

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PIRÓLISE CATALÍTICA COM HZSM-5 DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE LAMINADO DE POLIETILENO

AUTORES:

Carolina R. B. Araújo^a, Guilherme Q. Calixto^a, Widna S. P. Anjos^b, Rodolfo Luiz B. A. Medeiros^c, Dulce M. A. Melo^c, Renata M. Bragaa^b

INSTITUIÇÃO:

^a Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^b Escola Agrícola de Jundiaí, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, Brasil.

^c Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

PIRÓLISE CATALÍTICA COM HZSM-5 DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE LAMINADO DE POLIETILENO

Resumo

A geração de resíduos plásticos cresceu durante a Pandemia do Covid-19, desafiando os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU. A indústria busca soluções para tratamento desses resíduos, com o laminado de polietileno (PE) sendo uma embalagem comum para cosméticos, fármacos e alimentos. Este estudo avalia a pirólise convencional e catalítica do resíduo de laminado de PE como alternativa para a recuperação de produtos de valor agregado. O resíduo foi caracterizado quanto ao seu potencial energético por análise termogravimétrica (TG), teor de voláteis, teor de cinzas e poder calorífico. As cinzas foram analisadas por difração e fluorescência de raios-X. A zeólita HZSM-5 foi utilizada como catalisador na pirólise. As análises foram conduzidas em um micro-pirolisador acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massa (CG-MS). O resíduo apresentou alto teor de voláteis (97,47%) e baixo teor de cinzas (2,53%). A zeólita aumentou a concentração de aromáticos, potencialmente úteis na produção de combustíveis. A pirólise convencional produziu principalmente hidrocarbonetos na faixa do Diesel. O resíduo sólido continha TiO_2 , principalmente rutilo. O estudo demonstra o potencial de conversão do resíduo de laminado em combustíveis e recuperação de óxido para aplicações industriais, representando uma alternativa sustentável na economia circular. A pirólise convencional do resíduo de laminado de PE, apresentou maior concentração de hidrocarbonetos, com maior percentual de alcenos com frações mais pesadas, ou seja, com maior número de carbonos na molécula, entre C5 e C23, indicando um potencial para uso como diesel e óleos lubrificantes. A pirólise catalítica apresentou apenas compostos aromáticos com cadeias menores na faixa de C6 a C11, demonstrando potencial de uso para produção de Gasolina e compostos similares.

Palavras-chave: Pirólise, Laminado de polietileno, Resíduos plásticos, Combustíveis, TiO_2 .

Abstract

The generation of plastic waste increased during the COVID-19 pandemic, challenging the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs). The industry is seeking solutions to manage this waste, with polyethylene (PE) laminate being a common packaging material for cosmetics, pharmaceuticals, and food products. This study evaluates the conventional and catalytic pyrolysis of PE laminate waste as an alternative for recovering value-added products. The waste was characterized for its energy potential through thermogravimetric analysis (TG), volatile matter content, ash content, and calorific value. The ash was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). HZSM-5 zeolite was used as a catalyst in the pyrolysis process. The analyses were conducted using a micro-pyrolyzer coupled with a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). The waste exhibited a high volatile matter content (97.47%) and low ash content (2.53%). The zeolite increased the concentration of aromatics, which are potentially useful in fuel production. Conventional pyrolysis primarily produced hydrocarbons within the Diesel range. The solid residue contained TiO_2 , mainly in the rutile form. The study demonstrates the potential for converting PE laminate waste into fuels and recovering oxide for industrial applications, representing a sustainable alternative in the circular economy. Conventional pyrolysis of the PE laminate waste showed a higher concentration of hydrocarbons, with a greater percentage of alkenes with heavier fractions, specifically carbon molecules ranging from C5 to C23, indicating potential use as diesel and lubricating oils. Catalytic pyrolysis, on

the other hand, produced only aromatic compounds with shorter chains in the C6 to C11 range, showing potential for use in gasoline production and similar compounds.

Keywords: Pyrolysis, polyethylene laminate, plastic waste, fuels.

Introdução

O consumo de embalagens plásticas aumentou cerca de 20 vezes nos últimos cinquenta anos, impulsionado recentemente pela pandemia de COVID-19, que elevou a demanda por itens descartáveis como embalagens e equipamentos de proteção (CHEN et al., 2020; BENSON et al., 2021). Dentre os materiais poliméricos, os termoplásticos, especialmente em embalagens flexíveis como os filmes laminados de polietileno, destacam-se pela versatilidade, baixo custo e proteção oferecida aos produtos (RODRIGUES, 2018; ABRE, 2021; WAGNER Jr. et al., 2014).

O descarte inadequado desses materiais contribui significativamente para a poluição ambiental, com resíduos plásticos contaminando rios, mares e o ar, devido à sua lenta degradação e à liberação de substâncias químicas tóxicas (ZAMORA et al., 2020). Em resposta a esse problema, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, especialmente o objetivo 12, promovem a redução de resíduos por meio da reciclagem e reuso, alinhando-se à economia circular e à inovação tecnológica (United Nations, 2015; KIRCHHERR et al., 2017).

Entre as tecnologias emergentes para o tratamento de resíduos plásticos, a pirólise, tanto convencional quanto catalítica, destaca-se por sua capacidade de converter esses resíduos em combustíveis líquidos ou gasosos de valor econômico (AL-RUMAIHI et al., 2022; Jamradloedluk e Lertsatitthanakorn, 2014). Este trabalho propõe a avaliação do potencial energético de resíduos de laminado de polietileno por meio da pirólise, buscando alternativas sustentáveis para a reciclagem e valorização desses materiais.

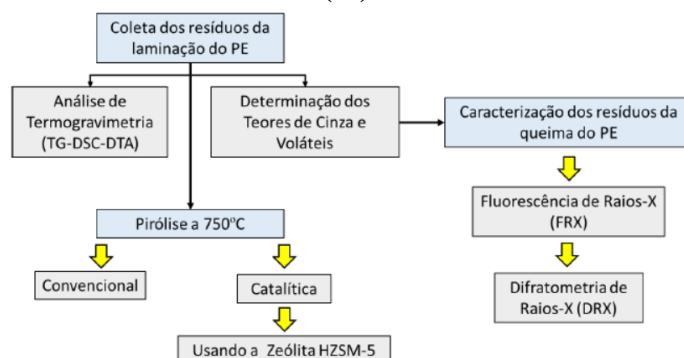
Metodologia

As amostras de resíduos de laminado de polietileno foram doadas do setor de resíduos e aparas de uma Indústria de Embalagens Flexíveis localizada no município de Parnamirim, Rio Grande do Norte. O laminado é do tipo PBL (Protect Barrier Laminate) com EVOH como filme barreira, o filme produzido é utilizado para a fabricação de tubos flexíveis, muito comum em embalagens de produtos de higiene pessoal. O procedimento experimental seguiu o fluxograma apresentado na Figura 1. Primeiro, o comportamento térmico foi analisado por análise termogravimétrica, seguido da determinação dos teores de cinza e voláteis. O material inorgânico obtido no experimento para determinação do teor de cinzas (%) foi caracterizado por difratometria de raios-X e por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Finalmente, os resíduos da laminação do polietileno foram submetidos aos testes de pirólise convencional e catalítica.

A análise termogravimétrica (TG-DSC) do laminado de polietileno foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica SDT-Q600 da TA Instruments, sob atmosfera inerte de N₂ (99,999%) e aquecimento de 10 °C/min de 30 a 900°C. O poder calorífico da amostra foi determinado com uma bomba calorimétrica IKA C200 a 30 atm, estimando-se a energia em kcal/kg.

O teor de cinzas foi avaliado conforme as normas NBR 8112 e ASTM D1102, utilizando um forno mufla EDG 7000 a 750°C por 1 h. O teor de voláteis foi analisado seguindo as normas NBR 8112 e ASTM E872, também utilizando o forno mufla EDG 7000, a 750°C por 7 min.

Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental da caracterização e pirólise do resíduo do laminado de Polietileno (PE).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A estrutura cristalina do resíduo foi caracterizada por difratometria de raios-X (DRX) com um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, utilizando tubo de Cu ($\lambda=1,5409 \text{ \AA}$), e a composição química foi analisada por fluorescência de raios-X (FRX) em um EDX-720 da Shimadzu, com detecção em dois canais e voltagens entre 15 e 50 kV.

O procedimento experimental da pirólise rápida analítica foi realizado utilizando um micro pirolisador 5200 HPR da CDS Analytical, acoplado a um cromatógrafo a gás GC-MS (CP 3900 VARIAN) com detecção por espectrometria de massa (Saturn 2100T VARIAN). Uma amostra de 2 mg do laminado foi inserida em um tubo capilar de quartzo com um filamento de lã de vidro, e aquecida a 750 °C para avaliar a degradação do material e os produtos formados. Os gases liberados foram arrastados por uma corrente de N_2 a uma vazão de 50 mL/min até um trap de Tenax, onde foram dessorvidos com um aumento de temperatura de 30-300 °C, sendo posteriormente injetados automaticamente em uma coluna cromatográfica VF-5 ms (30m x 0,25 mm x 0,25 μm) a uma temperatura inicial de 40 °C por 2 min. Para a pirólise catalítica, um catalisador HZSM-5, sintetizado por troca iônica de ZSM-5, foi adicionado ao sistema, utilizando-se 9 mg do catalisador juntamente com a amostra de laminado no capilar de quartzo.

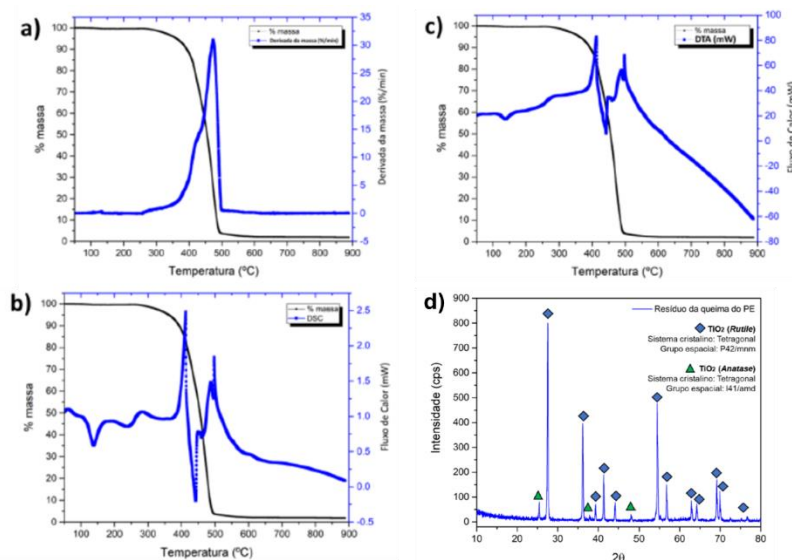
Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica (TG) (Figuras 2a-c) do resíduo de laminado de polietileno revelou um evento principal de perda de massa entre 285 e 510°C, associado à degradação das cadeias poliméricas, alinhando-se com estudos anteriores (Gou et al., 2019). As análises DTA e DSC mostraram três eventos principais até 300°C: um evento endotérmico a 138°C, correspondente ao ponto de fusão do HDPE (Sorolla-Rosário et al., 2022), e dois eventos relacionados à desidratação e desidroxilação do filme de polietileno (Bendaoeud et al., 2022). A decomposição térmica ocorreu em uma única etapa, indicando a alta volatilidade do material (Singh et al., 2021).

O poder calorífico médio do laminado foi de 46,03 MJ/kg, comparável a combustíveis comerciais como gasolina e diesel, sugerindo um bom potencial do material para produção de combustíveis líquidos. Os teores de cinzas e voláteis indicaram um teor de cinzas de 2,53% e um teor

de voláteis de 97,47%, sugerindo um alto rendimento na fração líquida pós-pirólise, o que é favorável para a produção de produtos líquidos, conforme apontado por Soni et al., 2021.

Figura 2 – Análise Termogravimétrica do resíduo de laminado de PE: a) Análise termogravimétrica e curva DTG; b) Análise termogravimétrica e a curva DSC, c) Análise termogravimétrica e a curva DTA e d) Difratoograma de raios X das cinzas do resíduo de laminado de PE.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise de difração de raios-X, Fig 2d, identificou os compostos inorgânicos presentes nas cinzas do resíduo de laminado de polietileno, confirmando a predominância de dióxido de titânio (TiO_2) nas fases cristalinas de Rutilo (88,4%) e Anatase (11,6%). Essas fases foram quantificadas pelo método de refinamento de Rietveld e indicam que o resíduo inorgânico, composto majoritariamente por TiO_2 (99,78%), apresenta potencial para aplicações fotocatalíticas e como aditivos em tintas. A presença mínima de ZnO (0,22%) foi também detectada, sugerindo que o resíduo pode ser reintegrado ao processo de laminação de filmes de polietileno, contribuindo para a economia circular.

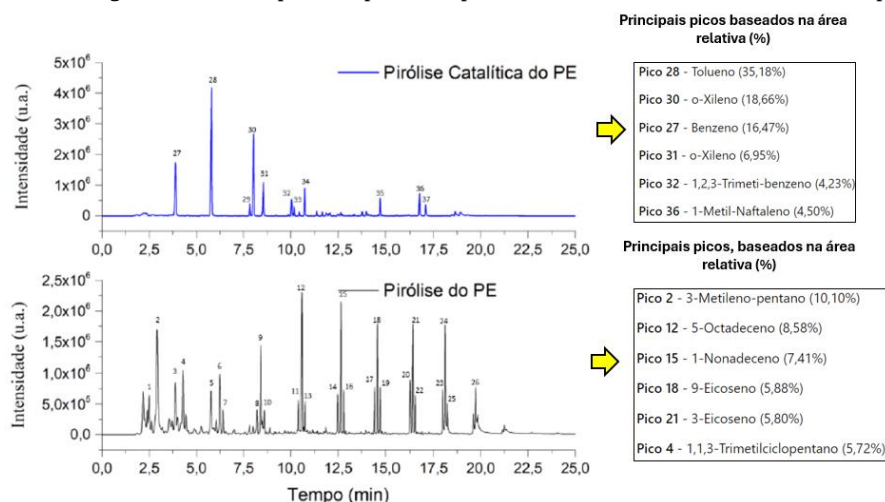
Os componentes produzidos através das análises de pirólises rápida e catalítica do resíduo de laminado de PE foram identificados através de GC/MS. A Figura. 3 apresenta os cromatogramas obtidos após a realização da pirólise. A pirólise rápida do laminado de polietileno, conforme mostrado nos resultados da Figura 3, gerou uma diversidade de hidrocarbonetos, com destaque para o 3-Metilenopentano (10,10%), 5-Octadeceno (8,58%), 1-Nonadeceno (7,41%), 9-Eicoseno (5,88%), 3-Eicoseno (5,80%), e 1,1,3-Trimetilciclopentano (5,72%). Esses compostos indicam uma predominância de alifáticos insaturados e saturados, com um forte componente de cadeias de carbono de médio a longo comprimento.

Com relação a pirólise catalítica do laminado de polietileno utilizando o catalisador HZSM-5 resultou em uma produção predominante de compostos aromáticos, com destaque para o tolueno (35,18%), o-xileno (18,66% e 6,95%), benzeno (16,47%), 1,2,3-trimetil-benzeno (4,23%), e 1-metil-naftaleno (4,50%). Esses resultados evidenciam a eficácia do catalisador HZSM-5 na promoção de reações que favorecem a formação de hidrocarbonetos aromáticos.

O tolueno, que representa a maior área relativa (35,18%), é um composto de grande valor comercial, amplamente utilizado como solvente industrial e como precursor na fabricação de produtos químicos, como explosivos, corantes e fármacos. A alta produção de tolueno sugere que o HZSM-5 promove uma alta seletividade para compostos aromáticos de cadeia curta, o que é desejável para a produção de produtos de alto valor agregado.

No geral, os resultados indicam que a pirólise catalítica com HZSM-5 é eficiente na produção de compostos aromáticos a partir de resíduos de polietileno. Isso não só contribui para o aproveitamento de resíduos plásticos em produtos de alto valor, mas também demonstra o potencial da tecnologia para integração em processos industriais, promovendo a economia circular e a sustentabilidade.

Figura 3 – Cromatogramas obtidos a partir da pirólise rápida e catalítica do resíduo de laminado de polietileno.



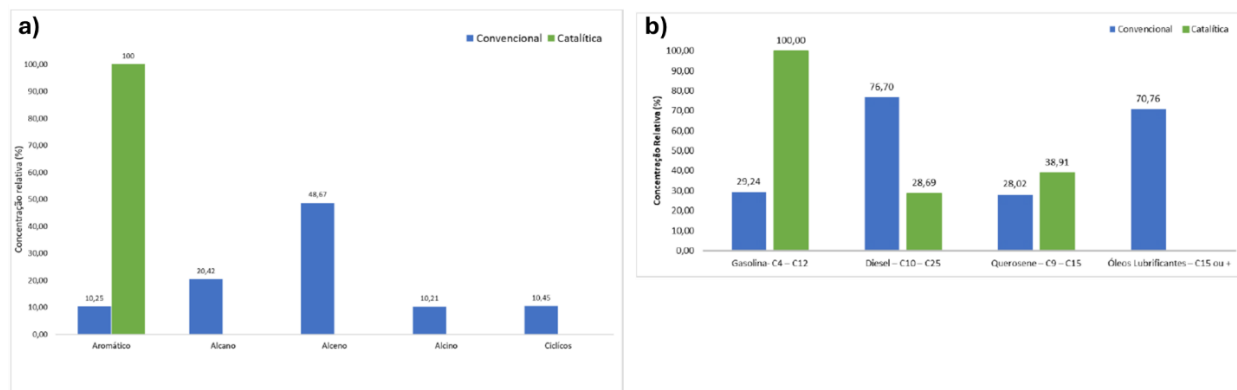
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ainda, foi realizada uma análise comparativa da concentração relativa dos compostos obtidos nas duas pirólises considerando apenas os principais picos (Figura 4a). A pirólise convencional gerou uma variedade de hidrocarbonetos como os alcenos (48,67%), alcinos (10,21%) e cíclicos (10,45%), ao contrário da pirólise catalítica que apresentou apenas compostos aromáticos. Os compostos aromáticos apareceram em menor concentração na pirólise convencional (10,25%) enquanto a catalítica gerou 100% de compostos aromáticos.

Analisando o tamanho das cadeias carbônicas produzidas nas duas pirólises, a convencional gerou majoritariamente compostos com frações mais pesadas de carbono, variando entre C5 e C23. Já a pirólise catalítica gerou substâncias mais leves, com cadeias carbônicas variando entre C6 e C11. Os dados obtidos na pirólise catalítica corroboram com os estudos de MISKOLCZI et al., (2004) e JAHIRUL et al., (2022).

Para determinação dos possíveis combustíveis que podem ser gerados a partir da pirólise do resíduo de laminado de PE utilizou-se dados de classificação da ANP. Observa-se, no gráfico da Figura 4b, que todos os compostos obtidos na pirólise catalítica (100%) podem ser designados para produção de gasolina, enquanto na pirólise convencional têm-se apenas 29,24% dos produtos aptos para esta finalidade. Devido a maior quantidade de frações pesadas, a pirólise convencional apresentou maior percentual de compostos para na faixa do Diesel (76,70%) e Óleos lubrificantes (70,76%).

Figura 4 – a) Concentração relativa dos compostos obtidos na pirólise do resíduo de Laminado PE e b) Percentual relativo de hidrocarbonetos nas faixas dos combustíveis comerciais mais comuns para produtos obtidos nas pirólises.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conclusões

Este estudo demonstra que a pirólise, tanto rápida quanto catalítica, é uma abordagem eficaz para valorizar resíduos de laminado de polietileno (PE). A alta volatilidade do material e o poder calorífico comparável ao de combustíveis comerciais indicam seu potencial como fonte de energia. Além disso, a presença significativa de TiO₂ nas cinzas sugere possibilidades de reutilização em aplicações industriais, como fotocatalise e tintas.

A pirólise rápida produziu uma variedade de hidrocarbonetos, especialmente alifáticos insaturados e saturados, adequados para combustíveis líquidos como diesel. Em contraste, a pirólise catalítica com HZSM-5 mostrou-se eficiente na produção de compostos aromáticos, como tolueno e benzeno, importantes para a indústria petroquímica e a produção de gasolina.

No geral, a pirólise de resíduos de PE é uma tecnologia promissora para converter resíduos plásticos em produtos de valor agregado, com a pirólise catalítica oferecendo vantagens específicas na produção de combustíveis leves e produtos químicos de alto valor, alinhando-se com práticas de economia circular.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM-UFRN) pelo fornecimento da infraestrutura e pelo suporte analítico utilizados para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- AL-RUMAIHI, A.; SHAHBAZ, M.; MCKAY, G.; MACKEY, H.; AL-ANSARI, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 167, p. 112715, out. 2022.
- BARBOSA, A. S. et al. Renewable aromatics through catalytic flash pyrolysis of pineapple crown leaves using HZSM-5 synthesized with RHA and diatomite. *Waste Manage*, p. 347-355, abr. 2019.
- BENDAOUED, A.; MESSAOUND, M.; HARZALLAH, O.; BISTAC, S.; SALHI, R. Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 17, p. 2313-2325, mar. 2022.

BENSON, N. U.; BASSEY, D. E.; PALANISAMI, T. COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint. *Heliyon*, v. 7, p. e06343, 20 fev. 2021.

CHEN, W.; CIACCI, L.; SUN, N.; YOSHIOKA, T. Sustainable cycles and management of plastics: A brief review of RCR publications in 2019 and early 2020. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 159, p. 104822, ago. 2020.

GOU, X.; ZHAO, X.; SINGH, S.; QIAO, D. Tri-Pyrolysis: A Thermo-Kinetic Characterisation of Polyethylene, Cornstarch, and Anthracite Coal Using TGA-FTIR Analysis. *Fuel*, v. 252, p. 393-402, 15 set, 2019.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M.G.; SCHALLER, D.; KHAN, M. M. K.; HASAN, M. M.; HAZRAT, M.A. Transport Fuel from Waste Plastics Pyrolysis – A Review on Technologies, Challenges and Opportunities. *Energy Conversion and Management*, v. 258, p. 115451, 15 abr. 2022.

JAMRADLOEDLUK, J.; LERTSATITTHANAKORN, C. Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. *Procedia Engineering*, v. 69, p. 1437-1442, 2014.

KIRCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 127, p. 221-232, 2017.

MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 822-838, jul. 2016.

MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; DEÁK, G.; JÓVER, B.; KALLÓ, D. Thermal and Thermo-Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene Waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, p. 235-242, nov. 2004.

RODRIGUES, T. T. Polímeros nas indústrias de embalagens. 2018. 59 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

SINGH, S.; PATIL, T.; TEKADE, S. P.; GAWANDE, M. B.; SAWARKAR, A. N. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics and thermodynamic analysis. *Science of The Total Environment*, v. 783, p. 147004, 20 ago. 2021.

SONI, V. K.; SINGH, G.; VIJAYAN, B. K.; CHOPRA, A.; KAPUR, G. S.; RAMAKUMAR, S. S. V. Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review. *Energy & Fuels*, v. 35, p. 12763-12808, ago. 2021.

SOROLLA-ROSÁRIO, D.; LLORCA-PORCEL, J.; PEREZ-MARTÍNEZ, M.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; BUENO-LÓPEZ, A. Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, p. 106886, fev. 2022.

United Nations. Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development. In Division for Sustainable Development Goals; UN: New York, NY, USA, 2015. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/21252030%20Agenda%20for%20Sustainable%20Development%20web.pdf>. Acesso em 30 jun. 2022.

WAGNER Jr, J. R.; MOUNT III, E. M.; GILES Jr, H. F. Coextrusion Applications. *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. *Plastics Design Library*, 2 ed. p. 449-466, 2014.

ZAMORA, A. M. et al. Atlas do Plástico: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Boll, 2020. Disponível em: <https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas%20do%20PI%20Pl%C3%A1stico%20-%20vers%C3%A3o%20digital%20-%2030%20de%20novembro%20de%202020.pdf>. Acesso em 2 jul. 2022.