

Estudos termogravimétricos do craqueamento do PEAD empregando diferentes catalisadores zeolíticos

João G. V. S. Rios¹, Kim C. Vianna^{1,2}, Jorge A. Castro^{1,2}, Mauricio B. dos Santos^{1,2}, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Raildo A. Fiuza-Junior^{1,2}, Heloysa M. C. Andrade^{1,2}, Karen V. Pontes^{2,3}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,3,*}

¹ Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador - BA, Brasil.

² Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, Campus de Ondina, 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

³ Laboratório de Processos Sustentáveis e Energias Renováveis (LAPSER), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador -BA, Brasil.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – O presente trabalho se propôs a estudar a influência do uso de diferentes catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento térmico do polietileno de alta densidade (PEAD) visando a otimização de parâmetros a serem utilizados na reprodução dos testes em um sistema pirólítico de bancada. Os testes foram realizados numa termobalança utilizando uma mistura de proporção 1:10, em massa, do polímero com catalisadores microporosos (Zeólito Y, ZSM-5, Gmelinita e Chabazita), mesoporosos (MCM-41) e híbridos micro-mesoporosos (H-ZSM-5/MCM-41), em suas formas ácidas. Foram produzidas curvas de TG e de DTG, para avaliação do impacto do catalisador na redução da temperatura de degradação térmica.

Palavras-chave: Zeólitos, PEAD, Pirólise, Estudos Termogravimétricos.

ABSTRACT - This study aimed to investigate the influence of different zeolitic catalysts on the thermal cracking process of high-density polyethylene (HDPE), focusing on optimizing parameters for replication in a bench-scale pyrolysis system. Tests were conducted using a thermobalance and mixtures of the polymer and microporous catalysts (Zeolite Y, ZSM-5, Gmelinita and Chabazite), mesoporous catalysts (MCM-41), and hybrid micro-mesoporous catalysts (H-ZSM-5/MCM-41), all in their acidic forms. In sequence, TG and DTG curves were generated, presented, and discussed, demonstrating how each catalyst affects the reduction of the thermal degradation temperature.

Keywords: Zeolite, HDPE, Pyrolysis, Thermogravimetric Studies

Introdução

Plásticos são materiais poliméricos sintéticos, que possuem uma grande variedade de propriedades e de funções que os tornaram altamente presentes na sociedade moderna. Contudo, o acúmulo de resíduos plásticos vem se mostrando um problema ambiental gravíssimo, trazendo impactos severos no ambiente marinho, rios e em águas subterrâneas, além da dispersão de microplásticos pela atmosfera e pela cadeia alimentar. Nesse sentido, uma possível solução seria a conversão desse material em insumos químicos por meio de processos termoquímicos, como a pirólise (1).

Dentre os métodos de conversão do resíduo plástico, a pirólise consiste no aquecimento do material em atmosfera inerte. O plástico é submetido à taxas controladas de aquecimento, resultando na quebra de suas cadeias poliméricas e na formação de produtos mais simples como ceras, óleos, gases, dentre outros (2).

Neste trabalho, foram realizados experimentos termogravimétricos simulando a pirólise do polietileno de alta densidade (PEAD) empregando os seguintes catalisadores zeolíticos, preparados anteriormente no laboratório, em suas formas ácidas: Zeólito Y, ZSM-5, Gmelinita (GME), Chabazita (CHA), [Al]MCM-41 e ZSM-

5/MCM-41, no intuito de estudar como estes influenciam na degradação térmica desse polímero.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

O zeólito Y, de topologia faujasita (FAU), foi sintetizado segundo o procedimento padrão de síntese, estabelecido pela comissão de síntese da Associação Internacional de Zeólitos (IZA) (3). Os catalisadores ZSM-5, Chabazita e Gmelinita foram preparados por transformação interzeolítica, partindo do zeólito Y. Para o [Al]-MCM-41 e para o material híbrido foi utilizado o método descrito por Pastore *et al.* (4) adaptado.

Por fim, todos os catalisadores foram convertidos para suas formas ácidas por meio da troca iônica.

Preparo de Amostras de PEAD

Pellets de PEAD comercial foram triturados com o auxílio de um moinho de facas e peneirado a 80 mesh.

Preparou-se uma amostra contendo apenas PEAD e amostras da mistura do PEAD com o catalisador, numa proporção 10:1, em massa.

Estudo Termogravimétrico

Os estudos foram realizados numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e com uma vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹.

Resultados e Discussão

Estudos Termogravimétricos

Com base no estudo da cinética da degradação térmica do PEAD realizado por Bockhorn *et al.* (5), tem-se que a pirólise do PEAD acontece por meio de mecanismos radicalares, em que o polímero sofre diversas cisões seguidas por transferências de hidrogênio.

Entretanto, numa reação termocatalítica com o emprego de zeólitos o mecanismo se dá pela formação de carbocátions, a partir da protonação do polímero ao reagir com os sítios ácidos de Brønsted do catalisador, seguida por subsequentes quebras heterolíticas e rearranjos (6).

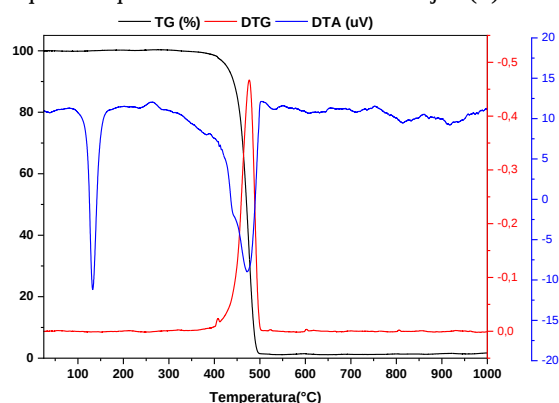


Figura 1. Curvas termogravimétricas (TG/DTG/DTA) de amostra de PEAD virgem. Condições: massa $\cong$ 10 mg; taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; vazão de N_2 = 50 mL min^{-1} .

Pode-se observar por meio das curvas de TG e DTG (Figura 1) que a degradação desse polímero começa por volta de 380°C e a perda de massa encerra em torno de 500°C , valores próximos dos encontrados na literatura (6). Há também um evento endotérmico visível no DTA em 132°C , que coincide com a temperatura de fusão do polímero (6). Nota-se que o material é totalmente consumido antes de atingir os 600°C , sendo possível explicar pela processual degradação da cadeia polimérica em voláteis.

Tabela 1. Temperatura da máxima variação da perda de massa.

Amostra	Perda Máxima ($^{\circ}\text{C}$)
PEAD	476
[Al]MCM-41	474
H-CHA	472
H-GME	471
H-Y	467
H-ZSM-5/MCM-41	466
H-ZSM-5	455

Com a adição dos catalisadores, verifica-se que há um deslocamento no pico do evento de perda de massa mais intenso do DTG (Tabela 1), esse deslocamento se mostrou mais intenso para as amostras com H-Y, H-ZSM-5/MCM-41 e H-ZSM-5, e indica que o polímero está sendo consumido

de maneira mais rápida em temperaturas menores com a presença desses catalisadores.

A menor temperatura para a amostra com H-ZSM-5 pode ser explicada na medida em que o ZSM-5 é considerado um zeólito de acidez elevada na literatura (7), sendo assim, tendo em vista que a reação de craqueamento termocatalítico do PEAD requer a protonação das cadeias poliméricas do plástico, é de se esperar que sítios ácidos mais intensos favorecerão a diminuição da energia de ativação da reação. Desse modo, também é coerente observar que o material híbrido possui um impacto maior na temperatura de máxima perda mássica, uma vez que a presença do ZSM-5 nas paredes da estrutura do material mesoporoso aumentam a sua acidez (8).

Conclusões

Com base nos estudos termogravimétricos realizados, foi possível ter uma noção da faixa de temperatura em que as reações termocatalíticas ocorrem. Dentre os catalisadores utilizados, o H-ZSM-5, o H-ZSM-5/MCM-41 e o H-Y foram os que demonstraram maior redução da temperatura de maior perda de mássica. No entanto, ainda é necessário avaliar outros parâmetros atrelados à degradação termocatalítica de polímeros, como, por exemplo, a produção de coque de cada catalisador. Além disso, também é importante realizar um estudo visando uma caracterização dos catalisadores quanto a sua acidez e uma análise textural da sua estrutura, assim como a identificação dos principais produtos gerados com o seu emprego, no intuito de compreender como esses fatores podem vir a impactar nomecanismo de degradação térmico do PEAD e em outros tipos de plásticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC junto ao CNPq pelo financiamento da bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem aos projetos CATSUS-H2 (CNPq, Processo n.405869/2022-3), USINA (FINEP Processo n.0057/21) e FGTL (FINEP Processo n. 2435/22).

Referências

1. S. Nanda; F. Berruti, *O. J. Pol. Chem.* **2020**, 19, 2165-6681.
2. V. S. Serra, Tese de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2025.
3. N. Barrier. *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, S. Mintova, Ed.; **2016**; 221-223.
4. H. O. Patore *et al*, *Micro. Meso. M.* **1999**, 32, 1387-1811.
5. H. Bockhorn *et al*, *J. Anal. Appl. Pyro.* **1999**, 48, 0165-2370.
6. S. Kumar; R. K. Singh, *Inter. J. ChemTech Res.* **2014**, 6, 0974-4290.
7. A. Coelho *et al*, *App. Cat. A.* 2012, 0926-860X.
8. C. Huiyong; X. Hongxia; C. Xianying; Q. Yu, *Micro. Meso. M.* **2009**, 118, 1387-1811.