CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM CARBONO DERIVADO DE RESINA MELAMÍNICA: EFEITO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE DO PRECURSOR NA GLICÓLISE DO PET

Rebecca Valentino dos Santos (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Thelma S. P. Cellet, Guilherme Miranda Pereira (Orientador). E-mail: ra140077@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Química/Físico-Química

Palavras-chave: Resina Melamina-Formaldeído-PEG; BHET; Glicólise de PET.

RESUMO

Cada vez mais aumenta-se o consumo de produtos produzidos a partir de polímeros como o poli(Tereftalato de Etileno), e dessa forma, torna-se vital a elaboração de métodos que permitam sua reciclagem de maneira sustentável. O presente trabalho apresenta a obtenção de catalisadores para glicólise de PET formados a partir da pirólise de copolímeros de Melamina-Formaldeído-PEG contendo Co em 400, 600 e 800 °C. Os materiais foram caracterizados por FTIR, TGA, Espectroscopia Raman e DRX. O deslocamento da banda D indicou que temperaturas crescentes de pirólise induziram a maior carbonização, condensação aromática e reorganização da estrutura carbonácea. O DRX mostrou picos compatíveis com a fase cristalina Co_9S_8 em todas as amostras, sendo que na pirolisada a 400 °C a conversão de $CoSO_4$ para Co_9S_8 foi incompleta. Todas os catalisadores converteram 100% do PET com rendimentos de BHET de 68%, 71% e 74% para P7-400, P7-600 e P7-800.

INTRODUÇÃO

O consumo e descarte indevido do poli(Tereftalato de Etileno) (PET), representam um dos maiores desafios para a sociedade moderna (Babaei, Jalilian, Shahbaz, 2024). De forma a diminuir os impactos ambientais causados por esse material, diversas estratégias de reciclagem têm sido desenvolvidas (IMRAN, M. et al.; 2013). Entre elas, a reciclagem química ganha destaque por sua capacidade de converter resíduos plásticos em matérias-primas (Babaei, Jalilian, Shahbaz, 2024). Tal método pode ser empregado através do processo de glicólise do PET, o qual gera como produto o monômero bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), utilizado para a produção de novos polímeros (Sheel, Pant, 2018). A aplicação de catalisadores no processo de despolimerização é vital, pois permite que o processo seja realizado em condições mais brandas além de fornecer um maior rendimento do monômero (Bohre et al., 2023). O Co é um metal com atividade catalítica comprovada na despolimerização de PET, seja como nanopartículas metálicas, na forma de óxido ou sal (Imran et al.; 2013).

Nesse contexto, este trabalho visou a preparação de materiais carbonáceos com Co a partir da impregnação de íons Co^{2+} em copolímeros de resina Melamina-Formaldeído-PEG, seguida de pirólise à 400 °C e 600 °C. Os materiais obtidos foram avaliados como catalisadores na glicólise de PET e os resultados foram comparados com um catalisador obtido em um projeto anterior a 800 °C.

MATERIAIS E MÉTODOS

As resinas precursoras dos catalisadores foram sintetizadas em uma forma de silicone utilizando de HCl ou NaOH como catalisadores e $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Na forma foram dissolvidos Melamina (1,00 g), PEG (0,50 g) e Formaldeído (1,80 mL) em 10 mL de água a 80 °C. Após a dissolução, foram adicionados 0,32 mL de HCl ou 0,180 g de NaOH e 1,43 g de $CoSO_4$. As reações se processaram por 5h. A proporção metal:resina foi mantida em 12,5% em massa. Os copolímeros foram caracterizados por FTIR e TGA sob de N_2 (50 mL min^{-1}). Os copolímeros foram pirolisados em forno tubular sob N_2 (50 mL min^{-1}) em duas etapas: aquecimento até 200 °C a 4 °C min^{-1}, seguido de aquecimento até temperatura final de 400, 600 ou 800 °C a 3 °C min^{-1}, permanecendo 30 min em cada patamar. Os sólidos foram denominados P7-400, P7-600 e P7-800 e caracterizados por Espectroscopia Raman (532 nm), Difração de Raios X (DRX) e TGA sob de ar (50 mL min^{-1}). As amostras P7 foram usadas na reação de glicólise do PET, realizada sob refluxo por 3h. A proporção de catalisador foi de 1,5% em relação à massa de PET, utilizando-se 12,6 mL de etilenoglicol como solvente e pedaços de PET com 0,25 cm^2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1-(I) e 1-(II) é possível observar os espectros de FTIR para os copolímeros, Melamina e PEG. Na Figura (I) nota-se que após a formação da resina há o desaparecimento da banda referente à deformação de N-H de amina primária da Melamina (3130-3472 cm^{-1}) com o surgimento da banda (3400 cm^{-1}) referente ao estiramento de N-H de amina secundária, O-H de grupos metilol e do PEG. Na Figura 1-(II) é possível verificar a presença da vibração C-H de grupos metilênicos em ponte (1400 e 1450 cm^{-1}), sugerindo a produção dos materiais poliméricos.

A estabilidade térmica da melamina e dos copolímeros foram avaliadas por TGA, Figura 1-(III). A melamina apresenta degradação completa ~230 °C, enquanto os copolímeros exibem maior estabilidade, sugerindo a formação da rede polimérica, em concordância com o FTIR. Para a RMF-PEG-HCl a degradação pode ser dividida em dois eventos principais, o primeiro associado à condensação e rearranjo das pontes metileno/éter até 300 °C, seguida da decomposição dos anéis de triazina acima de 300 °C. A RMF-PEG-NaOH apresenta comportamento semelhante, porém com menor estabilidade e resíduo (~1,4%). Já o RMF-PEG-NaOH-Co apresenta maior estabilidade e resíduo (~20,3%), que pode ser atribuído à formação de espécies inorgânicas de cobalto.

Na Figura 1-(IV) estão os espectros Raman dos materiais carbonáceos obtidos nas diferentes temperaturas. Pode-se observar bandas em 1345 cm^{-1} e 1585

cm^{-1}, atribuídas às bandas D e G do carbono. A banda D é está relacionada à defeitos estruturais, enquanto a G corresponde a vibrações de C sp^2. Pelos espectros verifica-se que as bandas D e G possuem intensidades comparáveis, portanto para avaliar o grau de desordem estrutural foi utilizada a razão entre suas intensidades (I_D/I_G). As razões I_D/I_G mostram praticamente o mesmo valor (1,0) para todas as temperaturas. Apesar disso, a banda D sofreu um deslocamento para menores números de onda, sugerindo uma alteração do ambiente estrutural dos domínios aromáticos sp^2, consistente com a maior carbonização, condensação aromática e reorganização da estrutura carbonácea.

Os resultados de DRX, Figura 1-(V), evidenciam uma evolução da fase inorgânica com a crescente temperatura de pirólise. A 400 °C, a transformação do $CoSO_4$ é apenas parcial, resultando na coexistência de sulfato residual e Co_9S_8. Com o aumento da temperatura para 600 e 800 °C, a conversão torna-se mais extensa e o Co_9S_8 passa a constituir a principal fase cristalina. Esse resultado demonstra que a temperatura de pirólise possui efeito significativo sobre a natureza e a organização estrutural das espécies de cobalto presentes nos materiais.

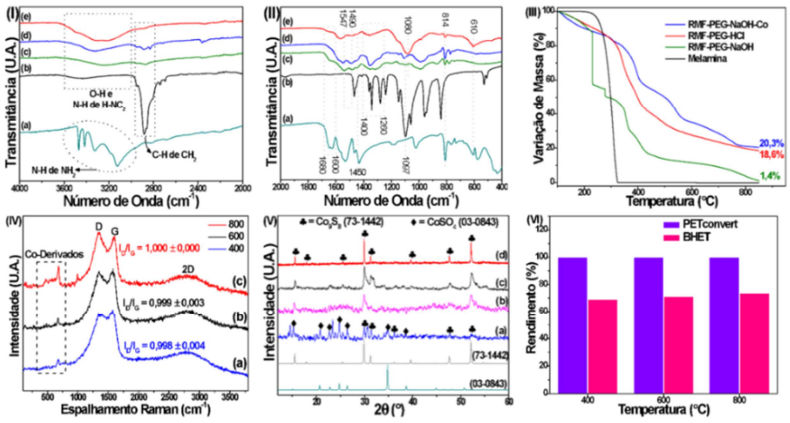


Figura 1. (I) e (II) Espectros de FTIR de (a) Melamina, (b) PEG3400, (c) RMF-PEG-HCl, (d) RMF-PEG-NaOH e (e) RMF-PEG-NaOH-Co. (III) TGA da Melamina, RMF-PEG-HCl, RMF-PEG-NaOH e RMF-PEG-NaOH-Co. (IV) Espectros Raman das amostras obtidas em (a) 400°C, (b) 600°C e (c) 800°C. (V) DRX dos materiais obtidos em (a) 400°C, (b) 400°C lavado, (c) 600°C e (c) 800°C. (VI) Rendimentos da glicólise de PET com os catalisadores pirolisados nas diferentes temperaturas.

O TGA dos materiais carbonáceos demonstrou que as amostras apresentam comportamentos distintos em função da temperatura utilizada na pirólise. Para o material obtido a 400 °C, observa-se uma perda de massa acentuada entre 350 e 600 °C, seguida de nova redução acima de 700 °C, resultando em ~48% de resíduo a 1000 °C. Já os materiais obtidos a 600 e 800 °C apresentam um ganho de massa entre 300 e 500 °C, atribuído à oxidação das espécies de Co_9S_8 identificadas por DRX, concomitante à oxidação da matriz carbonácea. Considerando o resíduo final predominantemente como CoO, estimou-se teores aparentes de Co de ~57 e 61% para P7-600 e P7-800, respectivamente.

A avaliação da atividade catalítica foi realizada com base nos dados de conversão percentual de PET e no rendimento de BHET e estão apresentados na Figura 1-(VI). Os três catalisadores apresentaram elevada atividade na glicólise do PET, com conversões próximas de 100%, independentemente da temperatura de preparação. O rendimento de BHET apresentou discreto aumento com a temperatura de pirólise, passando de aproximadamente 69% para o material obtido a 400 °C, para cerca de 71% a 600 °C e 74% a 800 °C. Esses resultados demonstram que todos os materiais são eficientes na conversão do PET, enquanto o aumento da temperatura de preparação favorece ligeiramente a formação do BHET, indicando maior seletividade para o monômero de interesse.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a temperatura de pirólise influencia a estrutura carbonácea e a composição das fases de Co dos catalisadores. O aumento da temperatura favoreceu a formação de Co_9S_8 e a reorganização da estrutura carbonácea. Todos os materiais apresentaram elevada atividade na glicólise do PET, com conversões próximas de 100%, com o rendimento de BHET aumentando de 69% para 74% de 400 a 800 °C. Assim, os materiais desenvolvidos mostram-se promissores como catalisadores para a reciclagem química do PET.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

BABAEI, M.; JALILIAN, M.; SHAHBAZ, K. Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112507. Acesso em: 28 ago. 2026.

BOHRE, A. et al. Chemical Recycling Processes of Waste Polyethylene Terephthalate Using Solid Catalysts. **ChemSusChem**, v. 16, n. 14, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1002/cssc.202300142. Acesso em: 28 ago. 2026.

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. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.007. Acesso em: 28 ago. 2026.

SHEEL, A.; PANT, D. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. *In:* SABU, T. *et al.* **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. 1. ed. Nova Iorque: William Andrew, 2018, p. 61-84.