



Pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando catalisadores zeolíticos do tipo ferrierita contendo óxido de lantânio

Catalytic pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) using lanthanum oxide-containing ferrierite-type zeolitic catalysts

J. E. S. Celestino¹; A. M. Garrido Pedrosa²; M. J. B. Souza^{1*}

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

²Departamento de Química da UFS, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

*mjbsufs@gmail.com

(Recebido em 20 de janeiro de 2022; aceito em 19 de abril de 2022)

O presente trabalho visou estudar uma forma tecnológica para degradação catalítica de um plástico que responde por grande parte do consumo brasileiro, o polietileno de alta densidade (PEAD). Como catalisadores foram utilizados a zeólita ferrierita na forma ácida (H-FER), o óxido de lantânio (La_2O_3) e a H-FER contendo 10 e 20% de La_2O_3 . Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção de nitrogênio. Os ensaios de pirólise térmica e catalítica foram realizados via TG/DTG. Através das análises de DRX foi possível observar que a estrutura cristalina da H-FER não foi afetada pela incorporação do La_2O_3 . A morfologia dos materiais La_2O_3 /H-FER observadas via MEV foi característica da zeólita H-FER e pode também ser observada a fase do La_2O_3 . Para as amostras de H-FER com La_2O_3 incorporado ocorreu um gradual decréscimo da área superficial específica com o aumento de teor de La_2O_3 . Os resultados obtidos foram promissores, mostrando o papel dos catalisadores na redução das temperaturas de pirólise (de até 77 °C) e energia de ativação (de até 128 kJ/mol), quando comparado com a pirólise térmica do PEAD. Em termos de redução da energia de ativação aparente observou-se que os materiais tiveram a seguinte escala de redução 10% La_2O_3 /H-FER > H-FER > 20% La_2O_3 > La_2O_3 > PEAD puro. Os resultados sugerem que os catalisadores podem ser usados para a pirólise catalítica do PEAD, com destaque para os materiais 10% La_2O_3 /H-FER e H-FER que foram mais eficientes.

Palavras-chave: PEAD, pirólise catalítica, zeólita ferrierita.

The present work aimed to study a technological form for catalytic degradation of a plastic that accounts for a large part of Brazilian consumption, high density polyethylene (HDPE). Ferrierite zeolite in acid form (H-FER), lanthanum oxide (La_2O_3) and H-FER containing 10 and 20% of La_2O_3 were used as catalysts. The catalysts obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption. Thermal and catalytic pyrolysis assays were performed via TG/DTG. Through XRD analysis, it was possible to observe that the crystal structure of H-FER was not affected by the incorporation of La_2O_3 . The morphology of the La_2O_3 /H-FER materials observed via SEM was characteristic of the H-FER zeolite and the La_2O_3 phase could also be observed. For the H-FER samples with La_2O_3 incorporated, there was a gradual decrease in the specific surface area with increasing La_2O_3 content. The results obtained were promising, showing the role of catalysts in the reduction of pyrolysis temperatures (from up to 77 °C) and activation energy (from up to 128 kJ/mol), when compared with the thermal pyrolysis of HDPE. In terms of apparent activation energy reduction, it was observed that the materials had the following reduction scale: 10% La_2O_3 /H-FER > H-FER > 20% La_2O_3 > La_2O_3 > pure HDPE. The results suggest that the catalysts can be used for the catalytic pyrolysis of HDPE, with emphasis on the materials 10% La_2O_3 /H-FER and H-FER that were more efficient.

Keywords: HDPE, catalytic pyrolysis, ferrierite zeolite.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o plástico tem se tornando um dos materiais mais utilizados para as indústrias de transformação substituindo muitos materiais que antigamente eram mais amplamente difundidos, como a madeira e os metais [1]. No entanto, este mesmo material que

tem diversas propriedades interessantes possui também uma preocupação atrelada ao destino dos seus resíduos, sendo um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental [2]. De modo que cerca de 50 a 70% dos resíduos sólidos urbanos são compostos por plásticos [3].

Segundo a Associação Brasileira de Indústrias Plásticas (ABIPLAST) [4], apesar dos contratempos enfrentados devido à situação pandêmica de COVID-19 no ano de 2020, houve um crescimento acima de 2% na produção da indústria de transformação de plásticos frente ao ano de 2019. Apesar dos desafios encontrados para obtenção de matérias-primas competitivas, ficou evidente a essencialidade dos produtos plásticos tanto na produção de acessórios médicos hospitalares como dos mais diversos tipos de produtos associados a rede hospitalar.

Deste modo, ainda devido à última crise sanitária ocorrida em todo mundo, o consumo de plástico não diminuiu, e, em relação ao PEAD também não. Ainda segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) cerca de 92% dos resíduos sólidos gerados em 2020 foram coletados [4]. A pesquisa mostra ainda que de todos os plásticos consumidos no Brasil do ano de 2020 o PEAD responde a 13,2%, sendo assim o segundo plástico de maior consumo no Brasil, perdendo apenas para o polipropileno. Como sua taxa de degradação é muito lenta, a reciclagem de resíduos plásticos e a recuperação de sua energia são estratégias para reduzir os problemas ambientais e a crescente demanda de energia ao mesmo tempo [5].

Ainda que a reciclagem primária faça com que os polímeros retornem para uma linha de produção sem necessitar que sejam descartados previamente, o percentual de polímeros destinados para esse fim ainda é baixo, correspondendo a 24% na última pesquisa feita em 2019 onde aproximadamente 838 toneladas de plásticos foram reciclados e retornaram a linha de produção em todo o país [4].

Uma solução útil é a reciclagem mecânica destes materiais, que consiste no reaproveitamento destes. E a outra seria reciclagem química, que promove a ocorrência de várias reações químicas, dentre elas a despolimerização do plástico [6]. No entanto a reciclagem mecânica traz alguns empecilhos que dificultam a sua aplicação, que é o fato dos plásticos não estarem separados e limpos para que sua reciclagem seja efetiva [7]. Visto que o retorno a linha de produção de uma tonelada de material reciclável reduz em cerca de 1,1 tonelada do resíduo plástico disposto em aterros, isso reforça ainda mais a importância da reciclagem e reuso [4].

Com isso uma forma de reduzir esses resíduos no meio ambiente pode ser remover a partir de degradação catalítica, a qual possui como vantagens em relação à degradação térmica, uma maior seletividade dos produtos obtidos e o uso de temperaturas mais baixas com menor gasto de energia para efetuar a pirólise [8]. Ao entrar em contato com o catalisador numa temperatura elevada, o plástico sofre decomposição obtendo uma mistura com uma distribuição muito ampla de componentes, tanto leves como pesados [9].

Questões como a relação polímero/catalisador, as taxas de aquecimento e o tempo de reação são variáveis que influem na composição do produto [10]. A escolha do sistema catalítico também é de fundamental importância durante a degradação química, pois as propriedades texturais, morfológicas e estruturais do catalisador têm um papel significativo na distribuição do produto final [11].

Os resultados obtidos experimentalmente na literatura mostram que o uso da pirólise catalítica resulta na produção de hidrocarbonetos valiosos. Santos et al. (2019) [12] mostraram que a degradação catalítica de polietileno de alta densidade sobre catalisadores microporosos (zeólita HZSM-5) resulta em maiores quantidades de hidrocarbonetos voláteis em comparação com a degradação sobre catalisadores não zeolíticos (MCM-41 e SBA-15).

Quando Akubo et al. (2017) [3] usaram a impregnação de metais na zeólita Y (faujasita) para pirólise catalítica de polietileno de alta densidade em um reator de dois estágios para produção de combustíveis, eles também se utilizaram de dopantes como por exemplo níquel, ferro, molibdênio, gálio, rutênio e cobalto.

Assim, o uso de zeólitas também pode ser justificado devido a sua alta pureza a as suas importantes propriedades físicas, de modo que o seu uso vem se tornando cada vez mais crescente em vários processos industriais [13].

A pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) foi estudada utilizando diferentes catalisadores zeolíticos, tais como as zeólitas Y, ZSM-5, β , mordenita, USY. Os dados da

literatura indicam que a otimização das variáveis no processo de pirólise catalítica do PEAD é dependente do tipo de catalisador utilizado. Os dados também apontam que a distribuição dos produtos de seletividade e as taxas de conversão também são influenciados pelas condições de reação, incluindo temperatura, taxa de aquecimento, tempo de reação e tipo de reator [14, 15]. Muitos estudos de pirólise de polímeros utilizam as zeólitas Y e ZSM-5 devido a elas serem amplamente utilizadas no craqueamento de hidrocarbonetos devido à sua acidez, estrutura de poros e estabilidade térmica [14].

Nesse estudo foi utilizada a zeólita H-FER que possui uma estrutura ortorrômbica e simetria de poros bidimensionais [16]. Esta zeólita foi dopada com óxido de lantânio em diferentes proporções. Trabalhos na literatura mostram que o La_2O_3 possui características físico-químicas que podem melhorar a estabilidade térmica e hidrotérmica e também proporcionar estabilidade estrutural à zeólita [17-18]. A dopagem da zeólita ferrierita com óxido de lantânio pode também promover um aprimoramento nas propriedades catalíticas e adsorptivas [17-19] da zeólita ZSM-35, tais como redução nas temperaturas de conversão e diminuição da energia de ativação. Essas propriedades são de interesse industrial com caráter ambiental no tocante a reciclagem química dos resíduos de plásticos. Dessa forma, levando em consideração que são escassos trabalhos na literatura que abordam o sistema catalítico $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ para a pirólise de polímeros, o objetivo deste trabalho foi estudar a pirólise catalítica do PEAD sobre catalisadores heterogêneos microporosos tipo H-FER contendo La_2O_3 visando a obtenção de catalisadores mais ativos e com menores gastos energéticos para o processo de pirólise catalítica do PEAD.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores foi realizada partindo da zeólita ferrierita comercial (Zeolyst International, CP914C, pureza 100%) na forma amoniacal. A zeólita ferrierita amoniacal foi calcinada em atmosfera de ar à 400 °C em mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min, conforme procedimento adaptado da literatura [8].

Após atingir 400 °C, manteve-se o sistema nessas condições por 2 horas. Durante esta etapa de calcinação ocorre a decomposição dos íons NH_4^+ que estão compensando cargas dentro da estrutura da zeólita liberando NH_3 , e formando a H-FER, conforme a equação 1. O próton H^+ originado da decomposição do íon amônio se liga aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio de Brønsted, tornando a superfície ácida.



Com a zeólita obtida na forma ácida foi realizada sua dopagem com óxido de lantânio (VETEC, 99,99%) através de mecanossíntese. A dopagem foi realizada adicionando-se 10% e 20% em massa de óxido de lantânio na zeólita ferrierita. Esses percentuais são em relação a massa total de catalisador a ser obtida de 0,600 g. Para isso foi adicionado 0,060 g de óxido de lantânio a 0,540 g da zeólita para a incorporação de 10% de La_2O_3 , e, 0,120 g de óxido de lantânio a 0,480 g da zeólita para a incorporação de 20% de La_2O_3 . A homogeneização das fases foi realizada com o auxílio de pistilo e almofariz durante 5 minutos. Dessa forma foram obtidos os catalisadores 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$.

2.2. Preparo de amostras para reações de pirólise

Para os ensaios de pirólise foi utilizado o PEAD oriundo de um recipiente plástico comercial (garrafa plástica). O mesmo foi pulverizado com auxílio de uma lima, gerando finas partículas e após este procedimento as mesmas passaram por uma homogeneização rápida de 5 minutos em almofariz e pistilo. Após este procedimento, as partículas de PEAD obtidas foram diretamente misturadas aos materiais catalíticos (previamente secos em estufa à 100 °C por 1 hora) a fim de

gerar as amostras a serem utilizadas nos ensaios de pirólise catalítica via termogravimetria. Para isso, foram usados o La_2O_3 , H-FER, 10% La_2O_3 /H-FER e 20% La_2O_3 /H-FER. A mistura mecânica do PEAD aos catalisadores foi realizada com auxílio de almofariz e pistilo durante 5 minutos para cada amostra. No procedimento foram pesadas massas de PEAD e catalisadores necessárias à obtenção de amostras finais com proporções mássicas de 70% de PEAD e 30% de catalisador.

2.3. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura, estruturalmente por difratometria de raios X e texturalmente por adsorção de nitrogênio à 77 K onde foi aplicado o método BET para determinação das áreas superficiais específicas.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de se avaliar a morfologia das partículas que constituem os materiais deste trabalho. As micrografias foram obtidas em um equipamento da Hitachi modelo TM3000 com ampliação de 1000 vezes, utilizando um porta amostra por meio de uma fita de carbono fina na qual as mostras eram aderidas. Esse método foi utilizado para a zeólita pura, o óxido de lantânio puro e as amostras de catalisador dopadas com 10% e 20% de óxido de lantânio.

As análises de adsorção de nitrogênio à 77 K foram realizadas em um equipamento Nova 1200 da Quantachrome com o objetivo medir as áreas superficiais específicas (S_{BET}). Previamente às análises, os catalisadores foram desgaseificados por 3 horas sob vácuo à 300 °C, a fim de remover toda a umidade na superfície da amostra, sendo as análises de adsorção realizadas subsequentemente numa faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,05 e 0,35.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Panalytical Empyrean, modelo TCU 1000N, com fonte de radiação $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, filtro de níquel, com passo de 0,026°, velocidade de varredura de 2° min^{-1} a uma faixa angular (2θ) de 5 a 60°.

2.4. Ensaios de pirólise térmica e catalítica do PEAD via TG/DTG

Os testes de pirólise térmica e catalítica foram realizados em um equipamento de TG modelo TGA - Q5000 da TA Instruments em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 60 mL min^{-1} , a diferentes taxas de aquecimento ($5, 10 \text{ e } 20^\circ\text{C min}^{-1}$), na faixa que vai da temperatura ambiente até 900 °C, utilizando um cadinho de platina. Para cada ensaio foi utilizado cerca de 3 mg de cada amostra. Cada amostra era composta por uma mistura com fração mássica de 70% de PEAD e 30% de catalisador.

A estimativa da energia de ativação aparente dos ensaios de pirólise térmica e catalítica foi realizada pelo método de Kissinger [20]. Neste método os parâmetros cinéticos são obtidos pela observação da variação do pico de temperatura máxima (T_m) de cada curva DTG em relação à taxa de aquecimento (β). Assim, o valor da energia de ativação é encontrado por uma regressão linear simples onde se correlaciona $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$. O valor da energia de ativação é obtido pela multiplicação da inclinação da reta pela constante universal dos gases (Figura S1).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização morfológica dos catalisadores

As Figuras 1 a 4 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para os catalisadores H-FER, La_2O_3 , 10% La_2O_3 /H-FER e 20% La_2O_3 /H-FER. Na Figura 1 e 2 podem ser observados na ampliação de 1000x os cristais da zeólita H-FER e do La_2O_3 . Nas Figuras 3 e 4 podem ser visualizadas as amostras de 10% La_2O_3 /H-FER e 20% La_2O_3 /H-FER, com destaque para os pequenos pontos claros bem dispersos, provavelmente relativos à fase do La_2O_3 . A partir das MEV ficou evidenciado além da morfologia típica da zeólita ferrierita [16], a presença também da fase dopante do La_2O_3 na ferrierita e ficando também evidenciado o catalisador com maior teor de La_2O_3 .

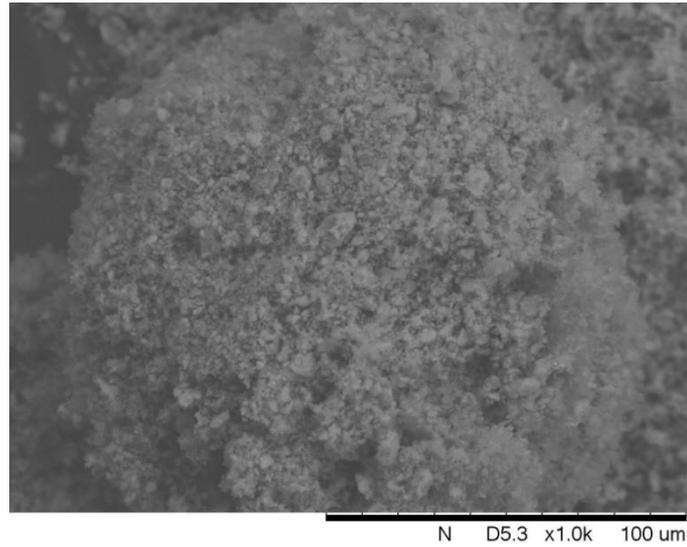


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de H-FER na ampliação de 1000x.

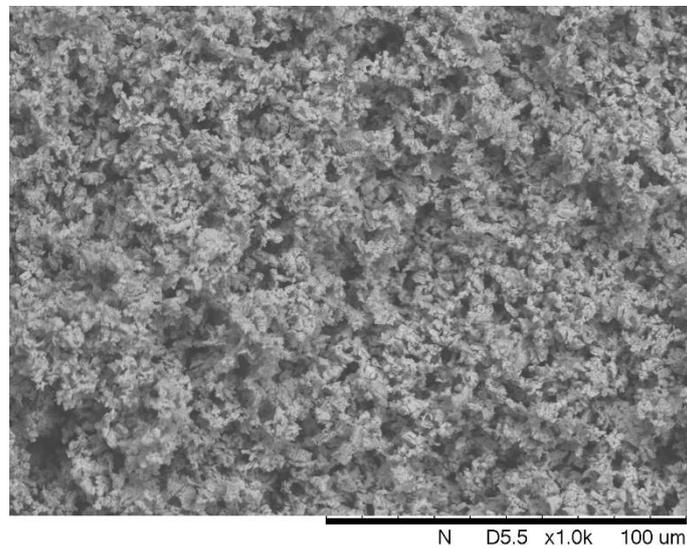


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de La₂O₃ na ampliação de 1000x.

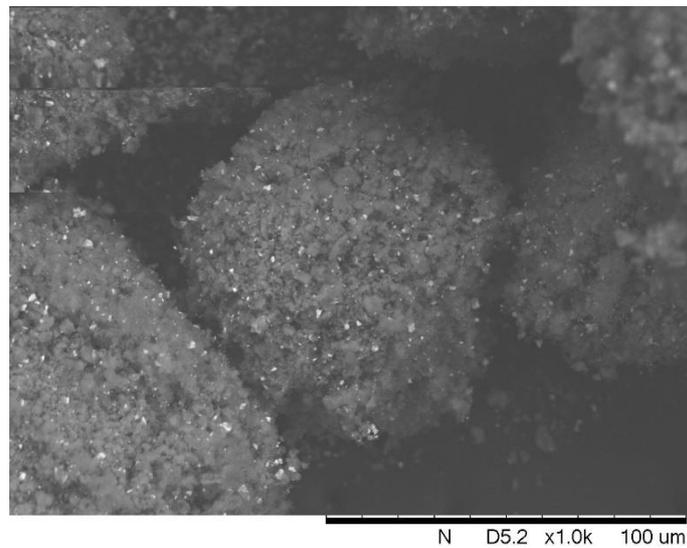


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de 10% La₂O₃/H-FER na ampliação de 1000x.

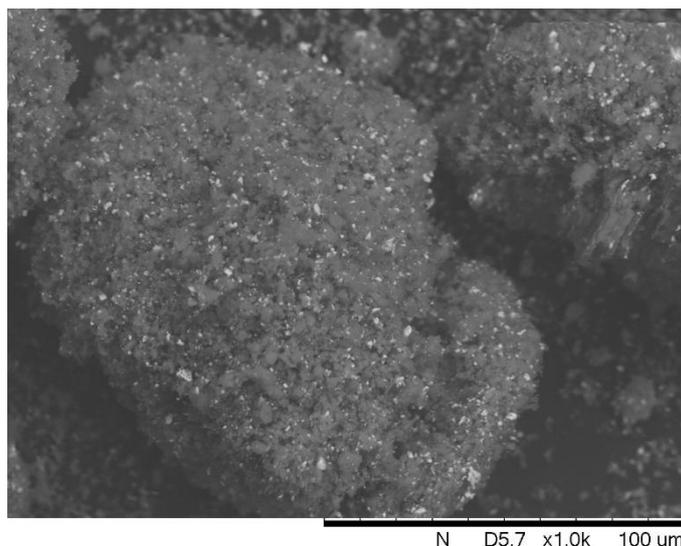


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ na ampliação de 1000x.

Os resultados de adsorção de N_2 a 77 K obtidos foram correlacionados no modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) [21] para a estimativa das áreas superficiais específicas dos catalisadores em m^2 de área superficial de catalisador por grama de catalisador (m^2/g) e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Áreas superficiais específicas das amostras de catalisadores

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
H-FER	335
10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$	228
20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$	191
La_2O_3	71

O valor de área superficial específica obtida pelo método BET [21] para a zeólita H-FER está dentro dos valores típicos encontrados na literatura para este material [16, 22], que apresenta valores em torno de 300 a 400 m^2/g . Os dados apresentados também indicam que a incorporação de óxido de lantânio na zeólita provoca uma redução na área superficial (S_{BET}) total da amostra e quanto maior o teor de óxido de lantânio maior a redução. Resultados similares foram relatados na literatura quando da incorporação de óxido de lantânio em zeólitas [19] e indicam que a redução ocorre possivelmente devido à presença de partículas de óxido de lantânio no interior dos poros e canais dos materiais.

3.2 Caracterização estrutural dos catalisadores

A Figura 5 mostra os difratogramas dos catalisadores H-FER, La_2O_3 , 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$. Os difratogramas dos catalisadores mostraram picos de difração característicos da estrutura cristalina da zeólita H-FER [16, 22, 23] e do óxido de lantânio [19, 24], confirmando assim que após o processo de mecanossíntese, a estrutura da zeólita no catalisador foi mantida.

Uma análise pontual dos picos reflete tanto as características da zeólita quanto a do lantânio. Percebe-se que os picos característicos da zeólita e do lantânio ficam evidenciados nas amostras de 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$, onde são mantidos os picos de alta intensidade.

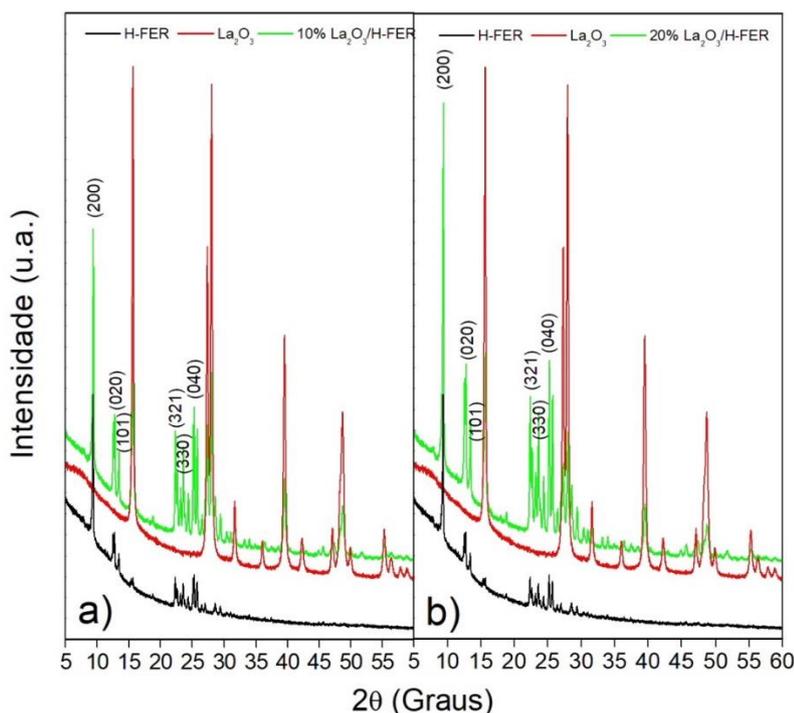


Figura 5: Sobreposição dos difratogramas de raios X das amostras de H-FER, La_2O_3 , 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$.

De acordo com a Figura 5 que mostra os difratogramas de raios X sobrepostos para os materiais utilizados neste trabalho, fica evidenciado a presença das fases da zeólita H-FER e do La_2O_3 . Para a zeólita H-FER utilizada, a estrutura mostrada nos difratogramas é similar ao padrão de comparação da base de dados de DRX simulados da *International Zeolite Association* (IZA) cujos principais índices (hkl) são (200), (020), (101), (321), (330) e (040) [24-26]. Comparando-se as principais reflexões dos difratogramas das amostras contendo a zeólita H-FER com padrão da base de dados da IZA, pode-se observar que as amostras são formadas por um material com estrutura do tipo FER de alta pureza. Para identificação da fase do óxido de lantânio foi utilizada a carta cristalográfica ICSD 7795 [23] que indica a presença da fase do La_2O_3 . As distâncias interplanares foram obtidas pela Equação 2:

$$n_d \lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (2)$$

Onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ representa o comprimento de onda da radiação incidente (0,15418 nm), θ é o ângulo de Bragg (radianos) e n_d é a ordem de difração ($n = 1$) e $d_{(hkl)}$ é a distância interplanar (nm). Para a zeólita H-FER pura foram observados os principais picos em $2\theta = 9,35; 12,53; 12,76; 22,36; 23,61$ e $25,23^\circ$. No caso da amostra de 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ foram observados picos em $2\theta = 9,38; 12,58; 12,79; 22,40; 23,63$ e $25,26^\circ$ e para a amostra de 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$, os principais picos foram observados em $2\theta = 9,38; 12,56; 12,78; 22,38; 23,62$ e $25,26^\circ$. Em todos os casos esses picos correspondem respectivamente aos planos (200), (020), (101), (321), (330) e (040) da zeólita FER [24] e as pequenas diferenças nos valores dos ângulos 2θ são provavelmente devido ao erro experimental do equipamento de DRX visto se tratar da mesma zeólita comercial.

O diâmetro médio dos cristalitos (D_c) de cada fase (La_2O_3 e FER) pode ser obtido através da equação de Scherrer (Equação 3) tirando-se uma média dos três principais picos de cada fase [27]:

$$D_c = \frac{K \cdot \lambda_{\text{CuK}\alpha}}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3)$$

De acordo com a equação de Scherrer β representa a largura a meia altura do pico de difração (radianos), $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,15418 nm), D_c é o tamanho

médio dos cristalitos (nm), θ é o ângulo de difração (radianos) e K representa um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre a forma dos cristalitos, o valor de K utilizado neste trabalho foi de 0,9, sendo este valor considerado uma boa aproximação seguindo a literatura [27]. Os diâmetros médios dos cristalitos do La_2O_3 nas amostras La_2O_3 , 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ estimados pela equação de Scherrer foram $26,5 \pm 7,49$, $26,2 \pm 6,73$ e $26,3 \pm 4,92$ nm, respectivamente. Conforme observado na Tabela 1 foi observado uma diminuição nas áreas superficiais específicas das amostras quando se incorporou o La_2O_3 , porém neste trabalho, não foi possível observar uma correlação direta das áreas com os valores dos diâmetros médios dos cristalitos das amostras. No caso os diâmetros médios dos cristalitos da H-FER nas amostras H-FER, 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$, estimados pela equação de Scherrer, foram de $46,3 \pm 3,7$, $43,8 \pm 0,65$ e $26,2 \pm 6,73$ e $45,3 \pm 1,79$ nm, respectivamente.

3.3 Pirólise térmica e catalítica do PEAD

A partir dos dados termogravimétricos foi possível a obtenção das curvas de conversão, bem como dados cinéticos para o processo de degradação térmica e catalítica. As Figuras 6 a 8 mostram as curvas de conversão térmica e catalítica do PEAD em diferentes taxas de aquecimento. A partir dos perfis térmicos é possível se observar a ação dos catalisadores deslocando as temperaturas de conversão para temperaturas menores em relação a pirólise térmica. Esse comportamento pode ser também evidenciado em outros trabalhos relativos a pirólise térmica e catalítica de polímeros em que o uso de diferentes catalisadores micro e mesoporosos usados reduziram as temperaturas de pirólise de diferentes polímeros [7, 28, 29].

O grau de conversão foi obtido com base nas curvas termogravimétricas do PEAD puro e H-FER + PEAD, La_2O_3 + PEAD, 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ + PEAD e 20% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H-FER}$ + PEAD através da Equação 4. Onde m_0 é a massa inicial da amostra, m_t a massa no tempo t , e m_f a massa residual no final do processo de decomposição térmica e catalítica.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

As curvas de conversão mostraram os efeitos do uso de catalisadores frente às conversões térmicas e o uso do óxido de lantânio dopado na concentração de 10% na H-FER promoveu uma conversão mais rápida quando analisada a uma taxa de 10 °C/min. Além disso, todos os catalisadores utilizados foram capazes de reduzir as temperaturas de máximo (T_m) evidenciadas nas curvas DTG (Figuras 9, 10 e 11).

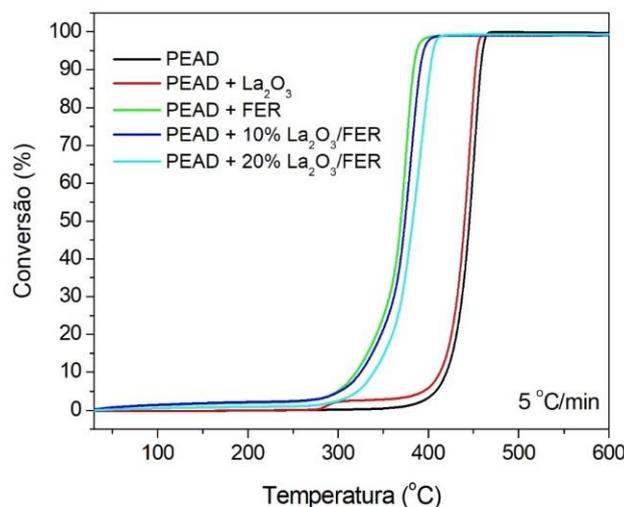


Figura 6: Curvas de conversão térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 5 °C/min.

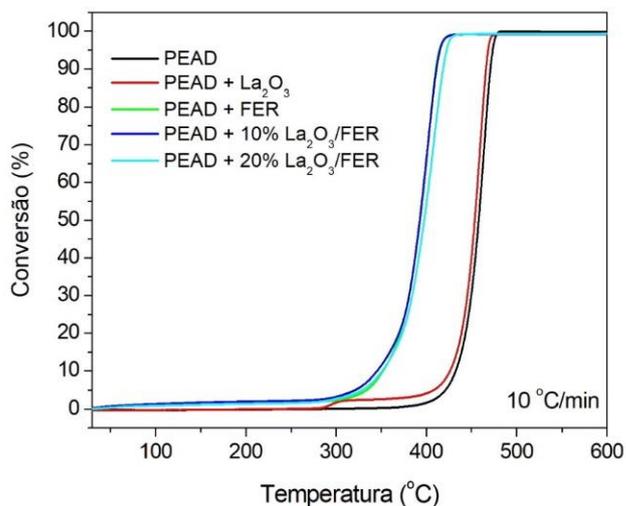


Figura 7: Curvas de conversão térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 10 °C/min.

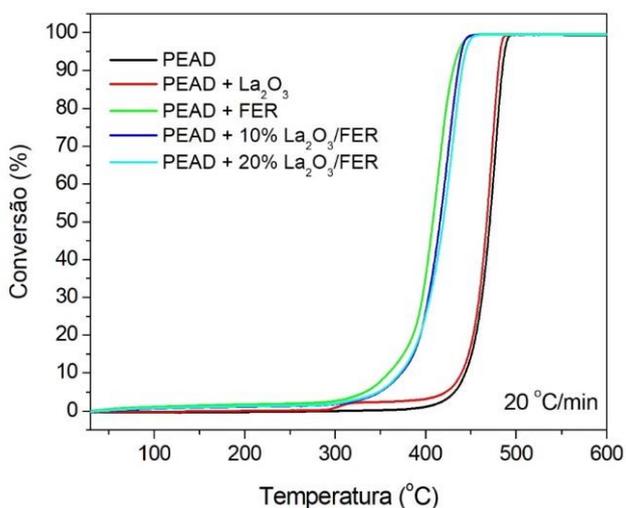


Figura 8: Curvas de conversão térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Muitos métodos matemáticos são propostos para obter os parâmetros cinéticos a partir de experimentos de TG/DTG [20]. Neste trabalho, foi utilizado o modelo cinético proposto por Kissinger (Equação 5) [20] com a finalidade da determinação da energia de ativação aparente das reações de pirólise térmica e catalítica. Dessa forma, partindo das T_m , observadas nas curvas DTG (Figuras 9, 10 e 11), foi possível estimar a energia de ativação aparente para as reações de pirólise térmica e catalítica do PEAD conforme apresentado na Tabela 2.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (5)$$

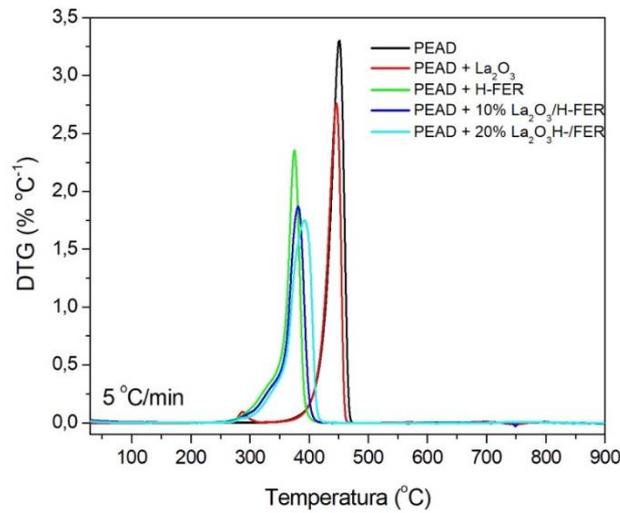


Figura 9: Curvas DTG da pirólise térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 5 °C/min.

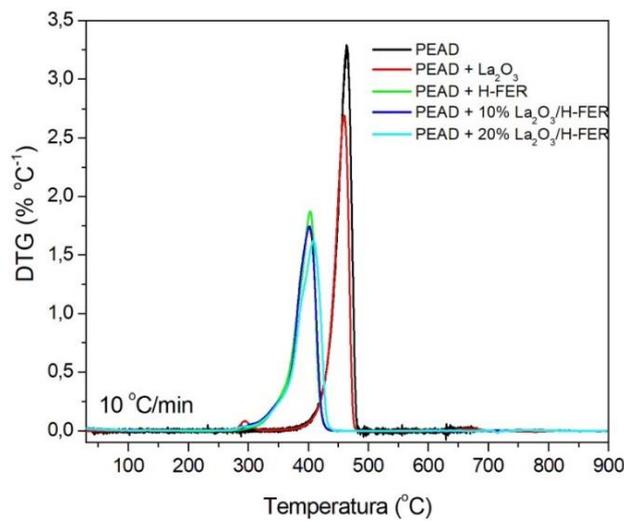


Figura 10: Curvas DTG da pirólise térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 10 °C/min.

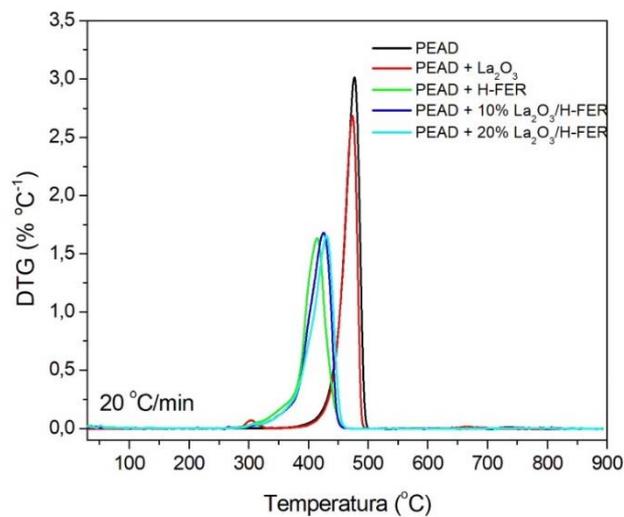


Figura 11: Curvas DTG da pirólise térmica do PEAD e catalítica do PEAD sobre diferentes catalisadores na taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Tabela 2: Temperaturas de máxima velocidade da reação (T_m) em função da taxa de aquecimento para a conversão térmica e catalítica do PEAD e respectivos valores de energia de ativação

Amostra/ Taxa (°C/min)	PEAD	PEAD+ La ₂ O ₃	PEAD +H-FER	10%La ₂ O ₃ / H-FER +PEAD	20% La ₂ O ₃ / H-FER +PEAD
5	451,6	445,3	375,0	381,3	392,6
10	464,2	460,4	397,9	400,1	408,9
20	476,8	472,9	416,3	425,2	429,0
E_{at} (kJ/mol)	236,2 ± 0,94%	210,6 ± 6,3%	112,7 ± 7,7%	108,2± 6,3%	136,2 ± 4,4%

Em termos de conversão, conforme mostrado nas Figuras 6, 7 e 8 para todas as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min, observa-se que os perfis do PEAD puro e La₂O₃ + PEAD são próximos, sendo observada uma pequena diminuição da temperatura com a adição do La₂O₃ ao PEAD. Quando se observam os perfis das curvas DTG das amostras de H-FER + PEAD, 10% La₂O₃/H-FER + PEAD e 20% La₂O₃/H-FER + PEAD para a taxa de aquecimento de 5°C/min, pode-se observar uma diminuição significativa nas temperaturas de decomposição em relação ao PEAD puro de até 77 °C, evidenciando o papel dos catalisadores no processo. Entre essas amostras foram observadas variações com as seguintes tendências de diminuição da temperatura: H-FER + PEAD > 10% La₂O₃/H-FER + PEAD > 20% La₂O₃/H-FER + PEAD. Para as taxas de aquecimentos de 10°C/min e 20°C/min são observados comportamentos similares. Ao se analisar os dados de energia de ativação aparente da Tabela 2, observa-se que a seguinte tendência de valores de energia de ativação aparente para a degradação: PEAD > PEAD + La₂O₃ > 20% La₂O₃/H-FER + PEAD > H-FER + PEAD > 10% La₂O₃/H-FER + PEAD.

Trabalhos na literatura com outros materiais catalíticos utilizados na decomposição de diferentes polímeros mostram também uma tendência similar em relação ao comportamento térmico e cinético quando se variam as taxas de aquecimento [22, 28-30]. As temperaturas máximas seguiram a tendência de 20% La₂O₃/H-FER > 10% La₂O₃/H-FER > H-FER e o papel da incorporação do La₂O₃ na H-FER observado na diminuição da energia de ativação, com destaque para a amostra de 10% La₂O₃/H-FER.

Conforme mostrado na Figura 12, com relação ao conjunto dos catalisadores estudados, os mais promissoras para a redução da energia de ativação foram 10% La₂O₃/H-FER e H-FER, respectivamente. Com isso há uma verificação da ação promotora do La₂O₃ na redução da energia de ativação aparente. Esse efeito promotor pode ser devido provavelmente ao La₂O₃ atuar como aditivo para facilitar a queima e eliminação do coque formado durante a reação de pirólise do PEAD, reduzindo assim a energia de ativação necessária no processo. Neste sentido, estudos têm mostrado que o papel do La₂O₃ na composição de catalisadores para processos de pirólise tem sido minimizar a formação de coque, e, consecutivamente diminuir a desativação dos catalisadores [18].

Os resultados mostrados nas Figuras 6 a 11 e na Tabela 2 indicam que comparando a uma mesma taxa de aquecimento todos os catalisadores reduzem a temperatura para pirólise do PEAD. Além disto, pode ser observado que com o aumento da taxa de aquecimento ocorre um aumento na T_m (para uma mesma amostra). Isto ocorre devido a uma transferência de calor (do forno da termobalança para a amostra) menos eficiente quando se aumenta a taxa de aquecimento.

Resultados similares de redução na temperatura de pirólise de polímeros usando catalisadores zeolíticos e/ou a base de sílica mesoporosa foram estudados [7, 22, 28-30]. Silva et al. (2020) [29] estudando a pirólise do polietileno (PE) e do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) sobre zeólitas (ZSM-5, ZSM-22 e ferrierita) encontraram que a adição das zeólitas aos polímeros promoveu uma redução significativa nos valores da T_m de degradação dos polímeros nas diferentes taxas de aquecimento estudadas. Santos et al. (2021) [30] estudando a pirólise do polipropileno sobre catalisadores do tipo AIMCM 48 encontraram que o catalisador reduz significativamente a temperatura de pirólise do polímero. Pacheco Filho et al. (2005) [7] estudando a pirólise do polipropileno sobre os catalisadores ZSM-12 e ZSM-5 também encontrou reduções nas temperaturas de pirólise catalítica do polímero. Trabalhos sobre a pirólise de

polímeros [7, 22, 28-30] tem mostrado que a taxa de aquecimento e a presença de catalisador desempenham papéis importantes na variação das temperaturas de pirólise e da energia de ativação.

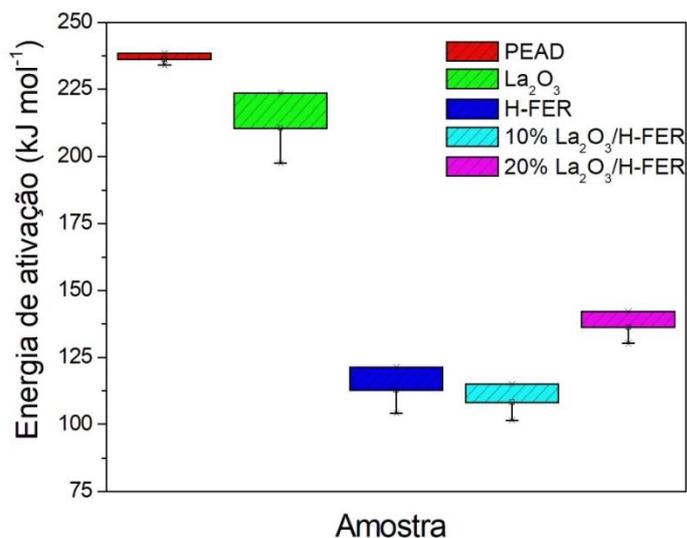


Figura 12: Energia de ativação aparente observadas para o PEAD puro em comparação ao PEAD com diferentes catalisadores.

Os resultados mostrados na Figura 12 e na Tabela 2 indicam que quando utilizado os catalisadores estudados, os valores de energia de ativação aparente para degradação do PEAD foram inferiores ao medido para a degradação térmica do PEAD puro, que foi da ordem de 236 kJ/mol. As magnitudes das reduções na E_a encontradas neste trabalho foram de até 128 kJ/mol e os valores encontrados quando usado os catalisadores contendo a zeólita H-FER (ver Tabela 2) estão compatíveis com outros trabalhos na literatura que utilizaram a zeólita FER na pirólise de polietileno de ultra alto peso molecular (que propiciou uma redução na energia de ativação de 133 kJ/mol) [29]. As tendências nos valores de T_m e E_a apresentados na Tabela 2 quando comparados a pirólise térmica e catalítica do PEAD apresentaram uma correlação direta com os valores de área superficial específica (S_{BET}) dos catalisadores (Tabela 1). Quanto maior a S_{BET} do catalisador adicionado ao polímero, maior foi a redução na E_a e T_m de pirólise do PEAD em comparação a pirólise do polímero puro. Estes resultados indicam que a pirólise do PEAD é facilitada quanto maior a superfície do catalisador.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos com sucesso materiais catalíticos a base de H-FER, 10% La₂O₃/H-FER e 20% La₂O₃/H-FER. Através de DRX foi possível constatar a presença das duas fases cristalinas referentes a zeólita H-FER e o La₂O₃ nos catalisadores 10% La₂O₃/H-FER e 20% La₂O₃/H-FER. De forma complementar ao DRX, essas fases também foram evidenciadas nas micrografias em função de morfologia característica, com destaque para as partículas claras do La₂O₃ que se mostrou bem disperso. O uso da zeólita ferrierita foi capaz de promover com sucesso a pirólise do PEAD. A utilização do óxido de lantânio nesse estudo se mostrou eficaz quando analisados os valores de energia de ativação, visto sua dopagem a 10% resultou numa menor energia de ativação e com temperaturas máximas próximos da zeólita H-FER pura.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Brasil) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código financeiro 001. Além disso, se agradece aos laboratórios multiusuários da UFS e IQ/USP pelas análises de caracterização dos catalisadores e termogravimétricas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paula T, Marques M, Carques MC. Influence of mesoporous structure ZSM-5 zeolite on the degradation of Urban plastics waste. *J Therm Anal Calorim.* 2019;138(5):3689-99. doi: 10.1007/s10973-019-08907-0
2. Fan L, Zhang Y, Liu S, Zho N, Chen P, Liu Y, et al. Ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of low-density polyethylene with MgO. *Energy Convers Manag.* 2017;149:432-41. doi: 10.1016/j.enconman.2017.07.039
3. Akubo, K, Nahil MA, Williams PT. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *J Energy Inst.* 2017;92(1):195-202. doi: 10.1016/j.joei.2017.10.009
4. Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Perfil 2020. A Indústria de transformação e reciclagem de plástico no Brasil [Internet]; [2020] [citado em 03 out 2021]. Disponível em: http://www.simpesc.org.br/wp-content/uploads/2021/08/Perfil2020_abiplast.pdf
5. Sharuddin SDA, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manag.* 2016;115:308-26. doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037
6. Gama N, Godinho B, Marques G, Silva R, Barros-Timmons A, Ferreira A. Recycling of polyurethane scraps via acidolysis. *Chem Eng J.* 2020;395:125102. doi: 10.1016/j.cej.2020.125102
7. Pacheco Filho JGA, Graciliano EC, Silva AOS, Souza MJB, Araujo AS. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catal Today.* 2005;107:507-12. doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.065
8. Silva AOS, Souza MJB, Garrido Pedrosa AM, Coriolano ACF, Fernandes Jr. VJ, Araujo AS. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene. *Micropor Mesopor Mat.* 2017;244:1-6. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.02.049
9. Nilo IB, Araújo MAS, Sousa ECM. *Processamento de petróleo e gás*. 1. ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC; 2012.
10. Abbas-Abadi MS, Haghghi MN, Yeganeh H, McDonald AG. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2014;109:272-7. doi: 10.1016/j.jaap.2014.05.023
11. Lovás P, Hudec P, Jambor B, Hájeková E, Horňáče M. Catalytic cracking of heavy fractions from the pyrolysis of waste HDPE and PP. *Fuel.* 2017;203:244-52. doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.128
12. Santos B, Almeida D, Marques M, Henriques C. Degradation of polypropylene and polyethylene wastes over HZSM-5 and USY zeolites. *Catal Lett.* 2019;149(3):798-812. doi: 10.1007/s10562-019-02677-y
13. Reis F, Leão V. Caracterização tecnológica de uma zeólita exaurida, para remoção de íons Mn^{2+} . *Tecnol Metal Mater Min.* 2018;15(2):122-8. doi: 10.4322/2176-1523.1185
14. Rozaini T, Sedan J, Rousset F. Catalytic pyrolysis of high-density polyethylene: decomposition efficiency and kinetics. *Catalysts.* 2022;12:140. doi: 10.3390/catal12020140
15. Manos G, Garforth A, Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over diferente zeolites structures. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39:1198-202. doi: 10.1021/ie990512q
16. Bolshakov A, Hoof AJFV, Mezari B, Kosinov N, Hensen E. A versatile mono-quaternary ammonium salt as a mesoporegen for the synthesis of hierarchical zeolites. *Catal Sci Technol.* 2019;9:6737-48. doi: 10.1039/c9cy02001b
17. Martins TS, Isolan PC. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím Nova.* 2005;28(1):111-7. doi: 10.1590/s0100-40422005000100020
18. Yu S, Yan J, Lin W, Long J, Liu SB. Effects of lanthanum incorporation on stability, acidity and catalytic performance of Y zeolites. *Catal Lett.* 2021;151(3):698-712. doi: 10.1007/s10562-020-03357-y
19. Souza MJB, Ribeiro TRS, Silva THA, Silva DCM, Garrido Pedrosa AM, Silva AOS. Study of liquid phase adsorption of congo red on micro and mesoporous adsorbents containing lanthanum. *Mater Res Express.* 2019;6(1):105036. doi: 10.1088/2053-1591/ab38d5

20. Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem.* 1957;29(11):1702-6. doi: 10.1021/ac60131a045
21. Thommes, M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl Chem.* 2015;57(4):1051-69. doi: 10.1515/pac-2014-1117
22. Souza MJB, Silva THA, Ribeiro TRS, Silva AOS, Garrido Pedrosa AM. Thermal and catalytic pyrolysis of polyvinyl chloride using micro/mesoporous ZSM-35/MCM-41 catalysts. *J Therm Anal Calorim.* 2019;140(1):167-75. doi: 10.1007/s10973-019-08803-7
23. Treacy MMJ, Higgins JB. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. 4. ed. New York (US): Elsevier; 2001.
24. Unlu CG, Kaynar MB, Şimşek T, Tekgul A, Kalkan B, Özcan Ş. Structure and magnetic properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50$) perovskite. *J Alloys Compd.* 2019;784:1198-204. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.047
25. Ting X, Huikang L, Qianyi Z, Shiyu C, Lifang D, Qinghu T. Conversion of chloromethane to propylene over fluoride-treated H-ZSM-35 zeolite catalysts. *Catal Commun.* 2019;119:96-100. doi: 10.1016/j.catcom.2018.10.029
26. Chan JL, Yao Z, Hao C, Pan YH. High value-added utilization of silica fume to synthesize ZSM-35 zeolite membrane for Cd^{2+} removal. *Mater Lett.* 2020;260:126940. doi: 10.1016/j.matlet.2019.126940
27. Cullity BD, Stock SR. Elements of x-ray diffraction. 3. ed. New York (US): Prentice-Hall; 2001.
28. Santos TG, Silva AOS, Garrido Pedrosa, AM, Araujo AS, Souza MJB. Structure and catalytic activity of highly ordered AlMCM-48 materials with different Si/Al ratios on the degradation of high-density polyethylene. *J Porous Mater.* 2021;28(3):929-8. doi: 10.1007/s10934-021-01044-w
29. Silva BJB, Melo ACS, Silva DS, Sousa LV, Quintela PHL, Alencar SL, et al. Thermo-catalytic degradation of PE and UHMWPE over zeolites with different pore systems and textural properties. *Cerâmica.* 2020;66(380):379-85. doi: 10.1590/0366-69132020663802948
30. Santos TG, Silva AOS, Araujo AS, Souza MJB. Estudo cinético da degradação térmica e catalítica de polipropileno sob catalisadores mesoporosos tipo AlMCM-48. *Sci Plena.* 2021;17(9):094201. doi: 10.14808/sci.plena.2021.094201