AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NAS PROPRIEDADES DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM MATRIZ CARBONÁCEA PARA GLICÓLISE DO PET

Jhames Willian Castelan de Menezes (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Thelma S. P. Cellet, Guilherme Miranda Pereira (Orientador). E-mail: gmpereira2@uem.br.

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

Química/Físico-Química

Palavras-chave: Paina; Catalisadores; ~~Reciclagem;~~ Glicólise de PET.

RESUMO

A reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) por glicólise constitui uma alternativa para recuperação do bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET). Neste trabalho, avaliou-se o efeito da temperatura de pirólise nas propriedades e no desempenho catalítico de materiais de Co suportados em matriz carbonácea derivada de fibras de paina (*Ceiba speciosa*). As fibras foram impregnadas com $CoCl_2$, melamina e H_3BO_3 e pirolisadas a 400, 600 e 800 °C. Os materiais foram caracterizados por FTIR, TGA, Raman e DRX e aplicados na glicólise do PET com etilenoglicol (EG). O Raman mostrou matrizes predominantemente desordenadas que sofrem uma reorganização progressiva na matriz carbonácea durante o tratamento térmico. O DRX indicou espécies residuais de $CoCl_2$ a 400 °C, baixa cristalinidade das espécies de Co a 600 °C e formação de Co metálico a 800 °C. O TGA mostrou maior estabilidade oxidativa para os materiais obtidos a 600 e 800 °C, além de ganho de massa para a amostra de 800 °C associado à oxidação do Co^0. Todos os catalisadores contendo Co promoveram 100% de conversão do PET, com rendimentos de BHET de 45, 72 e 56% para os materiais obtidos a 400, 600 e 800 °C, respectivamente. Assim, a temperatura de pirólise influencia a estrutura carbonácea, a natureza das espécies de Co e a seletividade da glicólise, sendo 600 °C a condição mais favorável.

INTRODUÇÃO

O PET tem um papel central na sociedade, sendo amplamente utilizado na produção de embalagens devido à sua transparência, resistência mecânica, barreira ao oxigênio e baixo custo (ENACHE, 2024). Entretanto, sua elevada persistência ambiental reforça a necessidade de estratégias eficientes de reciclagem. A reciclagem química, em especial a glicólise com EG, destaca-se por permitir a recuperação de monômeros purificados, como o BHET e é favorecida pela utilização de catalisadores à base de metais, como Co, por exemplo (SHIRAZIMOGHADDAM, 2023). A imobilização dessas espécies em matrizes carbonáceas derivadas de biomassa surge como estratégia sustentável para agregar valor a resíduos lignocelulósicos. Nesse contexto, fibras da *Ceiba speciosa* (paina) destacam-se

devido à sua elevada porosidade e estrutura fibrosa oca (XIANG, 2013). A pirólise da paina impregnada com $CoCl_2$ permite a síntese de materiais porosos, termicamente estáveis e com espécies metálicas altamente dispersas (PEREIRA, 2023). Assim, neste trabalho foi desenvolvido catalisadores de Co suportados em matriz carbonácea derivada de paina via pirólise para aplicação na glicólise de PET.

MATERIAIS E MÉTODOS

O frutos da *Ceiba speciosa* foram coletados no Campus Sede da UEM e secos em uma estufa com ventilação a 40 °C por 48h, permitindo a remoção das fibras secas. A paina foi limpa com H_2O destilada fervente (2,0 g de paina para 120 mL de água) até que o filtrado saísse incolor, e então secas em uma estufa a 60 °C.

A amostra denominada M1 foi produzida umedecendo as fibras (0,250 g) em 10 mL de etanol e imergindo em 40 mL de solução de $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ (253 mg) sob agitação durante 30 min a 70 °C. A solução foi seca e a paina úmida foi transferida para uma estufa para secagem completa a 50 °C. Semelhantemente, para obtenção da amostra M3, a paina embebida em etanol foi imersa em solução contendo 253 mg de $CoCl_2$, 63 mg de melamina e 31,3 mg de H_3BO_3 sob agitação constante por 30 minutos a 90°C e, após restar a paina úmida, seca em estufa a 50 °C.

A pirólise foi realizada em forno tubular sob fluxo de 50 mL/min de N_2 5.0, no qual as amostras foram aquecidas até 200 °C a 4 °C/min e mantidas por 30 min nesse patamar, seguida de aquecimento até a temperatura final (400, 600 ou 800°C) a 3 °C/min, onde permaneceram por mais 30 min. Os sólidos foram avaliados por Espectroscopia Raman (532 nm), DRX e TGA.

As fibras, a amostra M1 e M3 foram caracterizadas por FTIR-ATR e TGA sob fluxo de N_2 (50 mL/min). Já os materiais pirolisados foram caracterizadas por DRX, Espectroscopia Raman (532 nm) e TGA sob fluxo de ar (50 mL/min). A atividade catalítica foi avaliada em refluxo com 1,0 g de PET (com 0,25 cm^2 de área), 14 g de etilenoglicol e 1,5% (m/m) de catalisador por 2 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 de FTIR da paina, antes e após a impregnação, Figura 1-(I), apresentaram bandas características dos principais constituintes lignocelulósicos da biomassa. Foram observadas bandas atribuídas aos grupos OH (~3340 cm^{-1}) e CH (2840–2970 cm^{-1}), além de sinais associados à celulose, hemicelulose e lignina, incluindo as vibrações de grupos carbonila e do anel de triazina da melamina. A manutenção dessas bandas após a impregnação indica que a incorporação de Co não promove alterações na estrutura química da fibra.

As curvas de TGA, Figura 1-(II), mostram que a paina apresenta sua principal perda de massa entre ~225 e 390 °C, associada à decomposição dos constituintes lignocelulósicos, resultando em cerca de 13,5% de massa residual. Após a impregnação com $CoCl_2$, o perfil de decomposição tornou-se mais complexo e com perda de massa em temperaturas mais baixas. A antecipação da degradação da

biomassa indica que as espécies de Co influenciam as reações de pirólise, favorecendo a decomposição térmica dos componentes orgânicos.

Os espectros Raman de M3 pirolisada em diferentes temperaturas, Figura 1-(III) apresentam bandas D (~1350 cm^{-1}) e G (~1590 cm^{-1}), características de materiais carbonáceos desordenados. As razões I_D/I_G foram próximas da unidade, indicando que a matriz permanece predominantemente desordenada na faixa de temperatura estudada. Além disso, observa-se um deslocamento da banda D para menores números de onda com o aumento da temperatura de pirólise, o que sugere uma reorganização progressiva da matriz carbonácea durante o tratamento térmico.

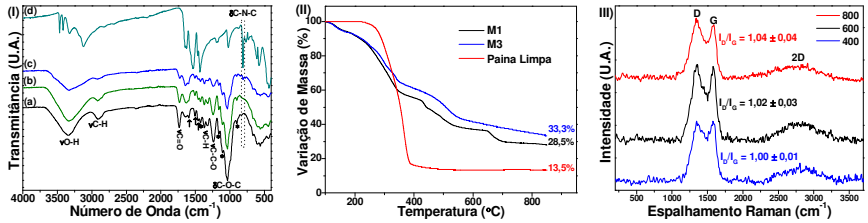


Figura 1 – (I) FTIR paina (a), M1 (b), M3 (c) e Melamina (d). (II) TGA da paina, M1 e M3. (III) Espectroscopia Raman da amostra M3 pirolisada a 400, 600 e 800 °C.

Os DRX dos materiais pirolisados, Figura 2-(I), evidenciam alterações nas fases cristalinas do Co com o aumento da temperatura de pirólise. Para o material obtido a 400 °C foram observados picos em 15,9, 31,7 e 38,7°, compatíveis com a presença residual de $CoCl_2$. Na amostra preparada a 600 °C há uma banda larga na região de 25° atribuída ao plano (002) de estrutura carbonácea pouco ordenada e um pico em 44° sugerindo a presença de Co^0 pouco ordenado. No material obtido a 800 °C há o surgimento de picos em 41,3, 44,0, 47,3 e 51,2° confirmando a formação de Co^0. Assim, os resultados indicam que o aumento da temperatura de pirólise promove a modificação do precursor de Co, culminando na formação de Co^0.

Na Figura 2-(II) está representado o TGA da amostra M3 pirolisada a 400, 600 e 800 °C. Foi observado que M3-400 possui menor estabilidade térmica devido à perda de massa em temperaturas menores e maior perda global, indicando maior suscetibilidade da matriz carbonácea à oxidação. Já as amostras M3-600 e M3-800 apresentaram melhores estabilidades térmicas, indicando comportamento consistente com as transformações estruturais da matriz carbonácea observadas por Raman. Em M3-800, observa-se um ganho de massa ~800 °C, atribuído à oxidação do Co metálico identificado por DRX, com incorporação de oxigênio e formação de Co_xO_y. M3-600 e M3-800 apresentam maior massa residual final, associada à contribuição das espécies de Co após a combustão da matriz carbonácea.

As amostras pirolisadas M3 (a 400, 600 e 800 °C), M1 (a 600 °C) e paina (a 600 °C) foram aplicadas na glicólise do PET. Todas as amostras contendo metal despolimerizaram 100% de PET, mas com rendimentos de BHET distintos. O melhor rendimento de BHET foi obtido amostras pirolisadas a 600 °C, 69% e 72% para M1-600 e M3-600, respectivamente. A Paina-600 apresentou um rendimento de BHET de apenas 0,34%, indicando que a fase metálica é o sítio ativo na glicólise.

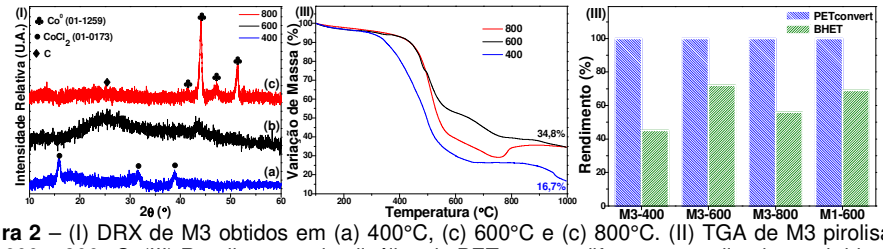


Figura 2 – (I) DRX de M3 obtidos em (a) 400°C, (c) 600°C e (c) 800°C. (II) TGA de M3 pirolisada a 400, 600 e 800 °C. (III) Rendimentos da glicólise de PET com os diferentes catalisadores obtidos.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a temperatura de pirólise influencia tanto a estrutura da matriz carbonácea quanto a natureza das espécies de Co. O aumento da temperatura promoveu transformações estruturais do carbono e das fases de Co, culminando na formação de Co^0 a 800 °C. Entretanto, o maior rendimento de BHET foi obtido com o material pirolisado a 600 °C (72%), enquanto os materiais preparados a 400 e 800 °C apresentaram rendimentos de 45 e 56%, respectivamente. Todos os catalisadores contendo Co promoveram conversão completa do PET, evidenciando a importância da fase metálica para a reação.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ENACHE, A.; GRECU, I.; SAMOILA, P. Polyethylene Terephthalate Recycled by Catalytic Glycolysis: A Bridge toward Circular Economy Principles. **Materials,** v. 17, 2024. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma17122991 Acesso em: 28 ago. 2026.

PEREIRA, G. M. et al. Printing specific active sites for ORR and hydrazine oxidation on N doped carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 307, out. 2023. ISSN 0254-0584. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128102. Acesso em: 28 ago. 2026.

SHIRAZIMOGHADDAM, S. et al. Chemical Recycling of Used PET by Glycolysis Using Niobia-Based Catalysts. **ACS ENGINEERING AU**, v. 3, n. 1, p. 37-44, jan. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00029. Acesso em: 28 ago. 2026.

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://doi.org/10.1007/s10118-013-1241-8. Acesso em: 28 ago. 2026.

Formatado: Português (Brasil)
Código de campo alterado
Formatado: Português (Brasil)
Formatado: Português (Brasil)