Avaliação de zeólitas hierárquicas obtidas pela metodologia *surfactant-templating* na reciclagem química de poliestireno

Luís F. Bordini1, Giullia B. Marçano1, Pedro N. Romano2, João M. A. R. de Almeida3\*

1Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil;

2Campus Duque de Caxias, UFRJ, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil;

3Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

*\*j.monnerat@iq.ufrj.br*

RESUMO – Um dos maiores desafios da sociedade é a reciclagem dos plásticos. A despolimerização catalítica é um método de reciclagem química e permite uma maior seletividade e obtenção de produtos valiosos a partir de resíduos. As zeólitas são conhecidas por catalisar o craqueamento de hidrocarbonetos, mas a presença de microporos impõe limitações no que tange a difusão de macromoléculas. Para viabilizar a aplicação das zeólitas na despolimerização de plásticos é necessário gerar mesoporosidade, o que pode ser feito, utilizando o método *surfactant-templating*. Este trabalho faz uma análise preliminar dos efeitos de diferentes estruturas zeolíticas (MFI, FAU, BEA e FER) no craqueamento de poliestireno e avalia como a adição de mesoporos por meio da metodologia surfactante-templating melhora o desempenho nessa reação.

*Palavras-chave: craqueamento, plástico, zeólitas hierárquicas, surfactant-templating*

ABSTRACT - A society's biggest challenge is the recycling of plastics. Catalytic depolymerization is a method of chemical recycling and allows for greater selectivity and obtaining valuable products from waste. Zeolites are known to catalyze the cracking of polymers, but the presence of micropores imposes limitations regarding the diffusion of reagent molecules through their structure. To enable the application of zeolites for depolymerization of plastics, it is necessary to add mesopores to this material, which can be done using the surfactant-templating method. This work makes a preliminary analysis of the effects of different zeolite structures (MFI, FAU, BEA and FER) on polystyrene cracking and evaluates how the addition of mesopores through the surfactant-templating methodology improves the performance in this reaction.

*Keywords:* *cracking, plastic, hierarchical zeolites, surfactant-templating*

## Introdução

Os plásticos são materiais poliméricos que possuem o petróleo como matéria-prima. Sua utilização possui inúmeras vantagens, como menor custo de fabricação, baixo teor de umidade, flexibilidade de reprocessamento e resistência (1). Porém, seu uso deve ser controlado e seu descarte adequado já que devido a suas qualidades, é produzido em quantidades abundantes e usado principalmente para embalagens de descarte imediato (2).

Como agravante, a reciclagem de materiais plásticos não é um processo trivial por possuírem mais de 10.000 aditivos usados em sua fabricação. Esse fator gera uma incerteza dos produtos a serem obtidos no seu reprocessamento, bem como o potencial perigo da produção desses componentes (3). Um dos exemplos é a recente proibição da incineração de resíduos da taxonomia na União Europeia, uma vez que não é uma prática que está alinhada com os princípios sustentáveis do Acordo de Paris (4). A reciclagem química ganha destaque por permitir uma conversão mais seletiva de polímeros em produtos de alto valor agregado, como combustíveis, matéria-prima de refinarias e principalmente monômeros (5).

A despolimerização é uma abordagem da reciclagem química que pode possibilitar a obtenção de produtos por pirólise com menor seletividade sob temperaturas e pressões elevadas (6). Porém, o uso de um catalisador é capaz de reduzir a barreira energética para obtenção do monômero em condições mais suaves com maior seletividade, e uma separação mais ecológica, sustentável e econômica (6).

A literatura apresenta diversos estudos que aplicam catalisadores a base de sílica e alumina na despolimerização (7-10). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos utilizadas como catalisadores e conhecidas pela ação efetiva nas taxas de reação e na seletividade dos produtos obtidos, além das suas propriedades ácidas e estabilidade (11,12). Os sítios ácido totais (sítios de BrØnsted e Lewis) presentes nas zeólitas funcionam como sítios catalíticos para a reação de craqueamento de polímeros (13). Porém, a presença de microporos impõe limitações no que tange a difusão de moléculas de reagente por sua estrutura. As zeólitas que apresentam mesoporosidade intracristalina obtêm maiores atividades catalíticas pelo aumento da difusão de reagentes e produtos (14). Uma rota para a adição de mesoporos à zeólitas microporosas é a modificação pós-sintética conhecida como *surfactant-templating* (13).Por meio dessa modificação é possível a produção de zeólitas hierárquicas (com micro e mesoporos) de modo prático e sem alterar a estrutura zeolítica.

O presente trabalho faz uma análise preliminar dos efeitos de diferentes estruturas zeolíticas (MFI, FAU, BEA e FER), no craqueamento de poliestireno e avalia como a adição de mesoporos por meio da metodologia *surfactante-templating* também melhora o desempenho nessa reação.

## Experimental

*Reagentes*

Foram utilizadas zeólitas comerciais adquiridas da empresa Zeolyst. Os códigos das zeólitas, suas estruturas e SAR podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Estrutura, código e SAR das zeólitas comerciais utilizadas.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Estrutura** | **Código** | **Si/Al (SAR)** |
| MFI | CBV2314 | 23 |
| FAU | CBV712 | 12 |
| CBV720 | 30 |
| BEA | CP814E | 23 |
| FER | CP914C | 20 |

*Preparo dos reagentes*

Esferas plásticas de poliestireno (Mw ~ 280,000 g/mol; – Sigma Aldrich) foram moídas em moinho analítico IKA, modelo A11.

Os catalisadores comerciais foram utilizados em sua forma ácida e para isso foram calcinados em mufla com programação de rampa de aquecimento de 2 °C/min a 550 °C mantendo por 5h.

*Surfactant templating*

Seguindo a metodologia de Sachse *et al.*, inicialmente 1 g da CBV712 (Zeolyst) foi suspensa em 6 mL de água deionizada sob agitação. Em seguida, 2 mL de uma solução 1,6 % p/p de ácido cítrico foi adicionada vagarosamente e a mistura ficou sob agitação por 1 h a 25 °C. Após, a suspensão foi lavada com água deionizada e centrifugada até pH neutro. Paralelamente, 0,7 g de CTAB foram dissolvidos em 63,6 mL de uma solução 0,36 M de NH4OH. A massa de CBV712 tratada com ácido cítrico foi adicionada a essa solução de CTAB com hidróxido de amônio e a suspensão foi agitada por 20 min a 25 °C. A mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável com copo de Teflon, a qual foi submetida a 150 °C em condições estáticas por 48 horas. O sólido resultante após o tratamento foi lavado e centrifugado até pH neutro, em seguida seco a 70 °C por 20 h e calcinado a 550 °C por 5 horas (2 °C/min).

*Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA- SDT 650 da TA Instruments. As amostras de poliestireno (PS) com os catalisadores em proporção 10:1 m/m foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 °C/min de 30 a 700°C utilizando um fluxo de 100 mL/min de N2. O TOF aparente (*turnover frequency)* foi calculado pela divisão do número de mols de polímero decomposto por minuto a 350 °C pelo número de sítios ácidos totais (15).

## Resultados e Discussão

Nas Figuras 1 e 2 estão a perda de massa em razão do aquecimento (TG) e sua derivada (DTG) das amostras de mistura de poliestireno (PS) com pó inerte (SiC) e com as zeólitas. A compração entre estruturas foi feita entre zeólitas MFI (CBV2314), FAU (CBV720), BEA (CP814E) e FER (CP914C). É possível observar que todas, com exceção da FAU, anteciparam a temperatura na qual inicia o craqueamento do polímero em comparação ao PS na presença de material inerte (SiC). Na Tabela 2 é apresentado o cálculo do TOF das zeólitas e é possível observar que o melhor desempenho foi atribuído a estrutura BEA seguida da FER, MFI e FAU. Porém, como tais estruturas são materiais microporosos, a difusão de moléculas *bulky,* como polímeros, é bastante dificultada. Desse modo, mesmo matérias microporosos possuindo elevada área específica, a reação ocorrerá majoritariamente na área externa. Desse problema, urge a necessidade de adição de mesoporos às zeólitas para vencer as limitações difusionais e permitir que uma maior área seja exposta para a ocorrência da reação.



**Figura 1.** Análise termogravimétrica da despolimerização de PS sem catalisador e com as zeólitas com estruturas diferentes (MFI, BEA, FER e FAU).



**Figura 2.** Análise termogravimétrica diferencial da despolimerização de PS sem catalisador e com as zeólitas com estruturas diferentes (MFI, BEA, FER e FAU).

**Tabela 2.** Cálculo do TOF das zeólitas a partir dos resultados obtidos por termogravimetria.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Código** | **Estrutura** | **TOF (1/min) x103** |
| CBV2314 | MFI | 0,770 |
| CP814E | BEA | 1,220 |
| CP914C | FER | 1,148 |
| CBV720 | FAU | 0,238 |

A adição de mesoporos foi realizada em uma zeólita FAU (CBV712) e avaliada por termogravimetria. A partir dos gráficos de TG e DTG nas Figuras 3 e 4, que comparam a zeólita antes (FAU) e após (FAU/ST) a adição de mesoporos, foi possível ver que ambos os catalisadores anteciparam a temperatura de craqueamento do polímero em comparação ao PS na presença de material inerte. Porém, observa-se um maior adiantamento pela FAU/ST em comparação a FAU e atribui-se esse fato ao processo de adição de mesoporos pela metodologia *surfactante-templating*. Dessa forma, fica nítido o ganho da adição de mesoporos na atividade catalítica da zeólita.



**Figura 3.** Análise termogravimétrica da despolimerização de PS sem catalisador e com as zeólitas com FAU e FAU/ST.



**Figura 4.** Análise termogravimétrica diferencial da despolimerização de PS sem catalisador e com as zeólitas com FAU e FAU/ST.

## Conclusões

Com base nos resultados é possível concluir que o uso de zeólitas hierárquicas em comparação a zeólitas microporosas resulta na antecipação da temperatura de craqueamento do poliestireno. O que pode ser explicado pelo fato das moléculas volumosas de polímero não difundirem apropriadamente pelo microporos reagindo majoritariamente na superfície externa. Desse modo, a adição de mesoporos pela metodologia *surfactant-templating* se mostrou um excelente método para vencer esses problemas difusionais ao aumentar a área exposta para a ocorrência da reação.

## Agradecimentos

## O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

1. I. O. Oladele; T. F. Omotosho; A. A. Adediran. Polymer-Based Composites: an indispensable material for present and future applications. **International Journal Of Polymer Science, 2020,** 2020, 1-12.
2. K. Bucci; M. Tulio; C. Rochman. What is known and unknown about the effects of plastic pollution: a meta⠰analysis and systematic review. **Ecological Applications**, 2020, 30, 295-305.
3. H. Wiesinger; Z. Wang; S. Hellweg. Deep dive into plastic monomers, additives, and processing aids. Environmental science & technology, 2021, 55(13), 9339-9351.
4. <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_1804>. Acesso em 27/04/2023.
5. J. Jiang; K. Shi; X. Zhang; K. Yu; H. Zhang; J. He; Y. Ju; J. Liu. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10, 106867.
6. Y. Liu e X. B. Lu. "Emerging Trends in Closed‐Loop Recycling Polymers: Monomer Design and Catalytic Bulk Depolymerization." Chemistry–A European Journal, 2023.
7. H. A Smail; M. Rehan; K. M. Shareef; Z. Ramli; A. S. Nizami; J. Gardy. Synthesis of uniform mesoporous zeolite ZSM-5 catalyst for friedel-crafts acylation. ChemEngineering, 2019, 3(2), 35.A.B.
8. V. Jumah; A. A. Anbumuthu; A. A. Tedstone, A.A. Garforth, Atalyzing the hydrocracking of low density polyethylene, Ind. Eng. Chem., 2019, 58, 20601–20609
9. A. L´opez, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Aranzabal. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, Appl. Catal. 2011, B 104, 211–219.
10. K. Pyra, K.A. Tarach, A. ´Srębowata, I. Meli´an-Cabrera, K. G´ora-Marek. Pd-modified beta zeolite for modulated hydro-cracking of low-density polyethylene into a paraffinic-rich hydrocarbon fuel, Appl. Catal. 2020, 277, 119070.
11. B. Kunwar; R. Moser; S. R. Chandrasekaran; B. K. Sharma. Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic. Energy, 2016, 111, 884-892.
12. C. Wang; H. Han; Y. Wu; D. Astruc. Nanocatalyzed upcycling of the plastic wastes for a circular economy. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 458, 214422.
13. A. Sachse; A. Grau-Atienza; E. O. Jardim; N. Linares; M. Thommes; J. García-Martínez. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. Crystal Growth & Design, 2017, 17, 8, 4289-4305.
14. S. Wong; N. Ngadi; T. A. T. Abdullah; I. M. Inuwa. Catalytic cracking of LDPE dissolved in benzene using nickel-impregnated zeolites. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 2543–2555.
15. M. J. Mendoza-Castro; E. De Oliveira-Jardim; N. T. Ramírez-Marquez; C. A. Trujillo; J. García-Martínez. Hierarchical catalysts prepared by interzeolite transformation. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(11), 5163-5171.