



# Estudo da decomposição catalítica de polietileno tereftalato (PET) utilizando catalisadores zeolíticos com estruturas hierárquicas de poros

Study of the catalytic decomposition of polyethylene terephthalate (PET) using zeolitic catalysts with hierarchical pore structures

C. A. Silva<sup>1</sup>; A. M. G. Pedrosa<sup>2</sup>; M. J. B. Souza<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão - Sergipe, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química/DQI, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão - Sergipe, Brasil

\*mjbsufs@gmail.com

(Recebido em 25 de outubro de 2024; aceito em 14 de abril de 2025)

O crescente aumento da produção de resíduos plásticos, principalmente do polietileno tereftalato (PET), tornou-se um problema uma vez que, quase todos os plásticos são produzidos a partir de produtos químicos derivados do petróleo e são de difícil degradação. Com a finalidade de minimizar esse problema, a degradação termocatalítica do PET foi estudada utilizando catalisadores zeolíticos do tipo HZSM-12 com estruturas hierárquicas de poros. A hierarquização da zeólita HZSM-12 em dois níveis, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2), foi realizada por meio de um tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. O estudo da decomposição catalítica do PET foi realizado via termogravimetria com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup>, utilizando misturas de um recipiente plástico comercial pulverizado (garrafa PET) e as zeólitas HZSM-12, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2), numa proporção em massa de 30% zeólita e 70% PET. Os resultados indicam que a presença dos catalisadores zeolíticos nas reações de pirólise do PET ocasionou uma sensível redução nas temperaturas iniciais de degradação do polímero. A energia de ativação para a pirólise do PET foi determinada pelo método de Vyazovkin e Goryachko. A presença das zeólitas HZSM-12 no geral ocasionou uma diminuição na energia de ativação para a decomposição do PET em relação ao PET puro, sendo que a amostra HZSM-12(H1) apresentou melhores resultados com a diminuição da energia necessária para o processo de degradação do PET.

Palavras-chave: HZSM-12, hierarquização, pirólise do PET.

The increasing production of plastic waste, especially polyethylene terephthalate (PET), has become a problem, since almost all plastics are produced from petroleum-derived chemicals and are difficult to degrade. In order to minimize this problem, the thermocatalytic degradation of PET was studied using HZSM-12 zeolite catalysts with hierarchical pore structures. The hierarchization of the HZSM-12 zeolite into two levels, HZSM-12(H1) and HZSM-12(H2), was performed by means of an alkaline treatment. The catalysts were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption/desorption at 77 K. The study of the catalytic decomposition of PET was carried out via thermogravimetry with heating rates of 5, 10 and 20 °C.min<sup>-1</sup>, using mixtures of a pulverized commercial plastic container (PET bottle) and the zeolites HZSM-12, HZSM-12(H1) and HZSM-12(H2), in a mass proportion of 30% zeolite and 70% PET. The results indicate that the presence of zeolite catalysts in the PET pyrolysis reactions caused a significant reduction in the initial temperatures of polymer degradation. The activation energy for PET pyrolysis was determined by the Vyazovkin and Goryachko method. The presence of zeolites in general caused a decrease in the activation energy for PET decomposition in relation to pure PET, with the HZSM-12(H1) sample presenting better results with the reduction of the energy required for the PET degradation process.

Keywords: HZSM-12, hierarchization, PET pyrolysis.

## 1. INTRODUÇÃO

O polietileno tereftalato (PET) é conhecido como um polímero amplamente utilizado pelas indústrias por apresentar propriedades físico-químicas adequadas, como resistência mecânica, impermeabilidade, leveza, transparência, entre outras [1]. As diversas aplicações e seu baixo custo

ocasionaram um aumento na produção mundial de PET e consequentemente, um aumento na geração de resíduos [1].

A biodegradação desse plástico leva centenas de anos para ocorrer, pois possui uma estrutura linear e estável, com uma única unidade repetitiva monomérica [2]. Nos últimos anos, a reciclagem mundial do PET aumentou quase 80%, e ainda assim, não é suficiente para diminuir consideravelmente o acúmulo desses resíduos em aterros, lixões e na natureza [3]. Uma rota promissora é a conversão térmica, sendo a pirólise o método mais amplamente utilizado na degradação de moléculas polimerizadas em moléculas menos complexas, na ausência de oxigênio e na presença de uma fonte de calor [3, 4]. A reação de pirólise tem como produto primário o óleo de pirólise, usado como combustível e na obtenção de produtos químicos, porém suas características limitam o seu uso, tais como baixa volatilidade, mistura de compostos com alto teor de oxigênio, elevada viscosidade e acidez [5]. Por conseguinte, a pirólise catalítica é um método eficaz na resolução deste problema, pois auxiliam na formação de hidrocarbonetos diversos, incluindo aromáticos de alto valor agregado [4, 5].

Catalisadores como CaO, zeólita Y, modernita, HZSM-5, ZSM-5, óxidos metálicos, óxidos bimetálicos e metais suportados em carbono são alguns dos mais estudados na pirólise do PET, e a eficácia desses catalisadores na reação de degradação pode ser analisada pela formação de produtos de reação, pela redução de temperatura de início da reação, pela redução da energia de ativação para o processo e cineticamente [5].

A zeólita HZSM-12 possui uma estrutura tipo MTW, ou seja, composta por um sistema tubular unidimensional constituída por anéis de doze membros de átomos de Si e/ou Al, formando diâmetros de poros variando entre 5,5 e 6,2 Å [6-8]. Devido a sua porosidade, a HZSM-12 possui uma elevada seletividade de forma, o que limita a difusão de reagentes e produtos de maior diâmetro cinético do que seus poros, diminuindo sua atividade catalítica em alguns processos. Uma forma de maximizar o desempenho catalítico é proporcionar o encurtamento do caminho de difusão através da introdução de mesoporos intracristalinos [9].

Por se tratar de uma zeólita rica em sílica, a geração de mesoporos na HZSM-12 pode ser feita pela técnica de dessilicação, que se baseia na remoção seletiva de átomos de silício da estrutura zeolítica através de um tratamento alcalino [10-12]. Nessa técnica a cristalinidade pode ser controlada através da concentração da solução alcalina e as propriedades ácidas, em geral, são pouco afetadas [13]. Portanto, a reação de pirólise catalítica do PET pode ser feita mediante o uso de um catalisador zeolítico ácido, no entanto, o PET é composto de macromoléculas, o que se faz necessário à hierarquização da zeólita, logo, o trabalho neste artigo concentra-se no desenvolvimento de um catalisador zeolítico do tipo HZSM-12 com estrutura hierárquica de poros e a análise do desempenho catalítico no processo de degradação do PET.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Hierarquização da zeólita HZSM-12

Para a preparação dos materiais hierarquizados em dois níveis, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2), foi utilizada uma zeólita HZSM-12 de partida, com razão atômica Si/Al de 40/1, na forma microporosa que já se encontrava previamente obtida de acordo com o procedimento desenvolvido por Garrido Pedrosa et al. (2006) [14].

O procedimento de hierarquização foi realizado através de um tratamento alcalino adaptado das condições utilizadas por Bonilla et al. (2009) [15], que avaliou a dessilicação da zeólita ferrierita para geração de porosidade secundária.

Para a obtenção da HZSM-12(H1) foi preparada uma solução aquosa de NaOH com concentração de 0,25 mol.L<sup>-1</sup>, em seguida, 50 mL dessa solução foi adicionada em um balão de fundo chato contendo 1,0 grama de HZSM-12. Essa mistura foi mantida em um sistema de refluxo sob agitação magnética constante a 60 °C por 3 horas.

A recuperação do sólido foi feita por meio da filtração a vácuo seguido de lavagem com 30 mL de água destilada. Após estas etapas, o material sólido foi colocado em estufa para secar a 100 °C

por 1 hora. Para obtenção da HZSM-12(H2) realizou-se o mesmo procedimento, porém utilizando-se uma solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH e 1,0 grama de zeólita microporosa (HZSM-12).

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Panalytical Empyrean, modelo TCU 1000N, com fonte de radiação CuK<sub>α</sub> = 1,5418 Å, filtro de níquel, com passo de 0,026°, corrente de 40 mA, voltagem de 40 kV, velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup> a uma faixa angular (2θ) de 5 a 55°.

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento da HITACHI modelo TM3000 na faixa de ampliação de 500 a 1000 vezes. As amostras foram aderidas em um porta amostra por meio de uma fita de carbono.

Na adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K os dados foram adquiridos em equipamento Quantachrome Nova 2000e. Para a análise os catalisadores foram previamente desgaseificados por 3 horas sob vácuo à 300 °C. Com base nos pontos de adsorção obtidos foram correlacionados pelos métodos de Brunauer et al. (1938) [16], método BET, e *t*-plot para a estimativa das áreas superficiais específicas (m<sup>2</sup>/g), volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g) e áreas superficiais internas e externas (m<sup>2</sup>/g) [17].

## 2.3 Preparo das amostras para os ensaios de pirólise

Para o preparo das amostras foi utilizado um recipiente plástico comercial (garrafa PET) sendo que o mesmo foi pulverizado com antecedência com auxílio de uma lima, gerando finas partículas em torno de 100 mesh. Para o preparo de cada amostra, foi adicionada em um almofariz a massa de cada material em base seca, numa proporção mássica de 70% PET e 30% de cada zeólita (HZSM-12, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2)) e com o auxílio de um pistilo realizou-se a homogeneização das fases durante 5 minutos, obtendo assim, as amostras de PET + zeólita que foram submetidas ao ensaio de pirólise.

## 2.4. Ensaios de pirólise

Os ensaios de pirólise térmica e catalítica do PET foram realizados em uma termobalança modelo TGA-Q5000 (TA Instruments) em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 60 mL.min<sup>-1</sup>, a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup>), variando desde a temperatura ambiente até 900 °C, utilizando um cadinho de platina com cerca de 10 mg de cada amostra.

A energia de ativação de pirólise térmica e catalítica foi obtida pelo método de Vyazovkin e Goryachko (1992) [18]. Neste método se utilizam os princípios de isoconversão a múltiplas razões de aquecimento e foi utilizado para estimativa de energia de ativação aparente das reações de pirólise térmica e catalítica do PET. A Equação 1, denominada de equação dinâmica, foi utilizada na determinação da energia de ativação ( $E_{\alpha}$ ) e foi obtida através da regressão linear onde se correlaciona  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$ , obtendo uma reta com inclinação  $E_{\alpha}/R$ , para todos os valores de conversão estipulados.

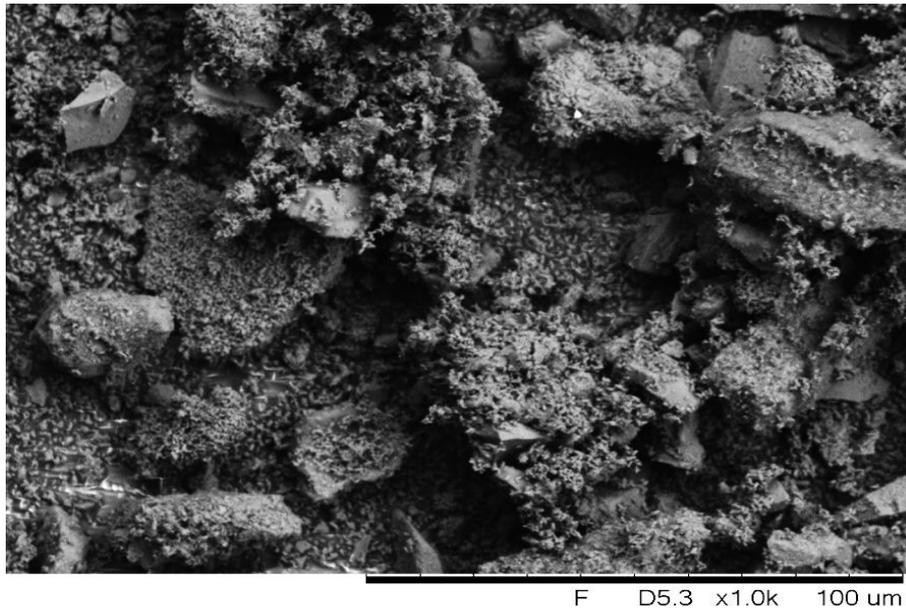
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_{\alpha}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (1)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

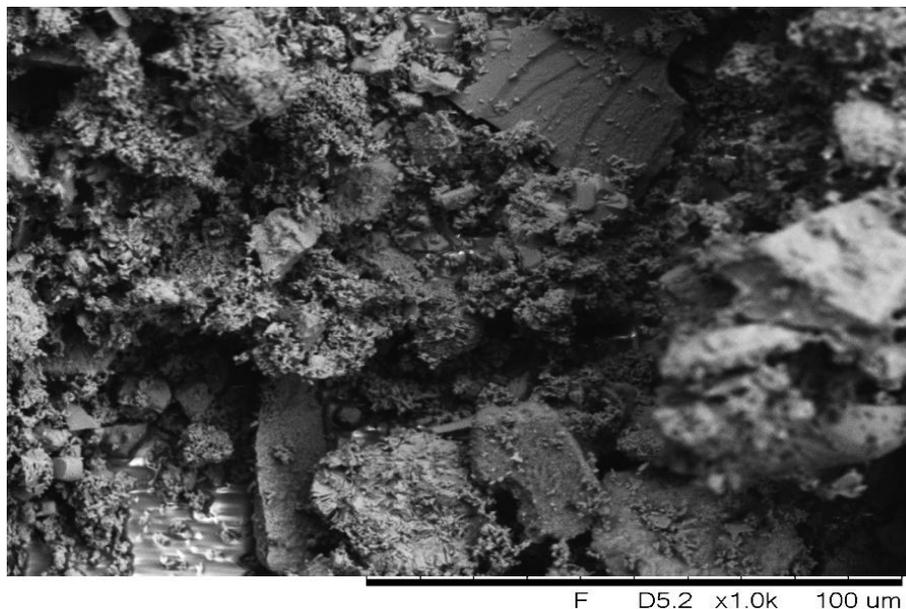
### 3.1 Caracterização morfológica e estrutural dos catalisadores

As micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores HZSM-12, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2) são mostradas nas Figuras 1, 2 e 3, evidenciando a microestrutura das zeólitas, as

quais foram comparadas com resultados prévios da literatura [19, 20]. As imagens das zeólitas HZSM-12, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2) mostram a presença de partículas pequenas com formato aproximadamente irregular de diferentes tamanhos, sendo essa fase provavelmente composta pelos cristais da ZSM-12. Pode-se observar também partículas maiores com formato indefinido e aglomerações variáveis, provavelmente compostas por sílica amorfa. Observa-se que o tratamento alcalino aparentemente gerou um aumento na rugosidade superficial das amostras em relação à fase da HZSM-12 microporosa principalmente na amostra HZSM-12 (H2) e que houve de certa forma uma diminuição na presença das partículas maiores de material amorfo.



*Figura 1: Micrografia eletrônica de varredura para a amostra de HZSM-12.*



*Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura para a amostra de HZSM-12 (H1).*

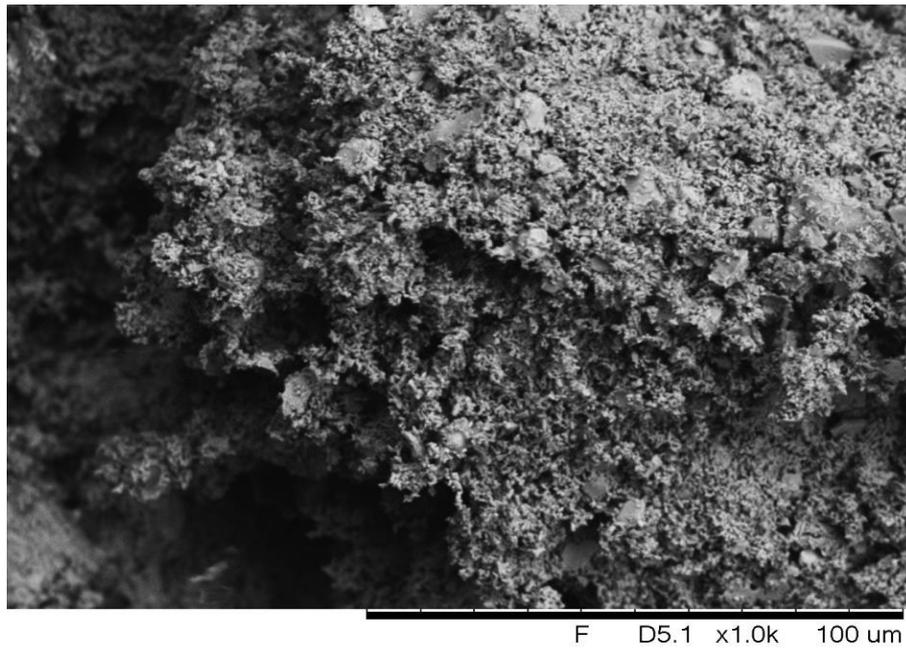


Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura para a amostra de HZSM-12 (H2).

Os padrões de DRX das amostras de HZSM-12 tratadas e não tratada com solução alcalina são mostrados na Figura 4. De acordo com os resultados pode-se observar que o tratamento alcalino proporcionou um ligeiro aumento na intensidade dos picos sem alteração significativa das respectivas posições, indicando que as amostras hierarquizadas (HZSM-12 H1 e H2) possuem uma maior cristalinidade. Observa-se também que, o número de picos em relação à zeólita HZSM-12 manteve-se inalterado para todas as amostras, o que sugere que a estrutura MTW da ZSM-12 foi mantida. Os difratogramas apresentam caracteristicamente um forte pico em  $20,94^\circ$  devido ao plano (310) da zeólita ZSM-12. Outros dois principais picos característicos também foram identificados com posições e respectivos índices de Miller em  $7,55^\circ$  (101) e  $8,95^\circ$  (201). Todos os picos foram indexados como células unitárias monoclinicas, relativos à estrutura da ZSM-12 (MTW), e resultados similares foram relatados por Santana et al. (2015) [11] e Garrido Pessoa et al. (2006) [14].

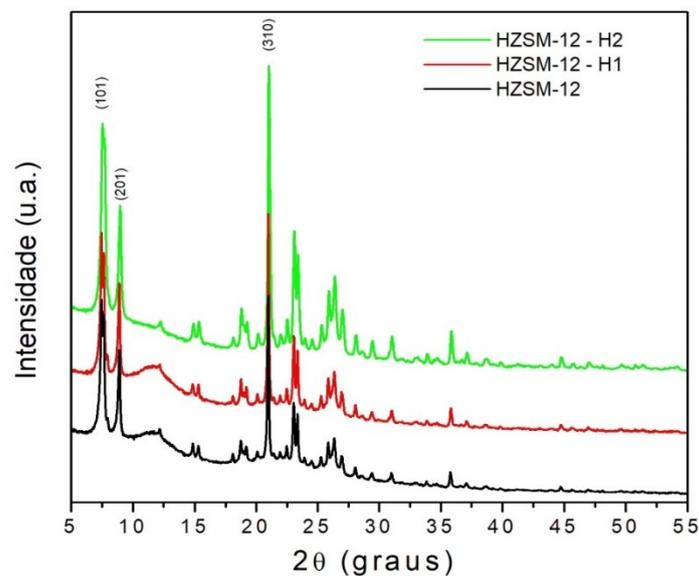


Figura 4: Difratogramas de raios X dos catalisadores HZSM-12, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2).

Zhu et al. (2021) [21] estudaram a modificação de zeólita Y comercial por tratamento alcalino com solução aquosa de NaOH em várias condições. Nesse estudo foram apresentados os padrões DRX das zeólitas Y comerciais e tratadas com solução alcalina e observou-se que a intensidade do pico principal aumentou quando se utilizavam soluções de NaOH em pequenas concentrações, fato este atribuído a remoção de silício e alumínio extra-estrutura. Porém, com concentrações alcalinas altas a cristalinidade das zeólitas Y diminuiu drasticamente fazendo com que a estrutura fosse destruída até o ponto de se tornar amorfa. No caso da zeólitas ZSM-12 deste estudo, observou-se que o tratamento alcalino com concentrações de 0,25 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> não afetou a estrutura da zeólita, preservando a mesma com aumento significativo da intensidade dos principais picos. De forma análoga, neste trabalho este comportamento pode ter ocorrido devido a remoção de espécies de silício e alumínio extra-estrutura que foram solubilizadas e removidas com o sobrenadante durante a etapa de filtração, recuperando assim a fase pura da zeólita ZSM-12 hierarquizada. De qualquer forma, devido ao processo de dessilicação da estrutura microporosa da ZSM-12, parte da estrutura poderia também ter sido afetada a ponto de promover a diminuição da cristalinidade, porém nas condições experimentais estudadas isto não foi observado.

Os dados da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K estão apresentados na Tabela 1. O catalisador HZSM-12 apresenta uma área superficial específica de 209 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, e após o tratamento alcalino, essa área foi reduzida conforme o aumento da alcalinidade do meio. Destaca-se também, que o aumento na área superficial externa foi acompanhado pelo aumento do volume de mesoporos, seguido consequentemente da redução do volume de microporos.

Gil et al. (2010) [22] estudaram as propriedades texturais, ácidas e catalíticas da zeólita HZSM-12 com razão Si/Al de 45/1, sob um tratamento com solução de NaOH, em diferentes concentrações (0,1; 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>). Nesse estudo foi aplicado o método BET para o cálculo da área específica, enquanto que para a distinção entre micro e mesoporos foi aplicado o método *t-plot*. Os pesquisadores observaram que o volume total de poros das zeólitas dessilicadas a 0,1 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> diminuiu em relação ao volume da HZSM-12 de partida e que a zeólita tratada com 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, mostrou um aumento significativo no volume total de poros. De forma análoga, neste trabalho a HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2) foram tratadas com solução de hidróxido de sódio a 0,25 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente, e apresentaram uma redução no volume total de poros, assim sendo, esse comportamento pode ser atribuído a formação da mesoporosidade às custas da microporosidade e ao fato de as estruturas hierarquizadas apresentarem uma maior cristalinidade, como mostra as análises de DRX.

Tabela 1: Propriedades texturais da HZSM-12 tratada e não tratada com solução alcalina.

Catalisador	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>INT</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>EXT</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>T</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>MES</sub> <sup>e</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>MIC</sub> <sup>f</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
HZSM-12	209	200	9	0,131	0,022	0,109
HZSM-12 (H1)	126	97	29	0,116	0,067	0,049
HZSM-12 (H2)	105	77	28	0,102	0,062	0,040

S<sub>BET</sub> = Área superficial específica BET, S<sub>INT</sub> = Área superficial interna *t-plot*, S<sub>EXT</sub> = Área superficial externa *t-plot*, V<sub>T</sub> = volume total de poros, V<sub>MES</sub> = volume de mesoporos e V<sub>MIC</sub> = volume de microporos *t-plot*

### 3.2 Pirólise do PET

As curvas de TG e DTG da pirólise térmica e catalítica do PET sobre diferentes catalisadores nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup> são mostradas nas Figuras 5 a 8. As análises das curvas de TG em diferentes taxas de aquecimento apresentou uma curva de DTG acentuada, indicando que a degradação catalítica e não catalítica do PET ocorreu em um único estágio. Conforme a literatura, a degradação do PET se inicia em temperaturas acima de 300 °C [23, 24], devido a sua elevada estabilidade térmica, fato que pôde ser observado na Figura 5, onde a temperatura inicial foi superior a 320 °C.

Foi observado que todas as curvas apresentam uma similaridade em sua tendência e apresentam um deslocamento das curvas de degradação para temperaturas maiores, de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, pois ao aumentar a taxa de aquecimento, mais energia é adicionada à amostra em um curto período de tempo, fazendo com que a degradação térmica do PET ocorra em uma taxa mais rápida e em temperaturas maiores [25]. O aumento da taxa pode provocar uma alteração na cinética do processo de degradação e assim afetar a temperatura inicial, de pico e final [18]. Portanto, conforme os gráficos de TG e DTG, a taxa de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  é a mais favorável para a degradação catalítica do PET, uma vez que a degradação ocorre a temperaturas menores.

Conforme a Figura 5 (b), a curva de DTG do PET na taxa de aquecimento de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , mostra uma perda de massa mais acentuada nas temperaturas entre 350 e 450 °C, logo, para fins comparativos, nas Figuras 6 a 8 (b), fica evidente o papel dos catalisadores no processo de degradação, ao observar uma redução na temperatura inicial para essa mesma taxa, variando entre 330 e 450 °C.

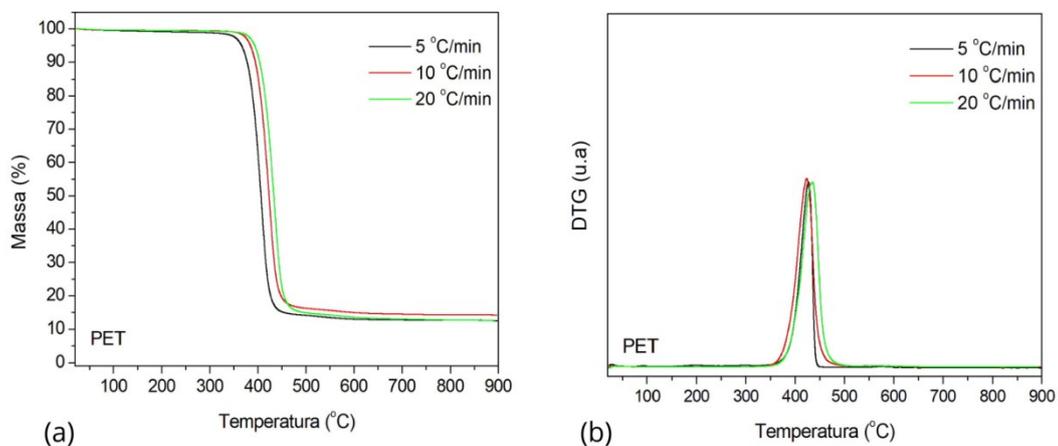


Figura 5: Curvas de variação de massa (a) e (b) derivada da variação da massa da pirólise térmica em função da temperatura do PET em diferentes taxas de aquecimento.

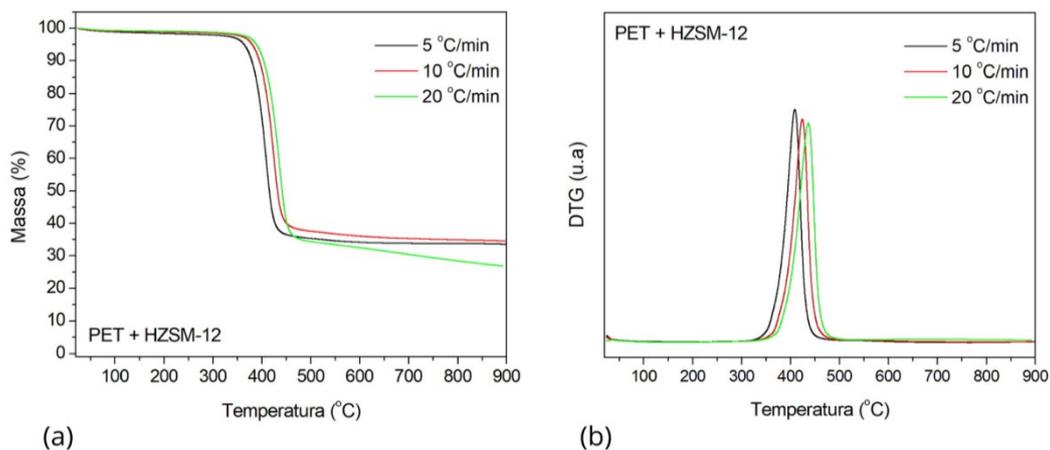


Figura 6: Curvas de variação de massa (a) e derivada da variação da massa (b) em função da temperatura da pirólise catalítica do PET sobre o catalisador HZSM-12 em diferentes taxas de aquecimento.

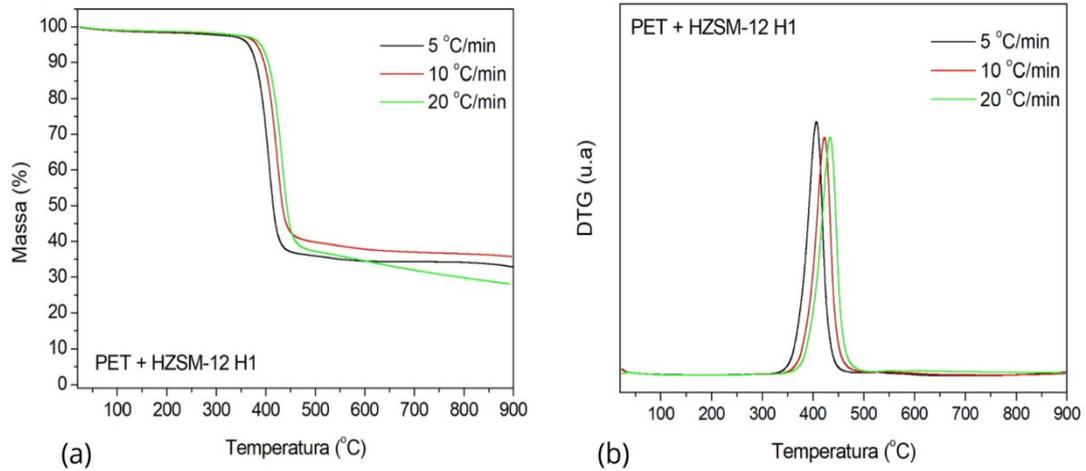


Figura 7: Curvas de variação de massa (a) e derivada da variação da massa (b) em função da temperatura da pirólise catalítica do PET sobre o catalisador HZSM-12 (H1) em diferentes taxas de aquecimento.

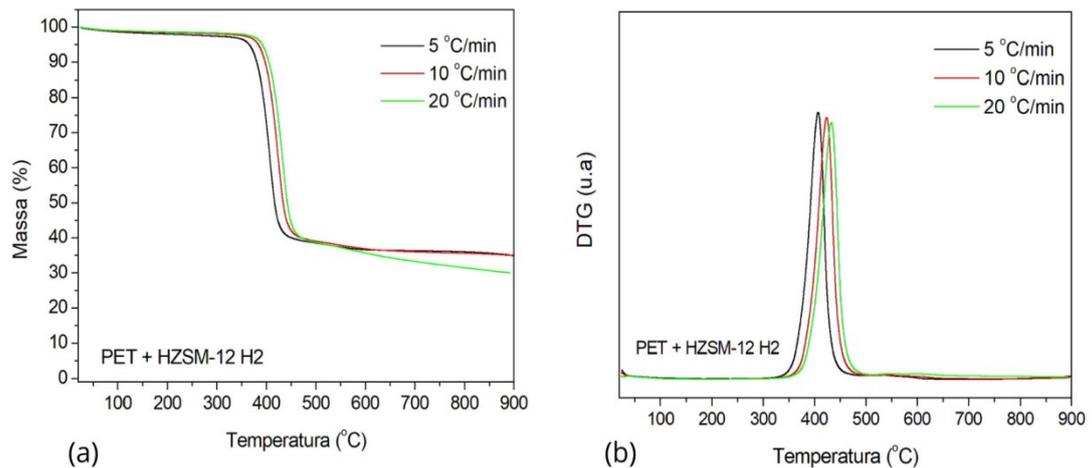


Figura 8: Curvas de variação de massa (a) e derivada da variação da massa (b) em função da temperatura da pirólise catalítica do PET sobre o catalisador HZSM-12 (H2) em diferentes taxas de aquecimento.

A Figura 9 ilustra os gráficos de  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$  em cada taxa de conversão obtida a partir dos dados de análise termocatalítica via TG do PET, obtidas pelo método de Vyazovkin e Goryachko (1992) [18].

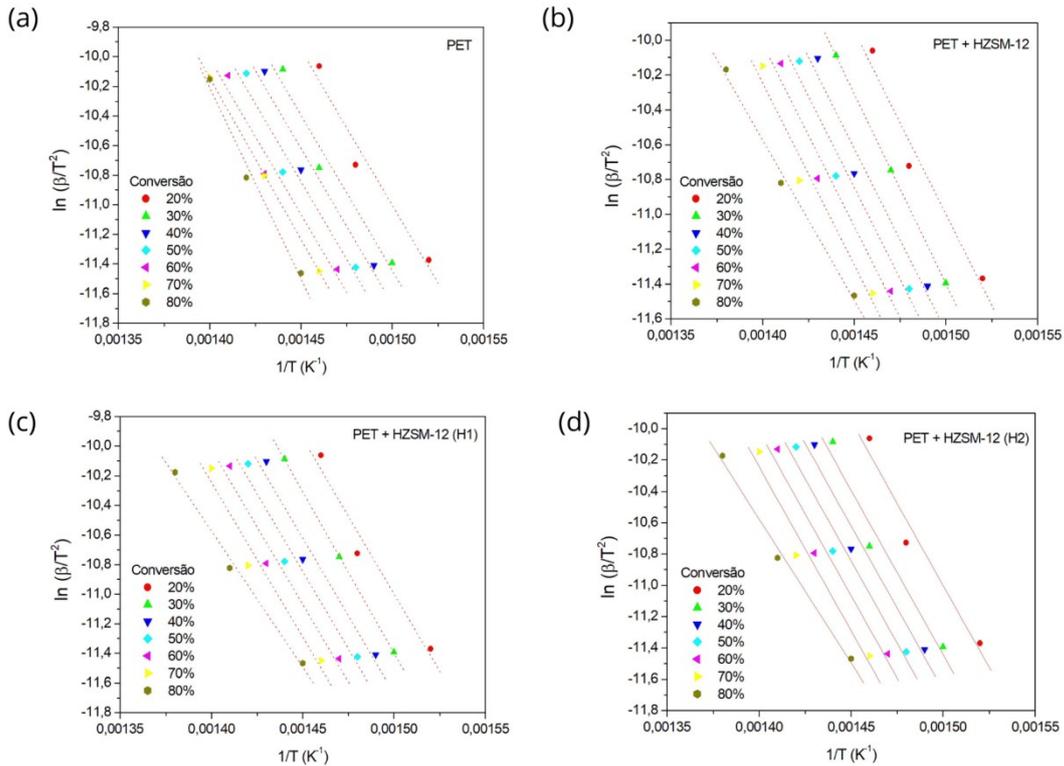


Figura 9: Gráfico de  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$  em cada taxa de conversão obtida a partir dos dados de pirólise térmica e catalítica do PET a 5, 10 e 20  $^{\circ}C.min^{-1}$

A energia de ativação apresentada na Tabela 2 para a pirólise térmica e catalítica do PET sofre uma diminuição quando a reação é realizada com os catalisadores e ocorre uma pequena diferença na presença de catalisadores hierarquizados, quando comparado ao catalisador HZSM-12, observando-se nas condições estudadas a seguinte tendência de  $E_{at}$ : PET > PET + HZSM-12 > PET + HZSM-12 (H1) > PET + HZSM-12 (H2).

Tabela 2: Energias de ativação  $E_{at}$  aparentes médias para a pirólise térmica e catalítica do PET sobre diferentes catalisadores.

Material	$E_{at}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
PET	181,4
PET + HZSM-12	172,1
PET + HZSM-12 (H1)	171,8
PET + HZSM-12 (H2)	171,3

Os resultados apresentados sinalizam que os catalisadores estudados apresentam atividade para degradação do PET com redução na energia de ativação. A redução na energia de ativação e na temperatura da pirólise de polímeros é relatada na literatura com uso de diferentes catalisadores do tipo peneiras moleculares [3, 15, 19, 20]. Em geral, diferentes níveis de variação nestes parâmetros são encontrados e dependem de vários fatores, tais como da estrutura e acidez do catalisador, da temperatura do sistema, do tipo de reator, do tipo e tratamento do plástico, etc. Os valores encontrados para a energia de ativação de degradação catalítica do PET deste trabalho, embora a redução não tenha sido muito significativa em comparação a literatura [19], são resultados satisfatórios do ponto de vista que a pirólise catalítica agrega valor ao resíduo polimérico e contribui para diminuir a grande quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os catalisadores zeolíticos com estruturas hierárquicas de poros, HZSM-12(H1) e HZSM-12(H2), além de possuírem uma estrutura mais cristalina, mantiveram a estrutura MTW da zeólita HZSM-12 de partida. Além disso, as estruturas hierárquicas de poros foram capazes de favorecer reações de decomposição do PET de forma mais eficiente. Considerando os resultados das pirólises, observou-se que a degradação catalítica do PET ocorreu com uma diminuição da temperatura inicial do processo. A presença de catalisadores zeolíticos do tipo HZSM-12, hierarquizados e não hierarquizados, reduziu a energia necessária para as reações de pirólise do PET, sugerindo uma viabilidade para aumentar a eficiência das reações na faixa de concentrações de solução de NaOH utilizadas para a hierarquização. Por fim, esse estudo contribui para a compreensão do potencial uso de zeólitas ZSM-12 em processos de pirólise do PET, abrindo perspectivas para novos estudos em outras condições experimentais que viabilizem o aumento da eficácia do processo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS (PEQ/UFS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio (404446/2023-0 e 308800/2021-4) e pela bolsa concedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Além disso, gostaríamos de agradecer os Laboratórios de Catalise (DEQ/UFS), Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica e Central analítica do IQ/USP pelo apoio nos experimentos e análises realizadas.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sumin P, Hanie H, Young MK, Kyung SY, Young KP. Kinetic analysis for the catalytic pyrolysis of polyethylene terephthalate over cost effective natural catalysts. *Appl Chem Eng*. 2021 Dez;32(6):706-10. doi: 10.14478/ace.2021.1086
2. De Paoli MA. Degradação e estabilidade de polímeros. 2. ed. São Paulo (SP): Artliber; 2008.
3. Hang J, Haoxi B, Ying L, Rui W. Catalytic fast pyrolysis of poly(ethylene terephthalate)(PET) with zeolite and nickel chloride. *Polymers*. 2020 Mar;12:705. doi: 10.3390/polym12030705
4. Ippolito NM, Cafiero L, Tuffi R, Cipriotti SV. Characterization of the residue of a commingled post-consumer plastic waste treatment plant: A thermal, spectroscopic and pyrolysis kinetic study. *J Therm Anal Calorim*. 2019 Nov;138:3323-33. doi: 10.1007/s10973-019-09003-z
5. Sejeong L, Young MK. Catalytic pyrolysis of waste polyethylene terephthalate over waste concrete. *Appl Chem Eng*. 2019 Dez;30(6):707-11. doi: 10.14478/ace.2019.1084
6. Qiang W, Ley BS, Jianrong X, Songshou Y, Jile F, Jiexiang W, et al. Comparative study of Pt/zeolites for n-hexadecane hydroisomerization: EU-1, ZSM-48, ZSM-23, ZSM-22, and ZSM-12. *Chem Eng Sci*. 2024;287:119785. doi: 10.1016/j.ces.2024.119785
7. Dugkhuntod P, Imyen T, Wannapakdee W, Yutthalekha T, Salakhum S, Wattanakit C. Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate. *RSC Adv*. 2019 Jun;9:18087-97. doi: 10.1039/C9RA03213D
8. Aghdam MS, Askari S, Halladj R, Tajar AF. Facile selective approach towards synthesis of a series ZSM-5/ZSM-12 catalysis for methanol to hydrocarbons reactions: Applying different synthesis driving force and conditions. *Adv Powder Technol*. 2022;3:103502. doi: 10.1016/j.appt.2022.103502
9. Wei X, Smirniotis PG. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. *Microporous Mesoporous Mater*. 2006 Set;97:97-106. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.01.024
10. Cheng L, Lingfei L, Wei W, Dongsheng W, Toktarev AV, Kikhtyanin OV, et al. Highly selective synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over alkaline treated ZSM-12 zeolite. *Procedia Eng*. 2011;18:200-05. doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.032
11. Santana JC, Machado SWM, Souza MJB, Pedrosa AMG. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41. *Quim Nova* 2015 Mar;38(3):321-7. doi: 10.5935/0100-4042.20150012

12. Wang S, Wang C, Liu H, Wang D, Yang L, Wang X, et al. Acceleration effect of sodium halide on zeolite crystallization: ZSM-12 as a case study. *Micropor Mesopor Mater.* 2022 Dez;331:111652. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111652
13. Li S, Liutkova A, Kosinov N, Hensen EJM. Zeolite nanocrystals (MOR, EU-1, and ZSM-12) synthesized using a versatile diquatery ammonium template as robust catalysts. *ACS Appl Nano Mater.* 2022;5:16862-71. doi: 10.1021/acsnm.2c03805
14. Garrido Pedrosa AM, Souza MJB, Silva AOS, Melo DMA, Araújo AS. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite. *Catal Commun.* 2006;7:791. doi: 10.1016/j.catcom.2006.02.012
15. Bonilla A, Baudouin D, Pérez-Ramírez, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *J Catal.* 2009;265:170-80. doi: 10.1016/j.jcat.2009.04.022
16. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc.* 1938;60:309-19. doi: 10.1021/ja01269a023
17. Harkins, WD, Jura GA. Vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *J Am Chem Soc.* 1944;66:1366-73. doi: 10.1021/ja01236a046
18. Vyazovkin S, Goryachko V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. *Thermochim Acta.* 1992;194:221-30. doi: 10.1016/0040-6031(92)80020-w
19. Silva, AOS, Souza MJB, Garrido Pedrosa AM, Coriolano Fernandes Jr. VJ, Araujo AS. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene. *Micropor Mesopor Mat.* 2017;244:1. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.02.049
20. Pacheco Filho JG, Graciliano EC, Silva AOS, Souza MJB, Araujo AS. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catal Today.* 2005;107-8:507-12. doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.065
21. Zhu P, Meier S, Saravanamurugan S, Riisager A. Modification of commercial Y zeolites by alkaline-treatment for improved performance in the isomerization of glucose to fructose. *Mol Catal.* 2021;510:111686
22. Gil B, Mokrzycki L, Sulikowski B, Olejniczak Z, Walas S. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: impact on textural acidic and catalytic Properties. *Catal Today.* 2010;152:24-32. doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.059
23. Martin-Gullon I, Esperanza M, Font R. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly(ethylene terephthalate) (PET). *J Anal Appl Pyrolysis.* 2001;58:635-50. doi: 10.1016/s0165-2370(00)00141-8
24. Zhang J, Ji Q, Zhang P, Xia Y, Kong Q Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* 2010;95:1211-8. doi: 10.1016/j.polymdgradstab.2010.04.001
25. Chowdhury T, Wang Q. Study on thermal degradation processes of polyethylene Terephthalate microplastics using the kinetics and artificial neural networks models. *Processes.* 2023;11:496. doi: 10.3390/pr11020496