das espécies contendo manganês. A 800 °C, picos intensos foram observados próximos de 29,6°, 34,3°, 49,2° e 58,5°, compatíveis com a fase cúbica α-MnS (PDF 72-1534), indicando que a atmosfera redutora gerada durante a pirólise da biomassa favoreceu a conversão das espécies derivadas do $MnSO_4$ em MnS. Picos atribuíveis a MnO (PDF 04-0326), Mn_3O_4 (PDF 24-0734) e $MnSO_4$ (PDF 29-0898) foram observados, principalmente nas amostras pirolisadas a 400 e 600°C. O estreitamento e aumento da intensidade dos sinais a 800 °C indicam um maior desenvolvimento dos domínios cristalinos das fases contendo manganês. A formação de MnS a partir de pirólise de $MnSO_4$ em materiais carbonáceos submetidos a tratamento térmico é relatada na literatura[4], reforçando que a temperatura de pirólise pode modificar significativamente a natureza das espécies de Mn presentes no material.

O desempenho catalítico dos materiais é apresentado na Figura 1c. Todas as amostras promoveram 100% de conversão do PET, demonstrando elevada atividade para a despolimerização do polímero nas condições empregadas. Entretanto, diferenças significativas foram observadas no rendimento de BHET, com valores variando de 65,44% para 800°C, 75,81% para 400°C, 79,11% para 600°C. A amostra preparada a 600 °C apresentou, portanto, o maior rendimento de BHET, sugerindo uma sinergia entre as fases cristalinas de Mn e o suporte carbonáceo.

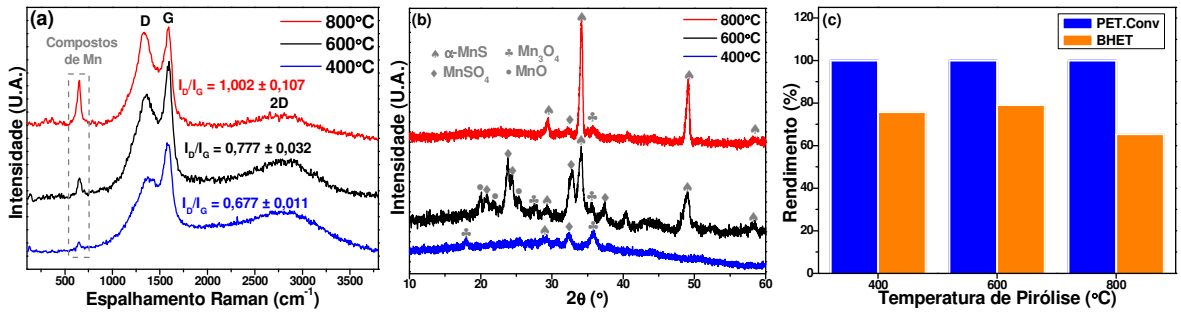


Figura 1. (a) Espectros Raman, (b) Difratogramas de raios X e (c) conversão de PET e rendimento de BHET dos materiais preparados a 400, 600 e 800 °C.

Os resultados sugerem que a natureza e a proporção das espécies de manganês

presentes no material podem desempenhar papel importante na seletividade na produção de BHET pela glicólise do PET. Embora essa associação não estabeleça uma relação causal direta entre determinada fase cristalina e a atividade catalítica, os dados indicam que 600 °C representa a condição mais favorável entre as avaliadas, conciliando menor temperatura de síntese e maior rendimento do monômero.

CONCLUSÕES

A temperatura de pirólise modificou as características do suporte carbonáceo e a natureza das espécies de Mn, influenciando o rendimento de BHET na glicólise do PET. A espectroscopia Raman indicou que o aumento da temperatura favoreceu a formação de domínios aromáticos maiores e mais condensados, ainda ricos em bordas e defeitos, sem evidências de grafitização significativa. O DRX mostrou que, a 800 °C, as diferentes fases cristalinas de Mn observadas a 400 e 600 °C evoluíram predominantemente para α-MnS. Embora todas as amostras tenham promovido 100% de conversão do PET, o catalisador obtido a 600 °C apresentou o maior rendimento de BHET, destacando-se como a condição mais promissora.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à Fundação Araucária e à Universidade Estadual de Maringá pelo apoio financeiro e institucional.

REFERÊNCIAS

1 IMRAN, M. et al. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. Polymer Degradation and Stability, v. 98, n. 4, p. 904-915, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007

2 LIU, S.; GABORIEAU, C.; DUPHIL, A.; LACHAUD, J.; BEN-ABDELWAHED, A. Multi-scale characterization of pine wood biochar from TGA and fixed-bed reactors: Implications for two-stage hydrogen production. Biomass and Bioenergy, 109780, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2026.109780

3 YOU, Z.; LI, G.; DANG, J.; YU, W.; LV, X. The mechanism on reducing manganese oxide ore with elemental sulfur. Powder Technology, v. 330, p. 310-316, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.035

4 JIN, X. et al. Manganese sulfate-derived α/γ-MnS embedded in N-doped layered carbon for high-performance lithium-ion batteries. Materials Today Chemistry, v. 24, 100992, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100992