

Estudos exploratórios da conversão termocatalítica de plásticos descartados utilizando resíduo de catalisador ECAT-U-39

Igor S. Perrone^{1*}, Vitor S. Serra¹, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Mauricio B. dos Santos^{1,2}, Raildo A. Fiuza-Junior^{1,2}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,*}

1 Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40.170-115, Salvador - BA, Brasil.

2 Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador – BA, Brasil.

E-mail: artur@ufba.br

Resumo / Abstract

RESUMO - Este trabalho avalia a reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) (PET), um componente significativo do resíduo plástico urbano, por meio de pirólise térmica e catalítica. Garrafas PET foram coletadas, preparadas (higienizadas, trituradas e peneiradas) e caracterizadas. A pirólise térmica ocorreu em reator tubular de aço inoxidável, com temperaturas entre 400 e 700°C, taxa de aquecimento de 30°C·min⁻¹ e vazão de N₂ de 100 mL·min⁻¹. Para a rota catalítica, utilizou-se um resíduo de catalisador de FCC da Petrobras/RLAM (Ecat-U-39). A análise térmica demonstrou que a presença do catalisador reduziu a temperatura de pirólise e o teor de resíduo carbonáceo. O Ecat-U-39 favoreceu a formação de maiores frações gasosas com o aumento da temperatura. A fração sólida catalítica foi analisada por FTIR e DRX, possibilitando a identificação de intermediários inéditos, sugerindo novos mecanismos reacionais e seletividade para ácido tereftálico (e isômeros m- e o-), ácido benzoico e ácido fenilacético. A fração líquida indicou a presença de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Isso reforça o potencial da rota catalítica como uma alternativa viável para a valorização de resíduos de PET.

Palavras-chave: Reaproveitamento de resíduos plásticos, PET, Conversão termocatalítica, resíduo de catalisador.

ABSTRACT - This work evaluates the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET), a significant component of urban plastic waste, through thermal and catalytic pyrolysis. PET bottles were collected, prepared (cleaned, ground, and sieved), and characterized. Thermal pyrolysis occurred in a stainless-steel tubular reactor, with temperatures between 400 and 700°C, a heating rate of 30°C·min⁻¹, and an N₂ flow rate of 100 mL·min⁻¹. For the catalytic route, a residual FCC catalyst from Petrobras/RLAM (Ecat-U-39) was used. Thermal analysis demonstrated that the catalyst presence reduced the pyrolysis temperature and the carbonaceous residue content. The Ecat-U-39 favored the formation of larger gaseous fractions with increasing temperature. The solid catalytic fraction was analyzed by FTIR and XRD, enabling the identification of unprecedented intermediates, suggesting new reaction mechanisms and selectivity for terephthalic acid (and m- and o- isomers), benzoic acid, and phenylacetic acid. The liquid fraction indicated the presence of hydrocarbons and oxygenated compounds. This reinforces the potential of the catalytic route as a viable alternative for the valorization of PET waste.

Keywords: Plastic waste valorization, PET, Thermocatalytic conversion, Catalyst residue.

Introdução

O acúmulo de resíduos plásticos, especialmente o PET, representa um desafio ambiental crescente. A reciclagem convencional enfrenta limitações, o que impulsiona o desenvolvimento de alternativas sustentáveis. A pirólise termocatalítica surge como uma solução promissora, capaz de converter resíduos em monômeros, combustíveis e insumos químicos (1).

A pirólise é um processo de decomposição térmica realizado em atmosfera inerte. A incorporação de catalisadores nesse processo otimiza significativamente a cinética da reação e oferece rotas alternativas para a formação de intermediários e produtos desejados. (1,2)

A literatura científica reporta o uso de diversos catalisadores na pirólise de resíduos plásticos. Dentre eles, os zeólitos com topologias MFI (H-ZSM-5) e FAU (H-Y) são frequentemente empregados devido às suas características estruturais específicas. Adicionalmente,

materiais mesoporosos, como aqueles com topologias MCM-41 e SBA-15, também são amplamente utilizados como catalisadores na pirólise de resíduos plásticos (2).

Este estudo avaliou o uso do ECAT, um catalisador residual de refinarias, na degradação térmica do PET, visando melhorar a seletividade a produtos de maior valor agregado e reduzir a formação de subprodutos indesejados.

Experimental

Seleção e caracterização do catalisador e resíduo plástico

O catalisador de equilíbrio ECAT-U-39, proveniente do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, foi fornecido pela Petrobras/RLAM e utilizado sem pré-tratamento. Os resíduos plásticos de PET foram coletados em Salvador (BA), lavados, classificados segundo a norma NBR 13230 e triturados até granulometria <14 mesh (1,41 mm) para padronização do material.

A caracterização físico-química do catalisador, do resíduo plástico e dos produtos da pirólise foi realizada por diversas técnicas. As análises térmicas (TG/DTG, DTA) foram conduzidas entre 25 e 1000°C, sob atmosfera de N₂ ou ar sintético. A identificação das fases cristalinas foi feita por difratometria de raios X (DRX), com radiação CuK α , e os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos por transmissão em pastilhas de KBr, na faixa de 4000–400 cm⁻¹.

Os testes de pirólise foram realizados em reator tubular de aço inox na horizontal, sob fluxo contínuo de N₂ (100 mL·min⁻¹), com taxa de aquecimento de 30°C·min⁻¹ e temperatura mantida por 1 h entre 400 e 700°C. Foi empregada uma razão de 10% em massa de catalisador para PET (2 g ECAT/20 g PET), vide Figura 1.

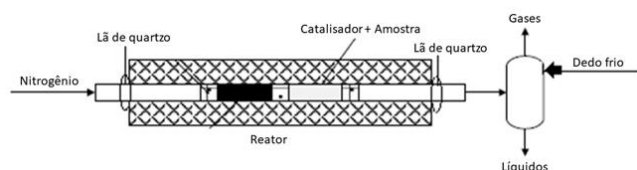


Figura 1. Esquema experimental do teste catalítico em reator com forno tubular em aço, operado na posição horizontal (1).

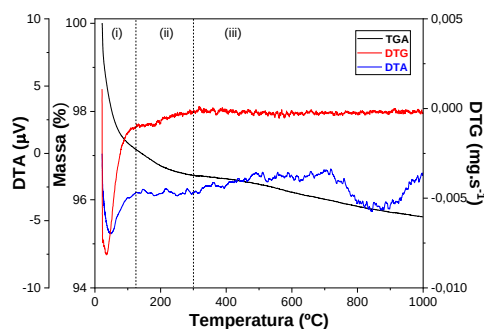
Os testes foram feitos em duplicata, incluindo reações sem catalisador como controle. As frações sólidas e líquidas foram analisadas por DRX e FTIR-ATR. A fase gasosa, não condensável, foi perdida por exaustão e compensada nos balanços de massa.

Os produtos sólido e líquido foram analisados por DRX e FTIR (ATR). A fase gasosa, não condensável, não foi coletada, sendo considerada perdida para o sistema de exaustão; os balanços de massa foram ajustados com base nessa perda.

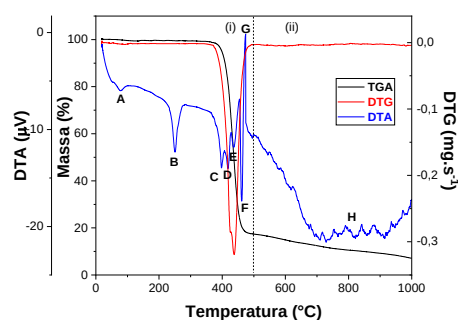
Resultados e Discussão

Análises térmicas (TG/DTG, DTA)

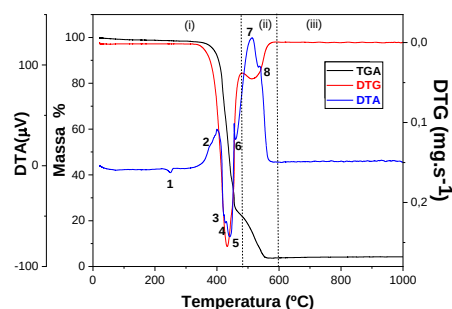
O perfil termogravimétrico da análise do catalisador de equilíbrio ECAT-U-39 (Petrobras/RLAM) é apresentado na Figura 2a.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Análises térmicas (TG, DTG e DTA) (a) do catalisador ECAT-U-39, (b) PET em atmosfera inerte, (c) PET em atmosfera oxidante. Condições: massa: 10 mg, taxa de aquecimento 10°C min, vazão de nitrogênio = 50 mL min⁻¹; vazão de ar sintético = 50 mL min⁻¹

Verifica-se a perdas nas regiões de temperatura: i) 25 a 135°C, associada a 2,91% de perda de massa, correspondente a eliminação das moléculas de água que

podem possuir diferentes graus de interação com a estrutura do catalisador, estando adsorvidas e/ou absorvidas nos poros ou na superfície externa do catalisador (2); ii) 135 a 300°C, observa-se a perda de massa de apenas 0,59%; iii) acima de 300°C, com uma perda de massa ínfima de 0,94% referente a depósitos carbonáceos e/ou desidroxilação e colapso da estrutura das fases zeolíticas presentes. A presença de um evento endotérmico na região de 700 a 1000°C, sem a correspondente perda de massa, sugere colapso de estrutura e mudanças estruturais causadas pela alta temperatura (3).

As análises termogravimétricas das amostras de garrafa PET permitiram observar as transformações térmicas do material na ausência de catalisadores. Para avaliar o comportamento do PET em diferentes condições, foram consideradas duas atmosferas: inerte (nitrogênio) e oxidante (ar sintético). A curva obtida sob atmosfera inerte (Figura 2b) revelou um único evento de perda de massa, com início (onset) aos 375°C, atingindo seu pico mínimo aos 438°C, e um ombro em torno de 425°C. Esse perfil indica que, na ausência de oxigênio, a decomposição térmica do PET ocorre predominantemente por cisão de ligações via transferência de hidrogênio- β , promovendo a quebra das cadeias poliméricas e a formação de fragmentos menores. Esses fragmentos evoluem para hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (4).

Eventos anteriores à decomposição, identificados no DTA mas não no DTG, foram classificados como físicos: o evento A (~76°C) representa o início do amolecimento do PET e sua transição vítrea; o evento B (~250°C), a fusão do polímero; e o evento C (~398 °C), possivelmente associado à ciclização das cadeias antes da fragmentação. Já os eventos D, E e F (~418, 436 e 462°C, respectivamente) são endotérmicos e associados à quebra da cadeia polimérica, com perda de massa de 81,2%.

O evento G, exotérmico, corresponde à liberação de espécies voláteis condensáveis e não condensáveis, como oligômeros, ácidos, aldeídos, ésteres, e compostos como CO₂, etileno, tolueno e ácido benzóico (5). A literatura relaciona esses produtos à cisão homolítica das ligações éster. O evento H, também endotérmico, representa a volatilização final e formação de carvão residual, com resíduo sólido de 7%.

Na atmosfera oxidante (Figura 2c), o início da transição vítrea (evento 1) é menos evidente (~78°C), e a fusão do PET ocorre em temperatura semelhante à atmosfera inerte. A combustão inicia-se com o evento 2 (ombro exotérmico), responsável por 77,72% de perda de massa abaixo de 337 °C. Os eventos 3 a 6 (353–484°C) indicam mecanismos oxidativos adicionais, associados à decomposição do polímero. Entre 484 e 600°C (região ii), os eventos 7 e 8, exotérmicos, refletem a combustão dos produtos de degradação, com perda adicional de 18,07% e formação de 4,21% de resíduo sólido.

Difratometria de Raios-X (DRX)

No intuito de determinar as fases cristalográficas presentes no catalisador, foram realizadas análises de difratometria de raios X (DRX), cujos resultados estão apresentados na Figura 3. Com base no difratograma, observa-se que a estrutura principal do ECAT-U-39 é baseada no zeólito Y, pertencente à família estrutural FAU (faujasita) (6). Os picos característicos dessa fase zeolítica permanecem evidentes, indicando que, mesmo após o uso em unidades de craqueamento catalítico e posterior regeneração parcial, o material ainda retém traços significativos da estrutura original do zeólito Y.

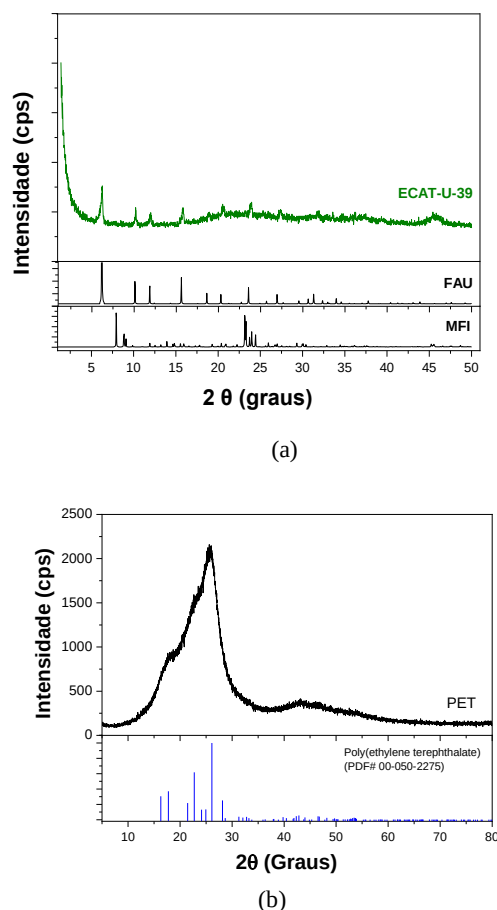


Figura 3. Difratogramas de raios X do (a) catalisador ECAT-U-39, em comparação com os padrões cristalográficos de topologia MFI e FAU, disponíveis na base de dados IZA; (b) resíduo de PET peneirado a 14 mesh em comparação com o padrão cristalográfico, disponível da base de dados ICDD.

Além desses picos, nota-se a presença de um halo amorfo, típico da presença de γ -alumina, que é um dos componentes predominantes em catalisadores de equilíbrio (ECAT). Esse halo está relacionado à sua natureza parcialmente amorfa, geralmente resultante de fases aluminosas desordenadas formadas durante os ciclos térmicos e reacionais nas unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking) (7,8).

A ausência de picos adicionais indica que não há outras fases cristalinas bem definidas detectáveis por DRX, sugerindo que as possíveis impurezas ou fases secundárias estão em níveis baixos, amorfos ou altamente dispersos. Essa composição confere ao ECAT-U-39 características relevantes para sua reutilização como catalisador, como acidez residual, estabilidade térmica e superfície ativa heterogênea, que podem influenciar positivamente os mecanismos de degradação e seletividade na pirólise catalítica de resíduos plásticos, especialmente PET.

O difratograma de raios X da amostra de resíduo de PET, apresentado na Figura 3b, confirma a natureza semicristalina do material, característica típica de poliésteres termoplásticos utilizados em fibras e embalagens. Devido à reversibilidade da reação de esterificação, o PET pode sofrer degradação durante processos industriais, especialmente na presença de umidade. Garrafas plásticas apresentam variações na orientação e cristalinidade em diferentes partes da estrutura, o que influencia o comportamento dos grânulos reciclados, onde a orientação cristalina afeta diretamente as propriedades físicas dos filmes poliméricos.

Essa baixa cristalinidade é um reflexo direto do processo de solidificação do polímero durante a moldagem industrial, no qual a taxa de resfriamento, a pressão e a orientação das cadeias moleculares influenciam diretamente na formação de regiões ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfos) (9).

No presente estudo, os materiais analisados exibiram halos amorfos, com presença de picos incipientes, indicando coexistência de regiões amorfas e cristalinas, resultado da variação de orientação dos cristais durante a moldagem. O difratograma mostra dois halos principais entre os intervalos de 10–35° e 36–50° (2 θ), típicos de materiais em processo de cristalização. Em comparação com a ficha da base ICDD (PDF#00-050-2275), foram identificados picos em 17,9°, 25,6° e 42,64°, que correspondem aos planos cristalográficos (001), (110) e (310), respectivamente, da fase triclinica do PET. Essa identificação reforça que o material apresenta organização parcial das cadeias moleculares e estrutura semicristalina (10).

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 4 apresenta o espectro infravermelho para o catalisador ECAT-U-39. O espectro na região do infravermelho do catalisador de equilíbrio, mostra que o ECAT-U-39 apresenta um espectro típico de aluminossilicatos. As bandas observadas na faixa menor que 1000 cm⁻¹, se mostram menos desenvolvidas em relação aos de zeólitos recém-sintetizados ou ao catalisador de FCC novo. Tal resultado pode estar relacionado com o colapso parcial da estrutura zeolítica (11). As bandas entre 3500 e 3000 cm⁻¹ estão relacionadas à adsorção de água na

superfície do catalisador e nos poros do zeólito USY (Ultrastable Y) que faz parte da composição do ECAT.

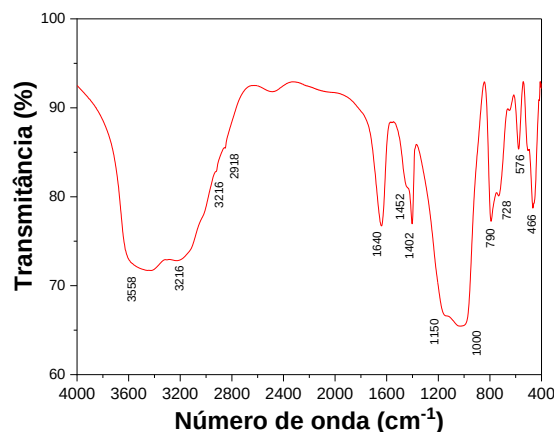


Figura 4. Espectros na região do infravermelho do catalisador ECAT-U-39.

A Figura 5 apresenta o espectro infravermelho obtido por reflectância difusa (ATR) para uma lâmina de resíduo de PET.

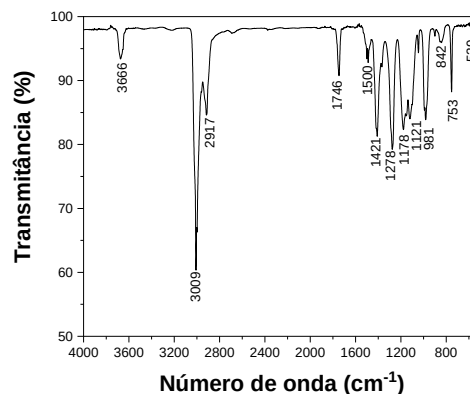


Figura 5. Espectro de Infravermelho (ATR) de uma lâmina de resíduo de PET.

A lâmina de PET apresenta um conjunto de bandas na região conhecida como impressão digital (entre 500 e 1500 cm⁻¹) geralmente esse intervalo contém uma série muito complicada de absorções que podem dar características a diversos materiais, confundindo no processo de identificação (12).

Dessa forma, pode-se atribuir duas bandas a ligação C-O de um éster presentes nessa região (1421, 1278 cm⁻¹) (12). Também podem ser relacionadas ao estiramento ν (C-H) do grupo metileno (CH₂) as bandas em 3009 e 2917 cm⁻¹ (12), enquanto a banda presente em 1746 cm⁻¹ pode ser associada a carbonila, mesmo com a sua intensidade sendo considerada fraca e/ou média. Isso deve-se ao fato de que a espessura do filme ser um fator que influencia fortemente

nas propriedades óticas do material, contribuindo para as intensidades serem diferentes das esperadas (12,13).

Por fim, as bandas presentes em 753 cm^{-1} atribuídas às vibrações do grupo metileno, ao estiramento assimétrico $\nu(\text{C-H})$, 1121 e 1178 característico de garrafas de PET atribuídos ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ e 753 também pode ser atribuída à ligação C-H fora do plano (12,13).

Pirólise em reator tubular de leito fixo

Os resultados do efeito da temperatura sobre a pirólise térmica e termocatalítica do PET são apresentados na Figura 6 na forma de balanço de massas das frações obtidas.

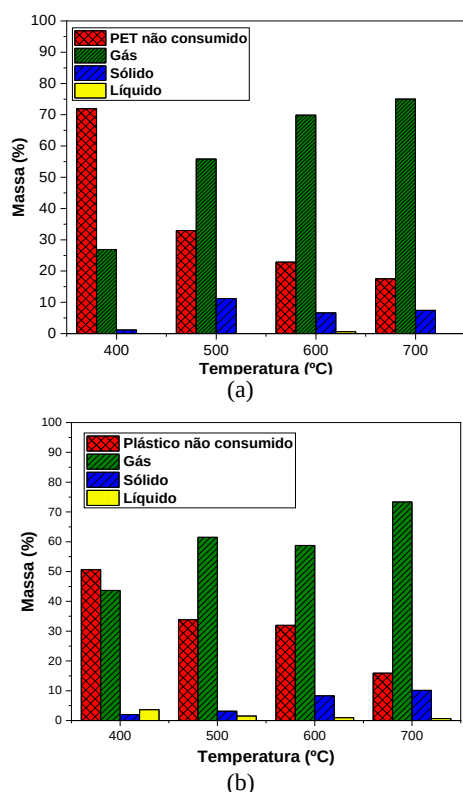


Figura 6. Porcentagens dos produtos obtidos nos testes de pirólise de resíduo de PET: (a) sem catalisador e (b) ECAT-U-39. Condições: massa de PET = 20 g, granulometria do PET < 14 mesh, $m_{\text{cat}} = 2,0\text{ g}$; $\beta = 30^\circ\text{C min}^{-1}$, tempo = 1 h. vazão de $\text{N}_2 = 100\text{ mL min}^{-1}$.

Os resultados de conversão obtidos com o ECAT-U-39 mostraram que o aumento da temperatura elevou significativamente a conversão do resíduo de PET, favorecendo a formação de fases gasosas, comportamento compatível com processos catalíticos mediados por zeólitas com características ácidas heterogêneas. As frações líquida e sólida variaram com a temperatura, indicando sensibilidade do sistema à presença do catalisador. Comparado à pirólise térmica, a presença do ECAT promoveu maior eficiência de conversão e favoreceu a

produção de insumos gasosos com menor formação de resíduos sólidos e substâncias de difícil manuseio, como observado na condição térmica isolada.

Na pirólise térmica do PET, o aumento da temperatura resultou na predominância da fase gasosa (26 a 75%), baixa formação de sólidos (<12%) e geração mínima de líquido (0,61% a 600°C), com dificuldade de manipulação, conforme relatado na literatura. A fase líquida apresentou espectro característico de água, sem compostos orgânicos detectáveis, e os resíduos sólidos incluíram polímero parcialmente degradado aderido ao reator, cuja formação diminuiu com o aumento da temperatura.

Na presença do catalisador ECAT-U-39, não se observou a formação de polímero aderido ao reator, mesmo em diferentes temperaturas e granulometrias. O ECAT promoveu maior conversão do PET, com aumento nas frações gasosa (43,67 a 73,33%) e sólida (2,04 a 10,13%), e menor formação de líquidos. A ação catalítica é atribuída aos metais residuais presentes no ECAT, que favoreceram reações simultâneas de craqueamento e gaseificação.

Os difratogramas para o teste termocatalítico na presença do ECAT-U-39 são apresentados na Figura 7a.

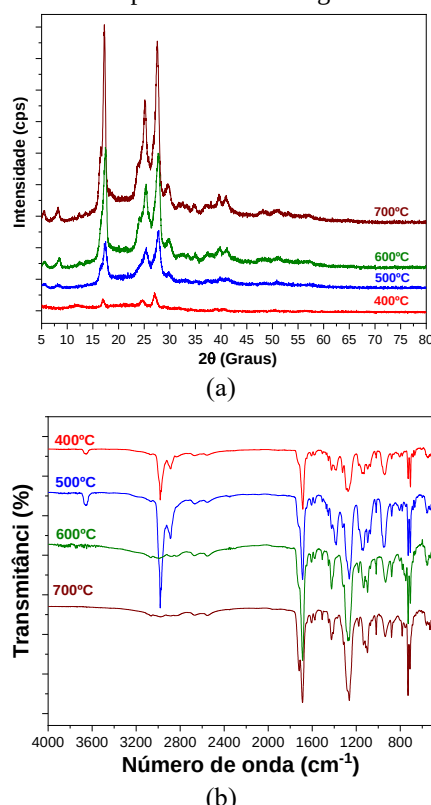


Figura 7. Difratograma de raios X (a) e Espectro no infravermelho (b) do produto sólido heterogêneo coletado após reação de pirólise termocatalítica em diferentes temperaturas dentro do dedo frio, empregando o catalisador ECAT-U-39.

Em 400°C (linha vermelha), o difratograma de raios X apresenta picos coerentes coma formação de ácido

tereftálico (PDF#00-031-1916). O halo amorfo sugere que o produto está pouco cristalino e não é possível descartar a presença de outros compostos como contaminante. Em 500 °C (linha azul), observa-se um padrão de difração que sugere que além de ácido tereftálico (PDF#00-031-1916), começa a se formar ácido benzoico (PDF#00-012-0853). Um pico em 5,5° sugere a presença de uma fase contaminante não identificada. No teste a 600 °C, também foram identificados ácido tereftálico (PDF#00-031-1916) e ácido benzoico (PDF#00-012-0853) e a mesma fase contaminante, cujo pico aparece em 5,7° 2 θ . O tratamento de dados do DRX para o teste termocatalíticos a 700°C, curva vinho, também indicou as mesmas fichas compatíveis, identificando os mesmos compostos.

Os espectros de infravermelho dos produtos de reação são mostrados na Figura 7b. Os espectros dos produtos obtidos nas temperaturas de 400 e 500°C possuem o conjunto de bandas característico do ácido tereftálico. No entanto, a partir de 600°C, os espectros obtidos são característicos do ácido benzoico, sugerindo que esta fase está em proporções cada vez maiores.

As frações líquidas obtidas com ECAT apresentaram espectros distintos, indicando a presença de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, como álcoois, fenóis, éteres e glicóis. As bandas FTIR características sugerem estabilidade dos compostos mesmo com a variação da temperatura. Entretanto, as fases gasosas não foram coletadas por perda na exaustão da capela, inviabilizando sua caracterização.

Esses resultados evidenciam o potencial do ECAT na pirólise do PET, promovendo conversão eficiente, minimizando resíduos aderentes e possibilitando a obtenção de produtos reutilizáveis, alinhando-se aos princípios da economia circular.

Conclusões

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos principais constituintes do resíduo sólido urbano, exigindo estratégias de reciclagem mais eficientes. Este estudo avaliou a pirólise térmica e termocatalítica do PET utilizando o catalisador ECAT-U-39, proveniente de refinarias, com foco na redução da temperatura de degradação e na minimização do resíduo carbonáceo. Análises térmicas (TG/DTG, DTA) confirmaram a eficiência do catalisador e sugeriram alterações no mecanismo de degradação.

Os experimentos foram realizados em reator tubular horizontal, entre 400 e 700°C, sob fluxo de N₂ (100 mL·min⁻¹) e taxa de aquecimento de 30°C·min⁻¹, por 1 hora. A fase gasosa foi predominante, mas também foram obtidas frações sólidas e líquidas. A análise espectroscópica (FTIR) e estrutural (DRX) das frações sólidas revelou a formação de um intermediário inédito — o ácido p-

(butoxicarboniloxi)benzoico —, desafiando os mecanismos clássicos que preveem a formação de estruturas cíclicas.

A fração líquida foi composta por hidrocarbonetos e compostos oxigenados como álcoois, fenóis e éteres. O uso do ECAT demonstrou viabilidade técnica e ambiental para valorização do PET, com geração de produtos reutilizáveis, contribuindo para a economia circular.

Agradecimentos

I.S. Perrone agradece à FINEP pela bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem ao projeto USINA (FINEP 0057/21).

Referências

1. M. Al-Asadi; N. Miskolczi, *Energies*, **2020**, 13, 1284.
2. L. Okada; A. Shimai; T. Takei; S. Hayashi; A. Yasumori; K. Mackenzie, *Microporous Mesoporous Mater*, **1998**, 2, 289-296.
3. F. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia: Bahia, 2015, pg.72-73.
4. G. Galko; M. Sajdak. *Appl. Sci.*, **2022**, 12, 9138.
5. M. Jakić; S. Jozić; I. Bandić; L. Ključ, L., *Kem. Ind.*, **2023**, 72, 381-388.
6. M. Treacy; J. Higgins, Elsevier Science, **2001**.
7. Y. Qi; Q. Liu; S. Li; Q. Zhou; Z. Chen; Y. Zhu; Y. Chen; H. Song; Y-R. Lu; T-S. Chan; B. Dai; L. Zhang, *Fuel Processing Technology*, **2022**, 230, 107207.
8. J. Ruiz-Martínez; A. Beale; U. Deka; M. O'brien; P. Quinn; J. Mosselmans; B. Weckhuysen, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 5983-5987.
9. S. Manrich. Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão & Matrizas, Injeção & Moldes, ed.1. Artliber Editora, São Paulo, **2005**.
10. ICDD. In:How to analyse polymers, **2024**.
11. P. Garcés; F. Glasser; D. Brew; E. Zornoza; J. Payá, *Adv. Cem. Res.*, **2011**, 23, 3, 105-111.
12. M. Lazzari; D. Reggio, *Polymers*, **2021**, 13, 6, 883.
13. A. Pereira; H. Silva; É. Lima; A. Paula, *Mat. Res.*, **2017**, 20, 411-420.
14. W. Lopes; M. Fascio, *Quim. Nova.*, **2004**, 27, 670-673.