



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DIOGO FELIPE SANTIAGO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA RECICLAGEM QUÍMICA DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS DE ÁREAS COSTEIRAS E DO OCEANO NO ESTADO
DE PERNAMBUCO**

Recife-PE
2025

DIOGO FELIPE SANTIAGO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA RECICLAGEM QUÍMICA DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS DE ÁREAS COSTEIRAS E DO OCEANO NO ESTADO
DE PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientador: Santiago Arias Henao

Recife-PE

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Santiago, Diogo Felipe.

Catalisadores heterogêneos para reciclagem química de resíduos plásticos de áreas costeiras e do oceano no estado de Pernambuco / Diogo Felipe Santiago. - Recife, 2025.
106f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientação: Santiago Arias Henao.

Inclui referências e apêndices.

1. Pirólise termocatalítica; 2. Ferrierita; 3. Resíduos plásticos. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. II. Henao, Santiago Arias. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

DIOGO FELIPE SANTIAGO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA RECICLAGEM QUÍMICA DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS DE ÁREAS COSTEIRAS E DO OCEANO NO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 26 / 06 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Creusa Maria Alves de Oliveira Santiago, e ao meu pai, Irineu Felipe Santiago, por nunca medirem esforços para me proporcionar a melhor educação possível. Todo este caminho só foi trilhado graças ao amor, apoio incondicional e incentivo de vocês.

Ao meu orientador, professor José Geraldo de Andrade Pacheco Filho, e ao meu coorientador, professor Santiago Arias Henao, pela orientação, pelas valiosas contribuições e por todo o suporte ao longo desta jornada. Sou profundamente grato pela paciência, disponibilidade e confiança depositadas em mim.

A todos os integrantes do Laboratório de Tecnologias Limpas e Refino (LaTecLim-LabRefino), pela convivência diária, pelas trocas de conhecimento e pelos momentos de descontração que tornaram o ambiente de trabalho mais leve, especialmente nos períodos mais desafiadores.

Ao Bruno José Barros da Silva e ao professor Antônio Osimar Sousa da Silva, da UFAL, pela colaboração na síntese dos catalisadores.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco – FACEPE, pelo apoio financeiro, essencial para a realização desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (PPGEQ/UFPE) e a todos os seus docentes, pela formação acadêmica sólida e pelos ensinamentos que levarei para toda a vida.

A Juliana Rodrigues Albuquerque, por estar sempre ao meu lado e me apoiar nas minhas escolhas, sendo presença constante e essencial durante essa trajetória.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

O acúmulo de resíduos plásticos no ambiente, especialmente em áreas costeiras, representa crescente preocupação ambiental, afetando ecossistemas e saúde humana. A pirólise é tecnologia promissora para valorização desses resíduos, promovendo sua degradação térmica em atmosfera inerte. O uso de catalisadores pode aprimorar essa técnica, direcionando a conversão para produtos de maior interesse comercial. Este estudo teve como objetivo sintetizar zeólitas ferrierita modificadas e avaliar sua aplicação na pirólise de resíduos de filmes de polipropileno (PP) coletados na praia do Pina, em Recife–PE. A ferrierita, obtida por método hidrotérmico convencional, foi submetida à dessilicação, processo que gera mesoporos, favorecendo a entrada das moléculas do polímero nos poros da zeólita e o contato com sítios ativos, intensificando o craqueamento. Em seguida, os materiais foram impregnados com níquel (5, 10 e 20% em massa), o que permitiu ajustar a acidez e promover reações que favorecem a quebra das cadeias poliméricas e menor formação de coque. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, dessorção de amônia e redução a temperatura programada, confirmando a cristalização da ferrierita com alta pureza, formação de materiais hierárquicos (micro-mesoporosos) e inclusão de níquel nos catalisadores. A pirólise foi realizada em microrreator conectado a cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas, permitindo investigar a interação entre catalisadores e o polímero, bem como a conversão em produtos de interesse para a indústria química. A energia de ativação (E_a) da pirólise de PP foi estimada via cinética isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose. A pirólise não catalítica gerou majoritariamente hidrocarbonetos (91%) entre C3–C40, com alta ramificação e insaturação. A ferrierita microporosa favoreceu formação de alcanos em detrimento de dienos e restringiu a faixa de hidrocarbonetos a C3–C33, enquanto os catalisadores hierárquicos restringiram ainda mais a faixa (C3–C17), com maior seletividade. A E_a foi reduzida de $\sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (sem catalisador) para $\sim 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ com FER/deSi e $\sim 135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ com 10Ni/FER/deSi. Os resultados indicam que a pirólise com ferrieritas micro-mesoporosas é efetiva para a reciclagem química de filmes de PP, visando à produção de hidrocarbonetos com diferentes aplicações industriais.

Palavras-chave: resíduos plásticos; pirólise termocatalítica; ferrierita; polipropileno.

ABSTRACT

The accumulation of plastic waste in the environment, especially in coastal areas, represents a growing environmental concern, affecting ecosystems and human health. Pyrolysis is a promising technology for the valorization of this waste, promoting its thermal degradation in an inert atmosphere. The use of catalysts can enhance this technique by directing the conversion toward products of greater commercial interest. This study aimed to synthesize modified ferrierite zeolites and evaluate their application in the pyrolysis of polypropylene (PP) film waste collected at Pina Beach, in Recife–PE, Brazil. Ferrierite, obtained by the conventional hydrothermal method, was subjected to desilication, a process that generates mesopores, facilitating the access of polymer molecules into the zeolite pores and their contact with active sites, thus enhancing cracking. The materials were then impregnated with nickel (5, 10, and 20 wt%), which allowed tuning of acidity and promoted reactions that favored polymer chain scission and reduced coke formation. The materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, energy-dispersive X-ray spectroscopy, ammonia desorption, and temperature-programmed reduction, confirming the crystallization of high-purity ferrierite, the formation of hierarchical structures (micro-mesoporous), and nickel incorporation into the catalysts. Pyrolysis was carried out in a microreactor connected to a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer, enabling the investigation of catalyst–polymer interactions and the conversion into products of interest to the chemical industry. The activation energy (E_a) for PP pyrolysis was estimated using the isoconversional methods of Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger-Akahira-Sunose. Non-catalytic pyrolysis yielded mainly hydrocarbons (91%) in the C₃–C₄₀ range, with high branching and unsaturation. Microporous ferrierite favored the formation of alkanes over dienes and restricted the hydrocarbon range to C₃–C₃₃, while hierarchical catalysts further limited the range to C₃–C₁₇, with higher selectivity. The E_a was reduced from $\sim 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (non-catalytic) to $\sim 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ with FER/deSi and $\sim 135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ with 10Ni/FER/deSi. The results indicate that pyrolysis using micro-mesoporous ferrierites is effective for the chemical recycling of PP films, aiming at the production of hydrocarbons with various industrial applications.

Keywords: plastic waste; thermocatalytic pyrolysis; ferrierite; polypropylene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Esquema da ligação Si-O-Al da rede cristalina das zeólitas, destacando o Al em coordenação tetraédrica com excesso de carga negativa.	30
Figura 2 –	Estrutura da ferrierita, com destaque para a abertura dos canais de poros nas direções cristalográfica [001] e [010].	32
Figura 3 –	Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo norma ABNT NBR 13230/2008.	39
Figura 4 –	Esquema da pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (Py-GC/MS).	45
Figura 5 –	Espectros de infravermelho do PET, PE, PP, PS e de algumas amostras identificadas.	47
Figura 6 –	Resíduos plásticos coletados, após remoção do excesso de areia, organizados nas categorias: (a) polietileno; (b) polipropileno; (c) poliestireno; (d) politereftalato de etileno.	49
Figura 7 –	Composição mássica percentual dos resíduos poliméricos coletados, por tipo de polímero.	50
Figura 8 –	Curva termogravimétrica (TG) do polipropileno (PP) mostrando a perda de massa em função da temperatura e os resultados da análise imediata (Matéria Volátil, Carbono Fixo e Cinzas).	52
Figura 9 –	Difratogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, com destaque para os principais picos característicos da zeólita ferrierita utilizados no cálculo da cristalinidade relativa.	53
Figura 10 –	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N ₂) a -196 °C dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.	56
Figura 11 –	Perfis de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, obtidos pelo método BJH a partir dos dados de dessorção de nitrogênio.	57
Figura 12 –	Perfis de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃) dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.	60

- Figura 13 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR-H₂) dos catalisadores impregnados com níquel (5Ni/FER/deSi, 10Ni/FER/deSi e 20Ni/FER/deSi). 62
- Figura 14 – Cromatograma de íons totais (TIC) dos produtos da pirólise de polipropileno (PP) a 500 °C. 63
- Figura 15 – Estrutura dos estereoisômeros formados, destacando o carbono assimétrico. 65
- Figura 16 – Mecanismo de degradação térmica do polipropileno, evidenciando a formação dos principais produtos (1-alcenos e alcanos). 66
- Figura 17 – Cromatograma de íons totais (TIC) dos produtos da pirólise termocatalítica de polipropileno (PP) com os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi a 500 °C. 67
- Figura 18 – Cromatogramas de íons totais (TIC) da pirólise de polipropileno (PP) na ausência e presença da ferrierita (FER), demonstrando a alteração na distribuição de produtos com a redução de dienos (linhas vermelhas) e o aparecimento de novas espécies (linhas verdes). 68
- Figura 19 – Distribuição percentual das classes de compostos obtidas na pirólise não catalítica e termocatalítica do polipropileno utilizando os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi. 72
- Figura 20 – Distribuição do rendimento de hidrocarbonetos por número de carbonos na pirólise não catalítica e termocatalítica do polipropileno utilizando os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi. 73
- Figura 21 – Curvas termogravimétricas da degradação do polipropileno puro e contendo 50% em massa de FER, FER/deSi ou 10Ni/FER/deSi. Taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. 75
- Figura 22 – Curvas termogravimétricas para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, referentes às amostras de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi. 76
- Figura 23 – Curvas de conversão em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, referentes às amostras de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi. 77

- Figura 24 – Logaritmo da taxa de aquecimento ($\log \beta$) em função de $1000/T$ para 78
decomposição de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d)
10Ni/FER/deSi.
- Figura 25 – Logaritmo natural da taxa de aquecimento dividida pelo quadrado da 79
temperatura ($\ln(\beta/T^2)$) em função de $1000/T$, para a decomposição
de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi.
- Figura 26 – Energia de ativação em função da taxa de conversão para a pirólise 83
do PP e PP catalisado, calculada pelos métodos FWO e KAS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas dos catalisadores: Razão SAR, Teor de níquel, cristalinidade e tamanho dos cristalitos de NiO.	54
Tabela 2 –	Propriedades texturais dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, determinadas a partir dos dados de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C (pelos métodos BET, t-plot e single-point).	58
Tabela 3 –	Principais produtos obtidos a partir da pirólise não catalítica do polipropileno a 500 °C.	64
Tabela 4 –	Principais produtos obtidos a partir da pirólise termocatalítica de polipropileno com a ferrierita (FER) a 500 °C.	70
Tabela 5 –	Principais produtos obtidos a partir da pirólise termocatalítica de polipropileno com ferrierita dessilicada (FER/deSi) e ferrierita dessilicada impregnada com diferentes teores de níquel (XNi/FER/deSi) a 500 °C.	71
Tabela 6 –	Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelo método FWO para a degradação do polipropileno puro e catalisado.	80
Tabela 7 –	Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelo método KAS para a degradação do polipropileno puro e catalisado.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A _{Micro}	Área de superfície microporosa
A _{Ext}	Área de superfície externa
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Método Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Método Barrett, Joyner e Halenda
CO _x	Óxidos de Carbono
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
FCC	Catalisadores de Craqueamento Catalítico Fluido
FER	Ferrierita
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FWO	Método Flynn-Wall-Ozawa
H ₂ -TPR	Redução à Temperatura Programada com hidrogênio
KAS	Método Kissinger-Akahira-Sunose
m/z	Razão massa/carga
MR	Anéis de Membros
NIST	National Institute of Standards and Technology (EUA)
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NBR	Norma Brasileira
PET	Politereftalato de Etileno
PIR	Piridina
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretanos
PVC	Policloreto de Vinila
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
Py-GC/MS	Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry
SAR	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃
TPD-NH ₃	Dessorção de Amônia a Temperatura Programada
TIC	Cromatograma de Íons Totais
TO ₄	Tetraedro onde o átomo T pode ser silício (Si) ou alumínio (Al)
TG/DTG	Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry: Termogravimetria e Termogravimetria Derivada
UE	União Europeia
V _{Total}	Volume total de poros
V _{meso}	Volume de mesoporos
V _{micro}	Volume de microporos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	PLÁSTICOS	17
2.1.1	Impactos ambientais dos plásticos	18
2.1.1.1	Microplásticos	20
2.1.1.2	Polipropileno (PP) no ambiente marinho	22
2.2	PROCESSOS DE GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS	23
2.2.1	Disposição de resíduos plásticos em aterros	23
2.2.2	Produção de energia a partir da queima de resíduos plásticos	24
2.2.3	Reciclagem de resíduos plásticos	25
2.2.3.1	Reciclagem física de resíduos plásticos	25
2.2.3.2	Reciclagem química de resíduos plásticos	27
2.2.3.2.1	<i>Pirólise</i>	27
2.3	ZEÓLITAS	29
2.3.1	Ferrierita	31
2.3.2	Zeólitas hierárquicas (micro-mesoporosas)	33
2.3.3	Impregnação de metais de transição	34
2.4	ESTUDO CINÉTICO	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	COLETA E IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO	39
3.3	SÍNTESE DOS CATALIZADORES	40
3.3.1	Tratamento pós-síntese – dessilicação	41
3.3.2	Impregnação de níquel	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALIZADORES	42
3.4.1	Difratometria de raios-X (DRX)	42
3.4.2	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)	43
3.4.3	Adsorção-dessorção de nitrogênio	43
3.4.4	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)	43
3.4.5	Redução à temperatura programada (H₂-TPR)	44

3.5	PIRÓLISE	44
3.6	ESTUDO CINÉTICO	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	COLETA E IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO	51
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	52
4.3.1	Difratometria de raios X e espectroscopia de raios X por dispersão de energia	52
4.3.2	Adsorção-dessorção de nitrogênio	55
4.3.3	Dessorção de amônia a temperatura programada	59
4.3.4	Redução a temperatura programada	60
4.4	PIRÓLISE	62
4.4.1	Pirólise não catalítica	62
4.4.2	Pirólise catalítica	66
4.5	ESTUDO CINÉTICO	74
5	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A	100
	APÊNDICE B	102
	APÊNDICE C	104

1 INTRODUÇÃO

O plástico é um material amplamente utilizado em todo o mundo devido à sua leveza, resistência às intempéries, baixa toxicidade e baixo custo, características que o tornam indispensável nos setores industrial, comercial e agrícola (Jenkins et al., 2020; Amobonye et al., 2021). O setor de embalagens é o maior consumidor de plásticos, impulsionado pela transição de recipientes reutilizáveis para descartáveis, que oferecem vantagens como menor peso e custo reduzido. Contudo, essa mudança tem resultado no aumento da quantidade de resíduos sólidos urbanos (Geyer; Jambeck; Law, 2017). O crescimento do consumo de plásticos, aliado à má gestão de seus resíduos, tem gerado impactos ambientais significativos.

A degradação da maioria dos plásticos é extremamente lenta, podendo levar séculos para ocorrer por completo. Como resultado, esses materiais tendem a se acumular no ambiente em vez de se decompor (Matjašič et al., 2021). Esse acúmulo, especialmente em áreas costeiras, prejudica os ecossistemas, pois os plásticos podem conter componentes tóxicos, adsorver substâncias nocivas e se fragmentar com facilidade, dispersando-se no meio ambiente (Asensio-Montesinos et al., 2020). Antes de sofrerem degradação microbiana e/ou enzimática, os resíduos plásticos passam por processos mecânicos e fotodegradação devido à exposição à luz ultravioleta, originando microplásticos (Buchholz et al., 2022). Essas partículas representam um risco tanto para a vida selvagem quanto para a saúde humana, podendo causar danos celulares, reações inflamatórias e respostas imunológicas indesejadas (Vethaak; Legler, 2021), além da possibilidade de liberação de aditivos químicos no organismo (Cox et al., 2019).

Diante desses desafios, diversas estratégias têm sido propostas para mitigar o impacto ambiental dos plásticos, sendo a valorização dos resíduos via reciclagem mecânica uma das abordagens mais promissoras. Contudo, filmes plásticos contendo multicamadas não são adequados à essa reciclagem. Nesse contexto, a pirólise surge como uma alternativa, que, ao contrário da reciclagem mecânica, permite o processamento de resíduos heterogêneos e contaminados, convertendo-os em frações ricas em produtos de alto valor comercial (Qazi; Lin; Jayaraman, 2021). No entanto, a pirólise puramente térmica apresenta limitações, como a produção de uma ampla distribuição de produtos. A utilização de catalisadores heterogêneos tem sido uma estratégia eficiente para otimizar esse processo, aumentando a seletividade e

reduzindo a formação de subprodutos indesejados. Catalisadores ácidos, como zeólitas microporosas e mesoporosas (Sousa et al., 2018; Silva et al., 2019), e catalisadores básicos, como carbonatos alcalinos e óxidos metálicos (Peng et al., 2022), têm sido amplamente estudados. Além disso, catalisadores bifuncionais, que combinam propriedades ácidas e metálicas, mostram potencial para aprimorar os rendimentos dos produtos desejados e minimizar a formação de coque (Arias et al., 2022; Nascimento et al., 2022).

As zeólitas, tradicionalmente empregadas na indústria petroquímica, vêm ganhando destaque na pirólise de plásticos devido à sua elevada área superficial e acidez, propriedades que favorecem o craqueamento dos polímeros (Lee et al., 2021). No entanto, a alta acidez pode levar à formação de coque, reduzindo a eficiência catalítica. A zeólita ferrierita, por apresentar acidez moderada, pode ser uma alternativa para minimizar esse efeito. Contudo, sua estrutura bidimensional de microporos pode limitar a difusão de macromoléculas de polímeros, restringindo sua aplicação. A introdução de mesoporos por meio de tratamentos pós-síntese, como a dessilicação, permite a obtenção de zeólitas hierarquizadas (micro-mesoporosas), que melhoram a acessibilidade aos sítios ativos e otimizam a eficiência do processo (Sun et al., 2021). Complementarmente, a impregnação de metais em zeólitas tem sido explorada como opção para modular sua acidez e aumentar a atividade dos catalisadores e a seletividade dos produtos gerados na pirólise (Ren et al., 2021). Dentre esses metais, o níquel tem se destacado por sua atuação como catalisador em reações de hidrogenação e hidrogenólise, contribuindo para a quebra de ligações C–C, reduzindo a formação de coque e favorecendo a produção de frações líquidas mais leves e estáveis.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo sintetizar zeólitas ferrierita hierarquizadas (micro-mesoporosas) puras e impregnadas com níquel e avaliar sua aplicação na pirólise termocatalítica de resíduos plásticos de polipropileno oriundos de filmes de embalagens coletados em áreas costeiras do Estado de Pernambuco. A pesquisa busca compreender as interações entre os catalisadores e o polímero, visando sua conversão em produtos de valor para a indústria química. Dessa forma, contribui para a mitigação da poluição causada pelo acúmulo de resíduos plásticos no ambiente e para o fortalecimento de ações sustentáveis baseadas na economia circular. A caracterização semiquantitativa dos produtos resultantes foi realizada por

cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Py-GC/MS), um método que permite obter dados mais representativos das condições reais do craqueamento catalítico industrial.

Para atingir o objetivo geral, foram delimitados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar coletas de resíduos plásticos em áreas costeiras de Pernambuco, classificar e identificar os tipos de plásticos;
- Sintetizar zeólitas ferrierita microporosa seguida de tratamento pós-síntese por dessilicação para a obtenção de estruturas hierarquizadas (micro-mesoporosas) e impregná-las com diferentes teores de níquel (5, 10 e 20% em peso);
- Caracterizar os materiais obtidos a partir das técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, adsorção-dessorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada e redução à temperatura programada.
- Realizar testes de pirólise termocatalítica de resíduos plásticos de filmes de polipropileno oriundos de embalagens pós consumo e caracterizar os produtos de reação;
- Realizar um estudo cinético da pirólise de resíduo plástico a partir de dados termogravimétricos utilizando métodos isoconversionais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção apresenta os fundamentos teóricos que embasam a pesquisa, abordando conceitos essenciais por meio da análise da literatura. O objetivo é situar o estudo dentro de um contexto acadêmico mais amplo, destacando sua relevância e justificativa.

2.1 PLÁSTICOS

Os plásticos são materiais sintéticos que consistem em macromoléculas conhecidas como polímeros. Essas grandes estruturas são criadas artificialmente pela repetição de unidades menores, chamadas monômeros. Quando esses monômeros se conectam, formam longas cadeias de alto peso molecular, com o carbono servindo como o elemento estrutural principal. Por serem muito versáteis e moldáveis, os plásticos encontram uso generalizado em uma vasta gama de aplicações. A produção industrial desses materiais teve início na década de 1920 e expandiu-se rapidamente durante a Segunda Guerra Mundial, na década de 1940. Nesse período, a produção anual global de plásticos era de aproximadamente 2 milhões de toneladas, atingindo 368 milhões de toneladas em 2019 (Pilapitiya; Ratnayake, 2024). De acordo com o relatório anual mais recente da Plastics Europe, publicado em 2024, a produção mundial de plásticos em 2023 foi de 413,8 milhões de toneladas, evidenciando um crescimento contínuo do setor.

O sucesso desses materiais está intrinsecamente relacionado às suas propriedades versáteis, como leveza, durabilidade, flexibilidade e baixo custo de produção, tornando-os altamente atrativos em comparação com outros materiais (Amobonye et al., 2021). Essas características destacam sua relevância em diversas aplicações, desde utensílios domésticos e eletrônicos até peças automotivas, construção civil e dispositivos médicos (Kribia et al., 2023). Destaca-se, em especial, seu papel fundamental no setor de embalagens, onde se sobressaem pela eficiência e economia.

Quanto à classificação, podem ser diferenciados tanto pela origem da matéria-prima quanto pelo comportamento térmico. Em relação à matéria-prima, dividem-se em plásticos de origem fóssil, produzidos a partir de recursos não renováveis como

petróleo e carvão mineral, e aqueles de origem biológica, obtidos a partir de fontes sustentáveis, como carboidratos, óleos vegetais e outras substâncias naturais (Pilapitiya; Ratnayake, 2024; Alhazmi; Almansour; Aldhafeeri, 2021). Já quanto ao comportamento térmico, dividem-se em termoplásticos e termofixos (Plastics Euro, 2019).

Os termoplásticos constituem a maior parte dos plásticos comerciais e apresentam a propriedade de reversibilidade térmica, ou seja, podem ser fundidos e remoldados repetidamente, o que possibilita a sua reciclagem através de processos físicos (reciclagem mecânica). Polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC) são exemplos desse grupo. Em contrapartida, os termofixos formam redes tridimensionais permanentes durante a fusão inicial, tornando impossível sua fusão e subsequente remoldagem. Quando submetidos ao calor, não derretem, mas se decompõem, o que dificulta a reciclagem e limita a reutilização. Exemplos dessa classe incluem resinas epóxi, resinas acrílicas, silicone e poliuretano (Kribia et al., 2023).

2.1.1 Impactos ambientais dos plásticos

A crescente presença de resíduos plásticos em praias, ambientes costeiros e oceanos intensifica significativamente os problemas ambientais nesses ecossistemas. Impulsionada pelo amplo uso dos plásticos em diversos setores da economia e pela sua lenta degradação, essa poluição representa um dos maiores desafios ambientais contemporâneos. De acordo com Matias e colaboradores (2022), esses resíduos, resultantes de atividades humanas como turismo, pesca e urbanização, acumulam-se nas zonas costeiras, prejudicando a biodiversidade e comprometendo os serviços ecossistêmicos fornecidos por esses habitats.

Estima-se que apenas 21% dos 6,3 bilhões de toneladas de plástico produzidos entre 1950 e 2018 foram reciclados ou incinerados, enquanto o restante permanece em aterros ou no meio ambiente (Geyer; Jambeck; Law, 2017). Esse acúmulo compromete a saúde de diversas espécies, como aves e tartarugas marinhas, que confundem esses resíduos com alimento ou ficam emaranhadas, resultando em alta mortalidade. Além disso, o oceano, responsável por serviços essenciais como provisão de alimento, regulação climática, transporte e lazer, é impactado pela entrada

anual de aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de plástico via rios (Lebreton et al., 2017). Segundo o PNUMA, os prejuízos econômicos associados à poluição plástica marinha alcançam cerca de 13 bilhões de dólares por ano (Peng et al., 2020).

As zonas costeiras, que representam uma conexão vital entre os ecossistemas terrestres e marinhos, sofrem com a poluição visual e a degradação física, impactando negativamente tanto os ecossistemas quanto as comunidades humanas que delas dependem. Entre os principais efeitos ambientais, destacam-se as alterações na microbiota do solo, prejuízos à reprodução de organismos terrestres (Lahive et al., 2019) e a bioacumulação de substâncias tóxicas em invertebrados (Selonen et al., 2020). No ambiente aquático, os resíduos plásticos provocam obstrução intestinal, induzem falsa saciedade em organismos marinhos (Paço et al., 2019) e causam lesões físicas, além de comprometerem processos fisiológicos, bioquímicos e comportamentais (Rochman et al., 2016; Sá et al., 2018). Esses impactos afetam ainda atividades econômicas essenciais, como o turismo e a pesca.

A área costeira e adjacências funcionam como um importante sítio de alimentação para tartarugas-verdes juvenis, como é o caso do litoral do Paraná, na região Sul do país. As consequências ecológicas dessa poluição plástica são refletidas em estudos que reportam uma maior frequência de ocorrência de sacos plásticos no conteúdo estomacal dessas tartarugas (Guebert-Bartholo et al., 2011). Poli e colaboradores (2015) estudaram a ocorrência e os efeitos da ingestão de plásticos por tartarugas marinhas encontradas no estado da Paraíba, no Nordeste brasileiro, de agosto de 2009 até julho de 2010, chegando a resultados que mostraram bloqueio completo do trato gastrointestinal em 13 das 20 tartarugas analisadas que ingeriram plástico.

Diante desse cenário, é essencial compreender os fatores que intensificam essa problemática. A ausência de infraestrutura adequada para reciclagem, a falta de conscientização sobre normas ambientais e a escassez de conhecimento técnico para a gestão de resíduos perigosos são desafios centrais a serem enfrentados (Kribia et al., 2023). No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010, estabelece diretrizes para a destinação adequada dos resíduos, diferenciando-os dos rejeitos: os primeiros são passíveis de reutilização ou reciclagem, enquanto os rejeitos, após esgotadas todas as possibilidades de

reaproveitamento e tratamento, devem ser destinados à disposição final ambientalmente adequada.

Os setores consumidores de plástico desempenham um papel relevante na geração de resíduos. A Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) classifica esses setores com base na duração do ciclo de vida útil dos produtos plásticos em três categorias: ciclo curto (inferior a um ano), ciclo médio (entre um e cinco anos) e ciclo longo (superior a cinco anos). O setor de alimentos, por exemplo, enquadra-se na categoria de ciclo curto, o que significa que os plásticos utilizados nesse setor são descartados em menos de um ano. Em contraste, a construção civil pertence à categoria de ciclo longo, empregando materiais plásticos cuja vida útil supera cinco anos. Em 2022, os setores de ciclo curto e médio representaram 40,1% e 18,9% do consumo de plástico no Brasil, respectivamente, evidenciando que grande parte do material comercializado tem descarte previsto em até cinco anos (ABIPLAST, 2023).

O crescimento da geração de resíduos plásticos está diretamente relacionado ao aumento populacional, ao desenvolvimento econômico e à urbanização (Amasuo; Baird, 2016). Além dos impactos mencionados, a presença crescente de microplásticos representa uma ameaça ainda mais complexa, devido à sua ampla dispersão e interação com diversas formas de vida. Essa problemática emergente exige uma análise detalhada sobre suas origens, impactos e estratégias de mitigação.

2.1.1.1 Microplásticos

Os plásticos convencionais, derivados do petróleo, apresentam um comportamento distinto em comparação com outros materiais comumente utilizados no setor de embalagens. Diferentemente do vidro, que se degrada lentamente e se reintegra ao ciclo biogeoquímico da sílica, ou de materiais orgânicos, como papel, algodão e couro, que são naturalmente decompostos por microrganismos presentes no ambiente, tais plásticos não passam por esses processos (Gontard et al., 2022). Como consequência, os resíduos plásticos podem permanecer no ambiente por longos períodos, fragmentando-se em partículas progressivamente menores devido a processos de intemperismo mecânico e químico (Buchholz et al., 2022).

Os microplásticos (MP's) são partículas menores que 5 milímetros que podem se fragmentar ainda mais, originando os nanoplásticos, partículas menores que 0,1 micrômetro (Ragusa et al., 2021). A exposição a essas partículas ocorre por meio da ingestão, inalação e contato dérmico, pois elas estão presentes em diversas esferas da vida cotidiana, incluindo alimentos, água, ar e produtos de consumo. A presença de microplásticos no organismo humano é motivo de grande preocupação, pois podem provocar danos às células, além de desencadear respostas inflamatórias e imunológicas adversas (Vethaak; Legler, 2021).

Na escala nanométrica, essas partículas são capazes de atravessar barreiras biológicas, disseminando-se pelo organismo humano e provocando alterações em nível celular e molecular (Rahman et al., 2021). Diversos estudos documentam a presença de microplásticos em diferentes partes do corpo humano. Ragusa et al. (2021) detectaram microplásticos em 4 das 6 placentas humanas analisadas, identificando fragmentos de polipropileno. Microplásticos também foram confirmados em órgãos como rins, fígado e cérebro, sendo predominantemente compostos de polietileno (Nihart et al., 2025).

A fragmentação contínua de microplásticos, impulsionada por interações foto-oxidativas, mecânicas e químicas com o ambiente, pode resultar na liberação de oligômeros ou até mesmo monômeros constituintes (Zimmermann et al., 2019). Essa característica se torna especialmente preocupante em polímeros cujos monômeros apresentam propriedades carcinogênicas ou mutagênicas, como o policloreto de vinila (PVC), poliuretanos (PU), polímeros estirênicos (PS) e resinas epóxi, ampliando os riscos associados a longo prazo. Durante o processo de fragmentação, aditivos incorporados aos plásticos, como plastificantes, estabilizantes, retardantes de chama e pigmentos, também são liberados no ambiente (Hahladakis et al., 2018). Além disso, a natureza hidrofóbica dos plásticos facilita sua interação com contaminantes químicos presentes no ambiente, tornando-os vetores de substâncias potencialmente prejudiciais. Essas partículas podem, assim, favorecer a introdução e acumulação de contaminantes tóxicos nos organismos que as ingerem (Gontard et al., 2022).

Diversas fontes de microplásticos já foram identificadas na literatura científica. Entre as principais estão os efluentes de águas residuais domésticas, que transportam microplásticos originados da lavagem de roupas sintéticas, conforme relatado por Murphy e Quinn (2018). A água da chuva também atua como um meio de transporte,

carreando partículas provenientes de ruas e rodovias. Sommer e colaboradores (2018) destacam o escoamento de rodovias como uma fonte relevante, contendo partículas de abrasão de pneus, materiais das superfícies das estradas e resíduos de freios. Ademais, essas partículas podem permanecer suspensas no ar. O lixiviado de aterros sanitários também representa uma fonte significativa, embora frequentemente subestimada, de liberação de microplásticos no ambiente (Golwala et al., 2021).

2.1.1.2 Polipropileno (PP) no ambiente marinho

O polipropileno (PP) é amplamente utilizado em produtos descartáveis, embalagens, cordas e utensílios, estando entre os principais plásticos encontrados em regiões costeiras. Devido à sua baixa densidade, tende a permanecer flutuando, o que facilita sua exposição à radiação solar, ao oxigênio atmosférico e à ação de microrganismos. Estudos indicam que o PP pode representar entre 16% e 28% dos microplásticos em águas e sedimentos de zonas costeiras (Andrady, 2011).

No ambiente marinho, a degradação do PP ocorre predominantemente por processos abióticos, com destaque para a foto-oxidação induzida por radiação ultravioleta (UV). Esse processo leva à quebra das cadeias poliméricas, redução do peso molecular e formação de grupos funcionais como carbonilas e carboxilas. A quebra oxidativa inicia preferencialmente nos átomos de carbono terciário da cadeia principal, o que torna o PP mais suscetível à degradação do que o polietileno (PE) sob as mesmas condições ambientais (Gewert et al., 2015; Song et al., 2017). Fragmentos menores resultantes dessa clivagem tornam-se mais vulneráveis a processos subsequentes, como a biodegradação.

Há evidências da capacidade de certas bactérias e fungos marinhos metabolizarem resíduos oxidados de PP, especialmente após exposição prévia à radiação UV ou abrasão física (Karkanorachaki et al., 2023). Entretanto, a taxa com que esse processo ocorre é extremamente lenta, podendo levar décadas ou até séculos, dependendo das condições ambientais e do grau de oxidação do material. Além disso, durante o intemperismo, o PP pode liberar aditivos e subprodutos potencialmente tóxicos, como antioxidantes e plastificantes, os quais contribuem para a contaminação química do ecossistema marinho (Gewert et al., 2015). Somado a isso, plásticos no ambiente marinho podem absorver Poluentes Orgânicos

Persistentes (POPs), um grupo de compostos tóxicos que inclui pesticidas, dioxinas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Especificamente para o PP, estudos apontam sua capacidade de adsorver contaminantes hidrofóbicos como o fenantreno, um composto-modelo de PAHs, o que amplia seu potencial impacto ambiental por atuar como vetor de poluentes associados à matriz plástica (He et al., 2025).

2.2 PROCESSOS DE GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS

Diversas estratégias estão sendo adotadas para gerenciar e tratar os resíduos plásticos, visando minimizar seus impactos ambientais. Regulamentações que incentivam a redução, reutilização e reciclagem desses materiais têm sido implementadas em vários países, como a Diretiva (UE) 2019/904 da União Europeia, que busca restringir o uso de plásticos descartáveis, como copos, pratos e canudos, para reduzir sua presença no meio ambiente, especialmente nos ecossistemas aquáticos (Jahnke, 2020). Paralelamente, o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, produzidos a partir de fontes renováveis, surge como uma alternativa promissora para mitigar o acúmulo desses resíduos, causado principalmente pela sua elevada resistência à degradação (Miri et al., 2022).

Essas abordagens apresentam grande potencial para promover um uso mais consciente dos plásticos e reduzir a geração de resíduos. No entanto, considerando a enorme quantidade de plásticos já inseridos no meio ambiente, é fundamental adotar estratégias eficazes para seu gerenciamento e tratamento. Nesse contexto, a disposição de resíduos plásticos em aterros sanitários, a incineração para produção de energia e a reciclagem se destacam como abordagens essenciais na mitigação dos impactos e na busca por soluções para o acúmulo desses resíduos.

2.2.1 Disposição de resíduos plásticos em aterros

O acúmulo de resíduos sólidos urbanos em depósitos a céu aberto, sem qualquer tipo de controle ambiental, ainda é uma realidade em diversas regiões do mundo. Nesses locais, os resíduos permanecem expostos ao ar, à chuva e ao vento, contribuindo para a contaminação do solo e dos lençóis freáticos. Além disso, esses

ambientes favorecem a proliferação de vetores, como ratos e moscas, aumentando o risco de disseminação de doenças. Comumente conhecidos como lixões, esses locais frequentemente recorrem à incineração ou à queima a céu aberto como estratégia para reduzir o volume de resíduos acumulados. Essas práticas liberam gases de efeito estufa e compostos tóxicos, intensificando os impactos ambientais (Kribia et al., 2023).

Diante desse cenário, os aterros sanitários surgiram como uma alternativa mais controlada e ambientalmente segura para substituir os lixões, que historicamente foram fontes de sérios impactos ambientais e riscos à saúde pública. Essa tecnologia tem sido amplamente empregada no gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, permitindo um armazenamento mais seguro dos resíduos. Apesar da possibilidade de disposição de grandes quantidades de resíduos plásticos, He e colaboradores (2019) destacam que os aterros não são a destinação final mais adequada para esses materiais, pois representam uma fonte potencial de microplásticos; em seu estudo, identificaram diferentes tipos de plásticos no lixiviado de diversos aterros.

O manejo de resíduos plásticos em aterros sanitários enfrenta desafios, principalmente devido à elevada relação volume/peso desses materiais, que acelera o esgotamento da capacidade desses locais. Esse cenário evidencia a necessidade de estratégias mais sustentáveis para a gestão de resíduos plásticos. Ademais, o aterramento desses materiais representa um desperdício energético, já que os plásticos descartados possuem poder calorífico superior ao do carvão e densidade ligeiramente inferior, características que os tornam potenciais combustíveis (Meng et al., 2024). Como alternativa à disposição em aterros, discutem-se a seguir abordagens que possibilitam melhor aproveitamento desses resíduos, como a incineração e a reciclagem.

2.2.2 Produção de energia a partir da queima de resíduos plásticos

A incineração de resíduos plásticos é uma alternativa para a geração de energia, permitindo a conversão desses materiais em calor, vapor e eletricidade, além de reduzir significativamente seu volume (Ragaert; Delva; Geem, 2017). Esse processo pode contribuir para a diminuição da dependência de combustíveis fósseis, suprimindo parte da demanda energética em algumas regiões.

Diferentes abordagens tecnológicas têm sido desenvolvidas para otimizar a combustão de resíduos e possibilitar a recuperação eficiente da energia contida nos plásticos. No entanto, a incineração apresenta desafios significativos, como o alto custo de implantação e manutenção, além da emissão de poluentes atmosféricos, incluindo dioxinas, furanos, óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO), que contribuem para a degradação ambiental e representam riscos à saúde pública (Kribia et al., 2023). Assim, embora a incineração possa ser uma estratégia complementar na gestão de resíduos, seu uso deve ser cuidadosamente avaliado, priorizando alternativas mais sustentáveis que minimizem os impactos ambientais e promovam uma economia circular.

2.2.3 Reciclagem de resíduos plásticos

A alta resistência à degradação dos resíduos plásticos, embora seja um desafio na gestão ambiental, é uma característica que favorece sua reciclagem, permitindo a recuperação e reinserção desses materiais na cadeia produtiva, o que reduz a dependência de novos recursos e os impactos ambientais negativos (Monteiro, 2018). A implementação de políticas e programas eficazes de reciclagem é fundamental para prolongar a vida útil dos aterros sanitários, preservar recursos naturais e mitigar as emissões de gases de efeito estufa associadas ao descarte inadequado.

Além de contribuir para a sustentabilidade, a reciclagem apresenta vantagens econômicas ao transformar resíduos em matéria-prima para produtos de maior valor comercial, fortalecendo a competitividade do mercado e gerando empregos. Sob uma perspectiva mais ampla, ela impulsiona a transição para uma economia circular, que busca extrair o máximo valor do recurso ao longo do tempo e recuperá-lo ao final de sua vida útil, em contraste com o modelo linear de produzir, usar e descartar, promovendo um sistema mais regenerativo e eficiente (Mrowiec, 2018). A reciclagem pode ser classificada em duas categorias: física e química, conforme descrito a seguir.

2.2.3.1 Reciclagem física de resíduos plásticos

A reciclagem física, também chamada de reciclagem mecânica, é uma técnica aplicada exclusivamente aos resíduos de termoplásticos para a conversão em novos

produtos. Trata-se do principal método de reciclagem, destacando-se pelo baixo custo e pela preservação da estrutura química dos materiais sem grandes modificações. O processo inicia-se com a triagem dos resíduos plásticos, seguida por uma etapa de limpeza para remoção de impurezas. Após essa fase, os plásticos são triturados em pequenos fragmentos e, posteriormente, fundidos para a formação de pellets, que podem ser reutilizados na fabricação de novos produtos plásticos (Pilapitiya; Ratnayake, 2024; Kibria et al., 2023). Nesse contexto, a qualidade dos resíduos plásticos pós-consumo desempenha um papel fundamental na qualidade do produto final, influenciando diretamente a necessidade de etapas adicionais, que não são exigidas no processamento da resina virgem (Silva; Moita Neto, 2016).

Embora amplamente utilizada, a reciclagem mecânica apresenta algumas limitações. O processo envolve etapas que podem levar à degradação do material, o que impacta negativamente a qualidade e o desempenho do plástico reciclado. Isso resulta em propriedades físicas e mecânicas inferiores em comparação com o plástico virgem, restringindo a aplicação do plástico reciclado em determinados usos. Além disso, essa técnica se torna economicamente viável apenas quando há disponibilidade de grandes volumes de resíduos plásticos limpos e coletados seletivamente, o que é um requisito para garantir a viabilidade econômica do processo (Jahirul et al., 2022).

Outro desafio da reciclagem mecânica é a contaminação dos plásticos por materiais como alimentos, sujeira, papel ou alumínio, o que dificulta a efetividade do processo. Plásticos contaminados ou misturas de diferentes tipos de plástico não podem ser tratados adequadamente por essa técnica. Como resultado, é necessário realizar uma triagem detalhada e manual dos resíduos antes da reciclagem, o que demanda uma grande quantidade de mão de obra e pode levar à rejeição de uma porção significativa dos resíduos logo no estágio inicial. Esse processo reduz a eficiência geral do processo (Solis; Silveira, 2020). A reciclagem química pode representar uma alternativa para resíduos de plásticos mistos e/ou contendo sujeiras de difícil e custosa remoção.

2.2.3.2 Reciclagem química de resíduos plásticos

Em comparação com a reciclagem mecânica, os processos de reciclagem química apresentam maior flexibilidade para o tratamento de fluxos de resíduos plásticos mistos e contaminados. Esses processos possibilitam a decomposição dos polímeros em oligômeros e até mesmo monômeros, os quais podem ser utilizados como matéria-prima na produção de novos plásticos e produtos petroquímicos (Dogu et al., 2021; Damayanti et al., 2022). É possível, também, a obtenção de frações de combustível a partir da reciclagem química de resíduos plásticos (Pilapitiya; Ratnayake, 2024).

Os processos de reciclagem química dividem-se basicamente em processos de termólise e de solvólise (Kribia et al., 2023). Este último inclui a aminólise, metanólise, hidrólise e glicólise, destacando-se a glicólise como um método amplamente utilizado para a despolimerização do PET (Arcanjo et al., 2023). Contudo, as poliolefinas (como PP e PE) não são facilmente despolimerizadas por solvólise. Para esses materiais, é comum a utilização da termólise, que promove a despolimerização dos plásticos até o nível monomérico ou a conversão em novos produtos químicos mediante condições controladas de temperatura (Pilapitiya; Ratnayake, 2024).

2.2.3.2.1 Pirólise

A pirólise é um dos principais processos de termólise, caracterizado pela degradação térmica de macromoléculas em fragmentos menores por meio do aquecimento na ausência de oxigênio. Esse processo resulta na formação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos carbonáceos (Uddin et al., 2018). Nos últimos anos, a pirólise tem sido estudada como uma alternativa promissora para o aproveitamento de resíduos plásticos, permitindo a conversão desses materiais em produtos de maior valor agregado. Khair, Listiany e Utami (2023) investigaram a pirólise de resíduos plásticos de polipropileno e concluíram que o óleo produzido apresenta propriedades semelhantes às de combustíveis como o diesel e a gasolina, em termos de densidade, viscosidade e valor calorífico. Os autores destacam ainda que, em comparação com métodos convencionais de disposição, como a queima a céu aberto, a pirólise gera consideravelmente menos emissões.

A distribuição e qualidade dos produtos obtidos dependem fortemente de parâmetros operacionais, como temperatura e tempo de residência na zona de reação. Gracida-Alvarez e colaboradores (2018) investigaram esses efeitos na pirólise de resíduos de polietileno e observaram que, em temperaturas mais baixas (625 °C) e tempos curtos de residência do vapor (1,4 segundos), há formação de uma ampla variedade de produtos gasosos e líquidos. Em contraste, sob condições mais severas (675 °C e 5,6 segundos) produção foi predominantemente de hidrocarbonetos gasosos e compostos aromáticos, tanto mono quanto policíclicos.

Uma abordagem para aumentar a eficiência do processo é a utilização de catalisadores, caracterizando a chamada pirólise catalítica, ou craqueamento catalítico. O emprego de catalisadores permite reduzir a demanda energética necessária para a quebra das ligações químicas, possibilitando a realização do processo a temperaturas mais baixas. De forma complementar, a catálise proporciona maior seletividade dos produtos formados, restringindo a ampla gama de compostos gerados pelo craqueamento puramente térmico das macromoléculas poliméricas (Peng et al., 2022).

Diversos catalisadores têm sido investigados para a pirólise de resíduos plásticos, incluindo óxidos de metais de transição (Ding et al., 2019; Kumagai et al., 2020), sílica-alumina (Panda; Singh, 2011), catalisadores de craqueamento catalítico fluido (FCC) (Kumar et al., 2021), zeólitas (Lee et al., 2021) e os catalisadores bifuncionais, que combinam catalisadores ácidos, como as zeólitas, e metálicos (Celestino; Pedrosa; Sousa, 2022). Dentre esses, as zeólitas se destacam devido à sua elevada acidez, o que favorece uma conversão mais eficiente e resulta em uma maior produção de gases (Eze et al., 2021).

Um estudo realizado por Eze e colaboradores (2020) comparou a pirólise não catalítica e catalítica de uma mistura de plásticos comumente presentes em resíduos sólidos urbanos, observando que o uso de um catalisador à base de zeólita Y possibilitou a redução da temperatura de pirólise de 490°C para 350°C, promovendo uma significativa economia de energia. Além disso, os autores identificaram que, na pirólise não catalítica, 59% dos hidrocarbonetos formados estavam na faixa de gasolina, 36% na faixa de diesel e 5% na faixa de pesados acima, enquanto na pirólise catalítica, 93% dos hidrocarbonetos gerados estavam na faixa da gasolina, evidenciando a seletividade promovida pelo catalisador.

Xie e colaboradores (2008) investigaram a aplicação de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 modificadas com molibdênio e zircônio no craqueamento catalítico do polipropileno. As análises de caracterização demonstraram que a estrutura mesoporosa foi mantida mesmo após as modificações, apresentando poros de tamanho uniforme e boa estabilidade textural. Essa característica foi determinante para o alto desempenho do catalisador, uma vez que a mesoporosidade favoreceu o acesso das longas cadeias de polipropileno aos sítios catalíticos, superando as limitações difusionais observadas em catalisadores microporosos, como a zeólita HZSM-5. Como resultado, o catalisador apresentou conversão elevada (até 98,6%) e boa seletividade para hidrocarbonetos líquidos, demonstrando o potencial das estruturas mesoporosas no processamento de plásticos com elevado impedimento estérico.

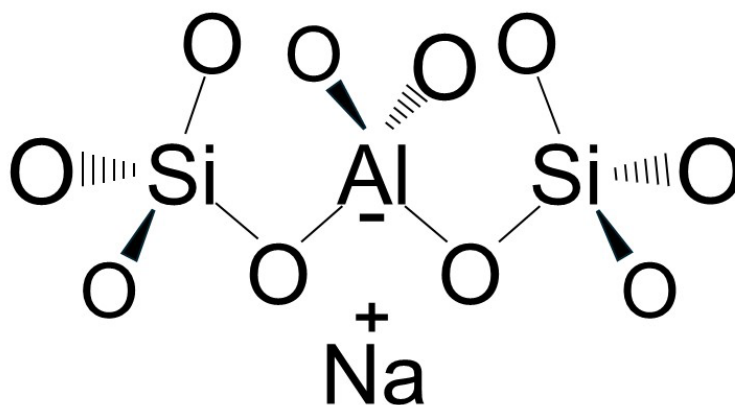
2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos caracterizados por uma estrutura microporosa altamente organizada. Além de microporos uniformemente distribuídos, esses materiais possuem elevada área superficial, boa estabilidade térmica e hidrotérmica e alta acidez, o que lhes confere ampla aplicabilidade em processos de adsorção, catálise e como peneiras moleculares (Li; Yu, 2021). Inicialmente, há mais de 250 anos, as zeólitas eram utilizadas principalmente na joalheria devido à estética de seus cristais. Contudo, com o avanço da síntese de zeólitas artificiais, sua aplicação expandiu-se para diversos setores industriais. As primeiras zeólitas sintetizadas foram empregadas em processos de adsorção, como na secagem de gases e na separação de n-butano e isobutano pelo processo ISOSIV (1959). Posteriormente, no campo da catálise, destacaram-se na isomerização (1959) e no craqueamento catalítico, sendo este último desenvolvido pela Mobil em 1962 (Guisnet; Ribeiro, 2004).

A versatilidade das zeólitas em processos industriais está intimamente ligada à sua estrutura, composta por arranjos tridimensionais de tetraedros TO_4 , nos quais o átomo T pode ser silício (Si) ou alumínio (Al). Esses tetraedros são interligados pelos átomos de oxigênio nos vértices, formando uma rede porosa extensa. A rede tetraédrica adota uma configuração que cria cavidades intracristalinas suficientemente

grandes para alojar cátions, que compensam o excesso de carga negativa da rede provocado pela presença de átomos de alumínio em coordenação tetraédrica, além de moléculas de água (Martínez; Pariente, 2002). A figura 1 apresenta o esquema das ligações Si-O-Al da rede cristalina das zeólitas.

Figura 1 - Esquema da ligação Si-O-Al da rede cristalina das zeólitas, destacando o Al em coordenação tetraédrica com excesso de carga negativa.



Fonte: o autor (2025).

A maioria dos centros ativos das zeólitas encontra-se no interior de seus microporos, exigindo que as moléculas se difundam para dentro da estrutura para que processos como adsorção e catálise sejam eficientes. Dessa forma, a seleção de uma zeólita adequada depende do tamanho da abertura dos poros, que deve conter pelo menos 8 átomos T (Si ou Al). Com base no diâmetro livre das aberturas dos poros, as zeólitas são classificadas em três categorias: poros pequenos (com 8 átomos T e diâmetro livre entre 0,3 e 0,45 nm), poros intermediários (com 10 átomos T e diâmetro livre entre 0,45 e 0,6 nm) e poros largos (com 12 átomos T e diâmetro livre entre 0,6 e 0,8 nm) (Guisnet; Ribeiro, 2004).

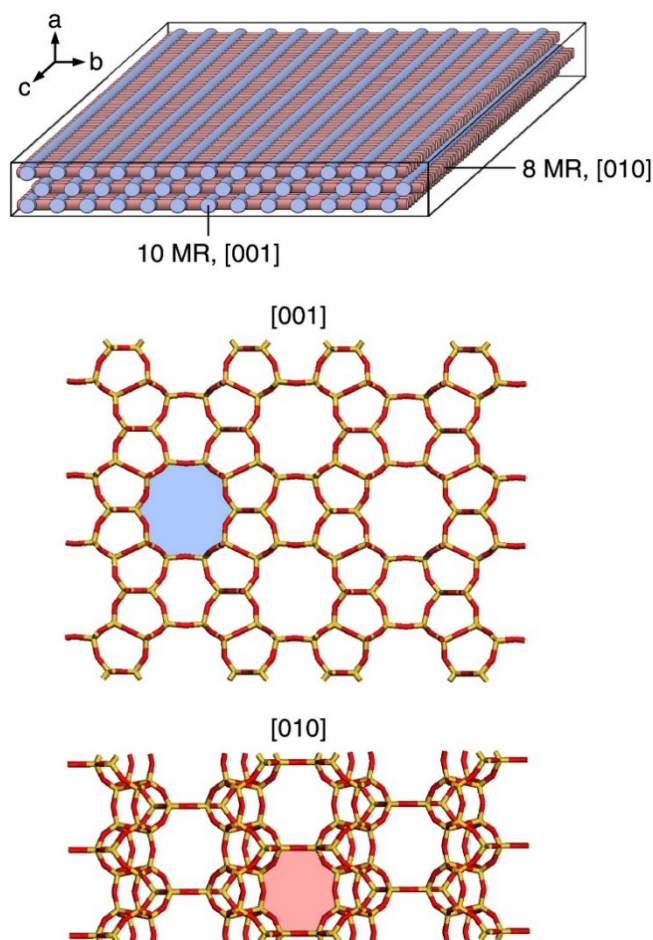
Diversos estudos mostram que, entre as zeólitas com diferentes estruturas e tamanhos de poros, a HZSM-5 é uma das mais utilizadas para a pirólise de plásticos em hidrocarbonetos. Saha e colaboradores (2008) concluíram que a proporção ideal de HZSM-5 na pirólise do PP é de aproximadamente 50%, o que resultou na redução da temperatura máxima de decomposição das amostras em 161 °C. Santos e colaboradores (2019) também observaram uma diminuição na temperatura de

degradação com o uso da HZSM-5 e de outras zeólitas. Em estudo recente, Meng e colaboradores (2024) relataram que temperaturas elevadas promovem a desativação do catalisador HZSM-5, em decorrência da formação de coque nos microporos.

2.3.1 Ferrierita

A ferrierita (FER) é uma zeólita de poros médios que possui um sistema bidimensional de poros interconectados, formado por canais de 10 membros (10-MR) na direção cristalográfica [001] e canais de 8 membros (8-MR) na direção [010] (Figura 2). Essa estrutura confere à FER um alto desempenho catalítico em diversas reações, como a isomerização esquelética de *n*-buteno (Hu et al., 2014), a desidratação de metanol para a formação de dimetil éter (DME) (Swies et al., 2022) e o craqueamento catalítico de olefinas (Xu et al., 2020). Devido à sua acidez moderada e ao sistema de poros bem definido, a ferrierita apresenta uma menor taxa de desativação por deposição de coque, o que resulta em maior estabilidade em comparação com outras zeólitas (Masudi; Muraza, 2018). No entanto, o reduzido tamanho de seus poros limita seu desempenho em determinadas aplicações (Brylewska et al., 2016).

Figura 2 - Estrutura da ferrierita, com destaque para a abertura dos canais de poros nas direções cristalográfica [001] e [010].



Fonte: Bonilla, Baudouin e Pérez-Ramírez, 2009.

Embora a ferrierita apresente vantagens em diversas aplicações, seu uso em estudos sobre a pirólise de resíduos plásticos ainda é restrito. Essa limitação deve-se, em grande parte, à sua estrutura de microporos pequenos e médios, que dificulta a difusão de compostos volumosos, como os polímeros. Um dos estudos disponíveis sobre essa aplicação foi conduzido por Celestino, Pedrosa e Sousa (2022), que investigaram o uso da ferrierita na pirólise catalítica de polietileno de alta densidade (PEAD), um plástico amplamente utilizado no mundo inteiro. Os resultados mostraram uma redução nas temperaturas de pirólise (até 77 °C) e na energia de ativação (até 128 kJ/mol) em comparação com a pirólise não catalítica. Uma forma de superar as limitações de poros pequenos da ferrierita é sintetizar sua forma contendo micro e mesoporos, também chamada de hierarquica. Os mesoporos permitem o acesso à macromoléculas como os plásticos.

2.3.2 Zeólitas hierárquicas (micro-mesoporosas)

A difusão limitada de reagentes volumosos ou produtos através dos microporos das zeólitas reduz sua atividade catalítica, o que motiva pesquisas voltadas à mitigação desse problema. Nesse contexto, foram desenvolvidas as zeólitas hierárquicas, materiais que mantêm a microporosidade característica das estruturas zeolíticas convencionais, mas que apresentam um nível adicional de porosidade (mesoporos ou macroporos). Esse sistema bimodal de poros contribui para o aumento da eficiência catalítica, minimizando as restrições difusionais inerentes às zeólitas exclusivamente microporosas (Hartmann; Machoke; Schwieger, 2016).

A síntese de zeólitas com distribuição hierárquica de tamanho de poros pode ser realizada por diferentes métodos, sendo a modificação pós-síntese por meio de tratamento alcalino (processo denominado dessilicação) uma abordagem amplamente utilizada devido à sua simplicidade e viabilidade econômica. A aplicação de tratamentos pós-síntese para ajustar as propriedades da zeólita apresenta vantagens em comparação com a modificação do próprio processo de síntese, uma vez que possibilita a otimização do desempenho do material sem a necessidade de reformulações complexas na sua produção. Assim, a capacidade de uma zeólita de ser modificada após sua síntese é um aspecto fundamental para sua aplicação em processos catalíticos (Chen et al., 2014).

A dessilicação consiste na exposição da zeólita a soluções alcalinas, geralmente contendo NaOH, promovendo a dissolução parcial de sua estrutura por meio da extração seletiva de silício. Como resultado desse processo, ocorre a formação de mesoporos, o que potencializa suas propriedades catalíticas (Sousa et al., 2018). Diversos estudos têm destacado a aplicação da ferrierita hierárquica na pirólise de polímeros. Nascimento e colaboradores (2024) pirolisaram amostras de polietileno e observaram uma redução de até 93 °C na temperatura de craqueamento, em comparação à pirólise realizada com ferrierita puramente microporosa. Verboekend e colaboradores (2010) utilizaram uma rota pós-síntese para preparar zeólitas ferrierita hierárquicas, constatando uma maior atividade catalítica na pirólise de polietileno de baixa densidade (PEBD). Além disso, nanopartículas de paládio foram depositadas sobre a zeólita, sendo que a ferrierita hierárquica apresentou maior dispersão metálica e maior uniformidade no tamanho das nanopartículas de Pd em comparação com a zeólita parental. Nos estudos de Bonilla, Baudouin e Pérez-

Ramírez (2009), a ferrierita hierarquizada também demonstrou redução na temperatura de 50% de conversão (T50) do PEBD, de aproximadamente 442 °C para 377 °C, além de diminuir a energia de ativação da pirólise nos estágios iniciais de 120 para 95 kJ/mol, evidenciando a maior acessibilidade aos sítios ácidos e a melhoria na eficiência do processo catalítico.

2.3.3 Impregnação de metais de transição

A mesoporosidade secundária das zeólitas hierárquicas possibilita a preparação de catalisadores com maior dispersão de fases ativas adicionais, como partículas metálicas, em comparação com as zeólitas microporosas, cujos canais estreitos podem ser facilmente obstruídos. Essa obstrução dificulta o acesso dos reagentes aos sítios ácidos internos e, conseqüentemente, leva à desativação do catalisador. O uso das zeólitas hierárquicas como suporte catalítico facilita a impregnação mais uniforme dos metais, minimizando a sinterização e a formação de grandes nanopartículas metálicas (Soltanian; Lee; Lam, 2020).

Metais de transição, como níquel, zinco e ferro, vêm sendo utilizados na pirólise de biomassas e óleos vegetais, modificando as rotas reacionais e aumentando a atividade catalítica e a desoxigenação do bio-óleo (Liang; Shan; Sun, 2021). O níquel impregnado em zeólitas, por exemplo, atua como catalisador de hidrogenação, promovendo a adição de hidrogênio a compostos insaturados, como alquenos e alcinos, o que é vantajoso em diversas reações químicas.

Uma acidez excessivamente alta pode causar o craqueamento intenso, reduzindo a fração líquida em favor da formação de produtos gasosos, efeito indesejável quando o objetivo é a produção de combustíveis líquidos (Akpanudoh; Gobin; Manos, 2005). A impregnação com níquel permite modular a acidez e a área de superfície do catalisador, fatores críticos que influenciam o curso da reação de pirólise (Jadhav; Gardi; Kadam, 2024). Essa modulação contribui para evitar a produção excessiva da fração gasosa e mitigar a desativação do catalisador, garantindo maior estabilidade e eficiência ao processo.

2.4 ESTUDOS CINÉTICOS

A pirólise pode ser eficientemente analisada por termogravimetria (TGA), que permite observar a perda de massa durante a decomposição e a influência da taxa de aquecimento nos eventos de degradação. Para entender a cinética desse processo, diversos modelos são utilizados para determinar os parâmetros cinéticos das reações. Entre eles, destacam-se as cinéticas livres de modelo (ou métodos isoconversionais) que, sem exigir um modelo reacional pré-definido, determinam a energia de ativação em diferentes graus de conversão, utilizando dados das curvas de TGA obtidas em diversas taxas de aquecimento. Métodos isoconversionais amplamente empregados incluem o Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e o Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Alam et al., 2020).

A análise cinética livre de modelo se baseia na equação 1, que descreve a taxa de conversão ou degradação térmica de uma reação em etapa única (Vyazovkin et al., 2011). Nessa equação, α representa o grau de conversão, t é o tempo de reação, T é a temperatura, $k(T)$ é a constante de velocidade e $f(\alpha)$ corresponde à função do mecanismo reacional.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq.1})$$

O grau de conversão, α , pode ser determinado pela equação 2, na qual m_0 é a massa inicial da amostra, m_i é a massa no instante considerado e m_∞ representa a massa final após a decomposição completa.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{Eq.2})$$

A função de reação $f(\alpha)$ é diretamente relacionada ao modelo cinético da pirólise e pode ser expressa pela equação 3, com n sendo a ordem de reação.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq.3})$$

A constante de velocidade pode ser expressa pela equação de Arrhenius (equação 4). Substituindo as equações 3 e 4 na equação 1, obtém-se a equação 5. Nela, A representa o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação (kJ.mol^{-1}), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Eq.4})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq.5})$$

Considerando que as reações ocorrem em condições não isotérmicas, em que a amostra é aquecida a uma taxa constante $\beta = \frac{dT}{dt}$, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{Eq.6})$$

Combinando as Equações 5 e 6, obtém-se a equação 7, que é a equação cinética geral:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq.7})$$

Nessa equação, β representa a taxa de aquecimento, expressa em °C.min⁻¹. A integração da Equação 7 resulta em:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{Eq.8})$$

Na Equação 8, $g(\alpha)$ representa o mecanismo reacional. O método de FWO emprega uma expansão em série utilizando a aproximação de Doyle para obter uma resolução para a integral acima (Nassar et al., 2013), resultando em:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq.9})$$

Ao plotar $\log \beta$ versus $1/T$ para cada valor de α , os valores de energia de ativação (E_a) podem ser determinados.

Por outro lado, o método KAS utiliza uma aproximação baseada no método de Coats-Redfern (Natarajan; Murugavel, 2016), resultando em:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq.10})$$

A energia de ativação (E_a) é então calculada a partir do gráfico de $\ln \frac{\beta}{T^2}$ versus $1/T$.

Diversos estudos experimentais aplicaram essas metodologias cinéticas na investigação da pirólise de polímeros na presença de zeólitas, demonstrando o efeito catalítico desses materiais na degradação termocatalítica dos polímeros. Silva e colaboradores (2020) estudaram a degradação termocatalítica do polietileno (PE) e do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) utilizando como catalisadores as zeólitas ferrierita, ZSM-5 e ZSM-22. Os autores determinaram os valores de energia de ativação do processo pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e constataram que a adição dos catalisadores reduziu substancialmente a faixa de temperatura da reação de degradação, além de diminuir a energia necessária para as reações de quebra (cracking).

De maneira semelhante, Celestino, Pedrosa e Sousa (2022) investigaram a degradação catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando a ferrierita, tanto em sua forma ácida quanto impregnada com diferentes teores de óxido de lantânio (La_2O_3). Os autores verificaram que o uso da ferrierita promoveu eficientemente a pirólise do PEAD, resultando na redução das temperaturas de degradação. Além disso, a impregnação com óxido de lantânio demonstrou-se eficaz na diminuição dos valores de energia de ativação, especialmente com a dopagem a 10%, que apresentou a menor energia de ativação entre as amostras avaliadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Pacheco Filho e colaboradores (2005), que estudaram a pirólise do polipropileno na presença das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5, observando igualmente reduções significativas nas temperaturas associadas à pirólise catalítica do polímero.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados a metodologia empregada para a coleta dos resíduos plásticos, os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados para a síntese e modificação dos catalisadores, as técnicas de caracterização aplicadas para análise dos catalisadores e do polipropileno, a descrição do sistema de pirólise empregado e os procedimentos adotados para o estudo cinético.

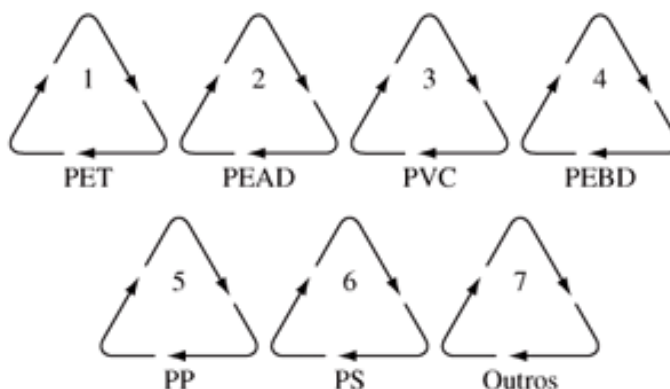
3.1 COLETA E IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS

As coletas de resíduos foram conduzidas na praia do Pina, em Recife, Pernambuco (Latitude: -8,0951° N; Longitude: -34,0060° W), em colaboração com o projeto EducaOcean, uma iniciativa de extensão vinculada ao Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Cada ação contou com a participação de um grupo diversificado de voluntários, composto por alunos e professores da UFPE. Utilizando o método de busca ativa, cada coleta teve duração aproximada de 90 minutos e foi realizada em áreas distintas, abrangendo superfícies de 4800 m² na primeira coleta, 3000 m² na segunda e 7500 m² na terceira. Durante as coletas, foram recolhidos diferentes tipos de resíduos, incluindo metais, vidro, papel e plásticos, os quais foram classificados no momento da triagem, utilizando sacos identificados para cada categoria de material. No entanto, para a presente investigação, o foco foi exclusivamente nos resíduos plásticos, que foram transportados para o laboratório para subsequente segregação e pesagem.

Após a remoção do excesso de areia por meio de lavagem e secagem, os plásticos coletados foram identificados e classificados de acordo com o tipo de resina polimérica, nas seguintes categorias: politereftalato de etileno (PET), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e outros. Em seguida, os resíduos foram pesados para fins de quantificação. A identificação dos polímeros foi realizada, sempre que possível, por meio da simbologia normativa estabelecida pela ABNT NBR 13230:2008, que visa facilitar a triagem dos resíduos plásticos, conforme apresentado na Figura 3. Quando o resíduo apresentava essa simbologia de forma visível, ela foi utilizada como critério de identificação; nos demais casos, a caracterização foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 400

FTIR/FT-NIR, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras (scans), abrangendo a faixa espectral do infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}).

Figura 3 – Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo norma ABNT NBR 13230/2008.



Fonte: ABNT NBR 13230/2008.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO

Os filmes de polipropileno foram selecionados para os estudos de pirólise em função de sua representatividade nos resíduos coletados e da limitada reciclagem local. Os filmes de PP foram fragmentados em partículas com granulometria inferior a 80 mesh por meio de um moinho de facas. Antes da moagem, as amostras foram submetidas à imersão em nitrogênio líquido por alguns minutos para reduzir sua tenacidade e aumentar sua fragilidade, facilitando a trituração. As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas em uma termobalança STA 449 F3 Júpiter (NETZSCH, Alemanha). Para cada análise, aproximadamente $10 \pm 0,5\text{ mg}$ de amostra foram acondicionados em cadinhos de alumina e submetidos a um programa de aquecimento linear, com taxa de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C , sob fluxo contínuo de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A análise imediata foi conduzida no mesmo equipamento, seguindo os procedimentos estabelecidos na norma ASTM E1131-20. Nesta etapa, aproximadamente $20 \pm 1\text{ mg}$ das amostras foram submetidas a um aquecimento gradual, desde a temperatura ambiente até 600 °C , com uma taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Após atingir 600 °C , a

atmosfera inerte foi substituída por uma atmosfera oxidante composta por ar sintético ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), permitindo a análise dos constituintes voláteis e resíduos fixos do material estudado.

3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese da zeólita Ferrierita (FER) foi realizada seguindo um procedimento adaptado do trabalho de Smith, Dewing e Dwyer (1989). Como precursores, foram utilizados: silicato de sódio (Quimesp, 29,6% SiO_2 e 9,2% Na_2O) como fonte de silício e sódio, sulfato de alumínio octadecahidratado (Merck, 99%) como fonte de alumínio, piridina (PIR, Sigma-Aldrich, 99%) como agente direcionador de estrutura e ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, 99%) para o ajuste do pH do meio reacional. Os reagentes foram combinados em proporções estequiométricas, formando um gel com a seguinte composição molar: 27,5 PIR : 13,5 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 45 SiO_2 : 11,5 H_2SO_4 : 1453,5 H_2O .

A preparação do gel seguiu as seguintes etapas para garantir a homogeneidade: Primeiramente, o sulfato de alumínio octadecahidratado foi dissolvido em 100 mL de água (solução A). Em seguida, o ácido sulfúrico foi diluído em 50 mL de água (solução B), sendo posteriormente misturado à solução A, formando a solução C. Separadamente, o silicato de sódio foi diluído em 50 mL de água (solução D), à qual foi adicionada a solução C, originando a solução E. Finalmente, a piridina foi diluída nos 50 mL restantes de água (solução F) e incorporada à solução E. Todas as etapas foram realizadas sob agitação mecânica a 200 rpm até a completa homogeneização.

O gel obtido foi transferido para um recipiente de Teflon e submetido à cristalização em um reator de aço inoxidável de 300 mL (modelo Parr 4560), sob aquecimento a 170°C e agitação a 300 rpm por 24 horas. Após a cristalização, o sólido foi separado do sobrenadante por filtração a vácuo e lavado com água destilada até que o pH do filtrado atingisse um valor próximo da neutralidade. O material foi então seco em estufa a 100°C por 12 horas. Para a eliminação do agente direcionador de estrutura (PIR), o sólido foi submetido a um tratamento térmico em um forno tipo mufla, sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). O aquecimento foi realizado a uma taxa de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até atingir 550°C , permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

Após a calcinação, a zeólita foi submetida a um processo de troca iônica para sua conversão à forma ácida. Utilizou-se uma solução de nitrato de amônio (Merck, 95%) com concentração de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na proporção de 1 g de zeólita para cada 25 mL de solução. Foram realizadas três trocas iônicas consecutivas, cada uma conduzida por 2 horas a 80°C sob agitação de 300 rpm. Após o procedimento, a amostra foi recuperada, lavada com água destilada, seca em estufa a 100°C por 12 horas e novamente calcinada nas mesmas condições descritas anteriormente. O material final foi denominado FER.

3.3.1 Tratamento pós-síntese – dessilicação

Parte do material obtido (FER) foi submetida a um processo de dessilicação para modificação estrutural, visando à criação de mesoporos na estrutura da FER, originalmente microporosa. Esse tratamento alcalino foi conduzido em um reator de aço inoxidável de 300 mL (modelo Parr 4560), utilizando uma solução de hidróxido de sódio com concentração de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantido a 80°C por 3 horas sob agitação de 500 rpm. A proporção utilizada foi de 1 g de zeólita para 30 mL de solução alcalina. Após o término do procedimento, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada até alcançar um pH próximo da neutralidade e, em seguida, seco em estufa a 100°C por 12 horas. Por fim, a amostra foi submetida à troca iônica e à calcinação, seguindo as mesmas condições previamente descritas para o material sintetizado. O material tratado foi denominado FER/deSi.

3.3.2 Impregnação de níquel

A deposição de níquel sobre o suporte zeolítico foi realizada pelo método de impregnação por via úmida, utilizando o precursor nitrato de níquel hexahidratado (Vetec, 97%), que foi completamente dissolvido em 20 mL de solução de etanol (Sigma-Aldrich, 99,5%). Em seguida, adicionou-se o suporte zeolítico (FER/deSi), com o objetivo de obter teores de 5%, 10% e 20% em massa de níquel impregnado. A solução foi aquecida a 60°C sob agitação magnética até a evaporação total do solvente. O sólido resultante foi seco em estufa a 100°C por 12 horas e, em seguida, calcinado em um forno tipo mufla, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir

550 °C, onde permaneceu por 3 horas. O material final recebeu a denominação de XNi/FER/deSi, com X representando os valores de 5, 10 ou 20, dependendo da quantidade de níquel impregnada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores, com o objetivo de avaliar suas propriedades estruturais, texturais e físico-químicas. As análises incluem difração de raios-X (DRX) para identificar a estrutura cristalina, adsorção-dessorção de nitrogênio para determinar a área superficial e a distribuição de poros. Além disso, técnicas como a redução à temperatura programada (TPR) e a análise de acidez, empregadas para investigar a força ácida, a redutibilidade e a interação dos metais com o suporte.

3.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu-K α . As medições foram realizadas nas faixas de 2 θ de 5° a 80°, com velocidade de varredura de 2°·min⁻¹ e passo de 0,02°. A cristalinidade relativa das amostras foi calculada com base na soma das áreas dos picos em 2 θ nos ângulos de 9,3°, 22,3°, 23,5°, 25,2° e 25,7° (Nascimento et al., 2024). A amostra sintetizada FER foi usada como referência, sendo atribuída a ela uma cristalinidade de 100%.

O tamanho dos cristalitos do óxido de níquel foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 11), na qual, D é o tamanho médio do cristalito (em nanômetros), K é o fator de forma de Scherrer, um fator adimensional que depende da forma e do tamanho dos cristalitos e foi considerado 0,9, λ é o comprimento de onda da radiação usada na difração de raios-X, β é a largura total do pico de difração na metade da altura máxima (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg do pico de difração.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.11})$$

3.4.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)

As concentrações de silício (Si), alumínio (Al) e níquel (Ni) nas zeólitas sintetizadas foram determinadas através de análises químicas dos materiais, utilizando um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia, modelo Shimadzu EDX – 7000/8000.

3.4.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As propriedades texturais foram determinadas a partir das medições de adsorção-dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foram realizadas com o equipamento Micromeritics ASAP 2020, em uma faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,01 a 0,99. As amostras passaram por um pré-tratamento de 12 horas sob vácuo de $2\text{ }\mu\text{mHg}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, para desgaseificação. A área de superfície total (A_{BET}) foi calculada pelo método BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938), enquanto as áreas de superfície externa (A_{Ext}) e microporosa (A_{Micro}) foram determinadas por meio do método t-plot (Lippens e De Boer, 1965). O volume total de poros (V_{Total}) foi obtido pelo método single-point (Lowell e Shields, 1984) em $P/P_0 = 0,974$. A distribuição dos tamanhos de poros foi avaliada pelo método BJH e o volume de mesoporos foi calculado subtraindo o volume microporoso (V_{Micro}) do volume total de poros (V_{Total}), conforme o trabalho de Verboekend e colaboradores (2011).

3.4.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

Os perfis de TPD-NH₃ foram obtidos utilizando um sistema multipropósito (SAMP3). Cerca de 50 mg da amostra foram tratadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob um fluxo de hélio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 40 minutos. Após o resfriamento até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a amostra foi exposta a uma corrente de amônia (mistura de 2,0% mol de NH₃/He) por 45 minutos para promover a adsorção química. Em seguida, as moléculas de NH₃ em adsorção física foram removidas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por meio de um fluxo contínuo de hélio durante 1 hora. A etapa de dessorção foi realizada de 100 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e detecção por condutividade térmica.

3.4.5 Redução à temperatura programada (H₂-TPR)

Os perfis de redução foram obtidos utilizando um sistema analítico multipropósito (SAMP3). Aproximadamente 50 mg do catalisador foram tratadas a 400 °C sob um fluxo de argônio de 30 mL·min⁻¹ por 40 minutos. Após o resfriamento até 100 °C, a amostra foi exposta a uma corrente de hidrogênio (mistura de 2,5% mol de H₂/Ar) de 30 mL·min⁻¹. A etapa de redução foi conduzida entre 100 e 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e detecção por condutividade térmica.

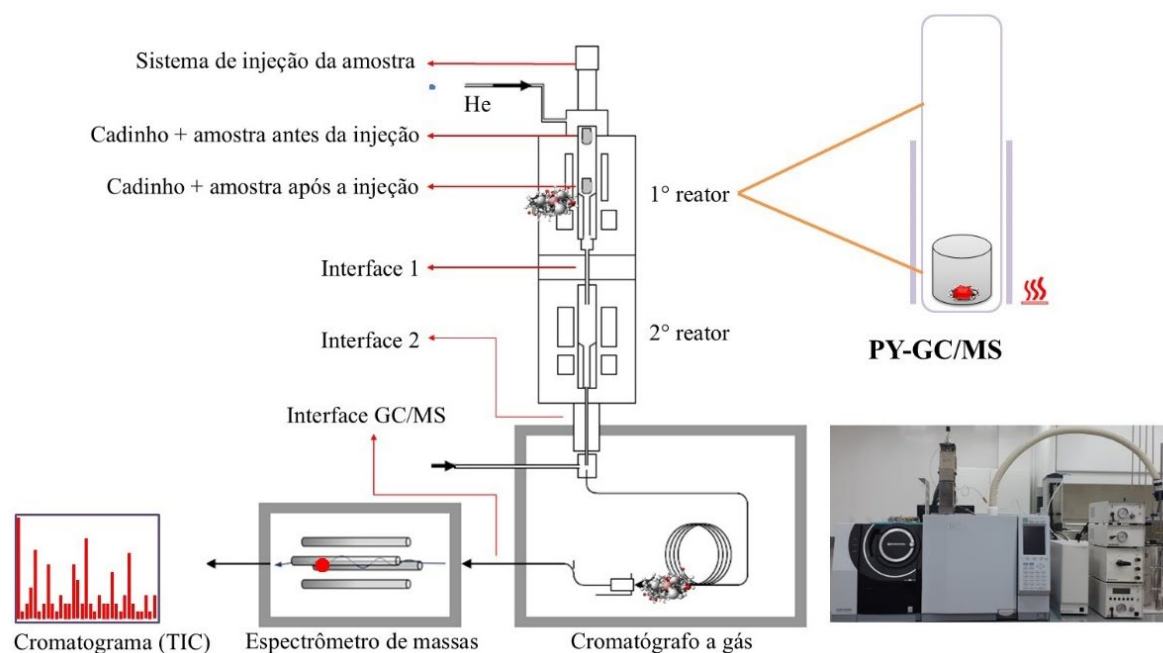
3.5 PIRÓLISE

A pirólise do polipropileno (PP) foi realizada utilizando um reator Frontier Tandem μ -reactor Rx-3050TR (Japão), conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu GC/MS QP2020 (Japão). O esquema da pirólise é apresentado na Figura 4. Aproximadamente 150 μ g de pó de PP foram pesados em uma balança microanalítica, misturados com catalisador na razão 1:1 e transferidos para um cadinho de aço inoxidável inertizado. Para evitar a perda de partículas sólidas durante a injeção, uma camada de lã de quartzo foi posicionada sobre a amostra. Adicionalmente, a pirólise apenas do PP foi realizada sob as mesmas condições experimentais para fins de comparação. Os ensaios foram conduzidos em duplicata, com a temperatura mantida em 500 °C e 18 segundos de permanência sob atmosfera inerte de hélio (84 mL·min⁻¹).

Os gases gerados durante a pirólise passaram por uma interface aquecida a 300 °C antes de serem injetados no cromatógrafo, com uma razão de split (divisão) de 50:1. A separação dos produtos ocorreu em uma coluna capilar SH-RTx-5 (60 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m), seguindo o seguinte programa de temperatura: 40 °C por 2 minutos; aumento para 200 °C a uma taxa de 5 °C·min⁻¹; e, em seguida, um aumento de 10 °C·min⁻¹ até atingir 280 °C, onde permaneceu por 50 minutos. As temperaturas da interface e da fonte de íons do espectrômetro de massas foram mantidas em 280 °C e 250 °C, respectivamente, com aquisição de dados no modo de varredura na faixa de 40–400 m/z. Os picos dos cromatogramas de íons totais (TICs) foram identificados usando as bibliotecas do National Institute of Standards and Technology (NIST-USA) e do F-search, que é um software desenvolvido pela *Frontier Laboratories* para auxiliar na identificação de polímeros e aditivos por meio de dados obtidos através de técnicas

como Análise de Gases Evoluídos (EGA) e Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (Py-GC/MS), com similaridade igual ou superior a 85%.

Figura 4 – Esquema da pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (Py-GC/MS).



Fonte: Libório, 2024.

3.6 ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético, as amostras de PP, PP + FER, PP + FER/deSi e PP + 10Ni/FER/deSi foram submetidas à termogravimetria em uma termobalança STA 449 F3 Júpiter (NETZSCH, Alemanha). Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e aquecimento desde a temperatura ambiente até 900°C , utilizando taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e $20^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A massa do polipropileno utilizada foi de 5 mg e a razão catalisador:polímero foi mantida em 1:1 em todas as amostras. Os dados cinéticos obtidos foram desenvolvidos através dos modelos cinéticos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), utilizando o software OriginPro 2016.

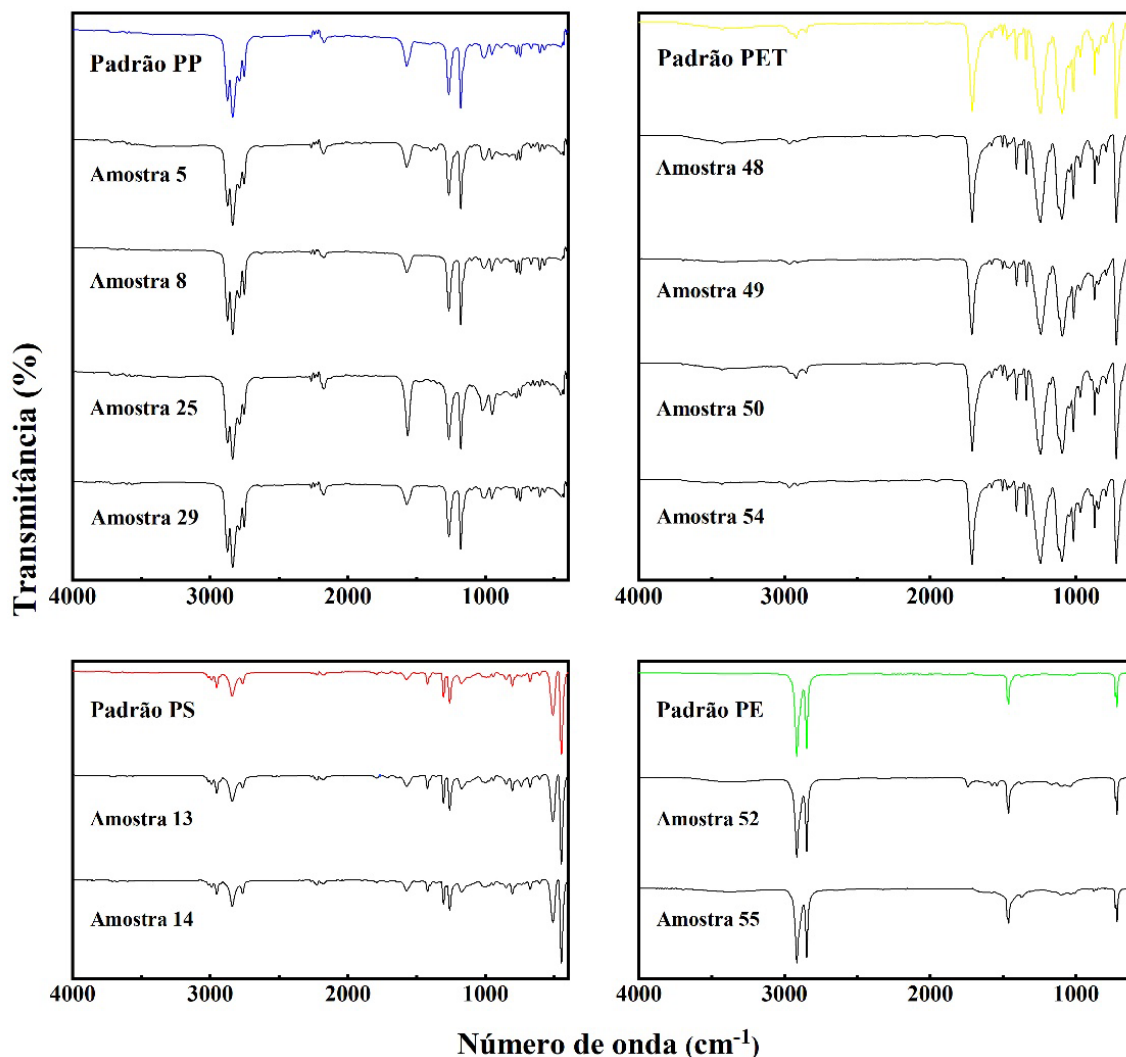
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, aborda-se a coleta e identificação dos resíduos plásticos e a caracterização do polipropileno analisado, ressaltando aspectos composicionais que podem impactar os produtos obtidos. Em seguida, são descritas as características dos catalisadores utilizados, destacando suas propriedades físico-químicas e estruturais e suas possíveis influências na pirólise. Por fim, os resultados das pirólises realizadas são discutidos em detalhe, com atenção às composições dos produtos obtidos e às interações entre os materiais e os catalisadores empregados. Também são apresentados e analisados os resultados do estudo cinético.

4.1 COLETA E IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PLÁSTICOS

Os resíduos plásticos coletados apresentaram ampla variedade de tamanhos e formatos, estando frequentemente recobertos por partículas de areia. Muitos exibiam sinais evidentes de degradação, como descoloração e fragmentação, atribuídos à exposição prolongada à radiação UV e a fatores ambientais, incluindo chuvas e ação das ondas. As amostras que não apresentavam identificação normativa — por consistirem em fragmentos de embalagens ou peças — foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), visando à determinação do tipo de polímero. Essa técnica também foi aplicada a algumas amostras previamente identificadas por simbologia normativa, com o intuito de validar a classificação realizada. A Figura 5 apresenta os espectros característicos dos polímeros PET, PE, PP e PS, bem como os espectros obtidos para algumas das amostras analisadas.

Figura 5 – Espectros de infravermelho do PET, PE, PP, PS e de algumas amostras identificadas.



Fonte: O autor (2025).

Os espectros obtidos por FTIR permitiram a identificação dos polímeros presentes nas amostras. Os espectros atribuídos ao PP apresentaram bandas características de estiramento C–H na região de 2950 a 2838 cm^{-1} , além de bandas de deformação dos grupos CH_2 e CH_3 entre 1455 e 1375 cm^{-1} , típicas de cadeias alifáticas. Para o PET, observou-se uma intensa absorção na faixa de 1715 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) dos grupos éster, juntamente com bandas entre 1240 e 1090 cm^{-1} , atribuídas às ligações C–O–C e ao anel aromático. O PS foi identificado por meio de bandas de estiramento C–H aromático em ~3025 cm^{-1} , além de bandas associadas ao anel benzênico nas regiões de 1600 a 700 cm^{-1} , com destaque para as deformações fora do plano do anel. Já o PE apresentou bandas

de estiramento C–H em 2915 e 2849 cm^{-1} , bem como bandas de deformação CH_2 próximas a 1472 e 720 cm^{-1} , compatíveis com sua estrutura linear saturada (Pietrelli et al., 2017). Os dados espectroscópicos confirmam a correta identificação dos materiais poliméricos.

A fração de resíduos identificada como PET era predominantemente composta por garrafas, enquanto a fração correspondente ao PE consistia principalmente em sacolas, embalagens e tampas de garrafa. Os resíduos classificados como PP incluíam canudos, embalagens, rótulos de garrafas, copos descartáveis e fragmentos rígidos provenientes de brinquedos. A porção de PVC era constituída majoritariamente por fragmentos de tubos, enquanto os resíduos de PS eram predominantemente compostos por itens de uso único, como talheres, copos e pratos descartáveis, os quais se apresentavam altamente fragmentados devido à elevada fragilidade desse material. Adicionalmente, outro item amplamente encontrado foi o poliestireno expandido (EPS), conhecido popularmente como "isopor", proveniente principalmente de copos e embalagens para refeição, comumente denominadas "marmitas".

A composição dos resíduos plásticos identificada neste estudo é consistente com aquela relatada em outras pesquisas da literatura, como as de Pietrelli e colaboradores (2017) e Asensio-Montesinos e colaboradores (2020), que também analisaram a presença e a tipologia de plásticos em praias. Esses estudos apontam uma recorrente predominância de resíduos descartáveis, incluindo garrafas PET, sacolas plásticas, embalagens de alimentos, tampas, talheres, copos, canudos e fragmentos de plásticos rígidos.

Athapaththu e colaboradores (2020) destacaram que atividades antropogênicas, como pesca, operações portuárias e turismo, são as principais fontes de poluição em ambientes costeiros. A composição dos resíduos plásticos coletados na praia estudada reflete os hábitos de consumo de seus frequentadores, indicando que a intensa atividade turística e recreativa na região é a principal responsável pela poluição. A Figura 6 apresenta parte dos resíduos plásticos recolhidos durante a terceira campanha de coleta na praia do Pina, em Recife, Pernambuco, evidenciando a diversidade de materiais encontrados.

Figura 6 – Resíduos plásticos coletados, após remoção do excesso de areia, organizados nas categorias: (a) polietileno; (b) polipropileno; (c) poliestireno; (d) politereftalato de etileno.



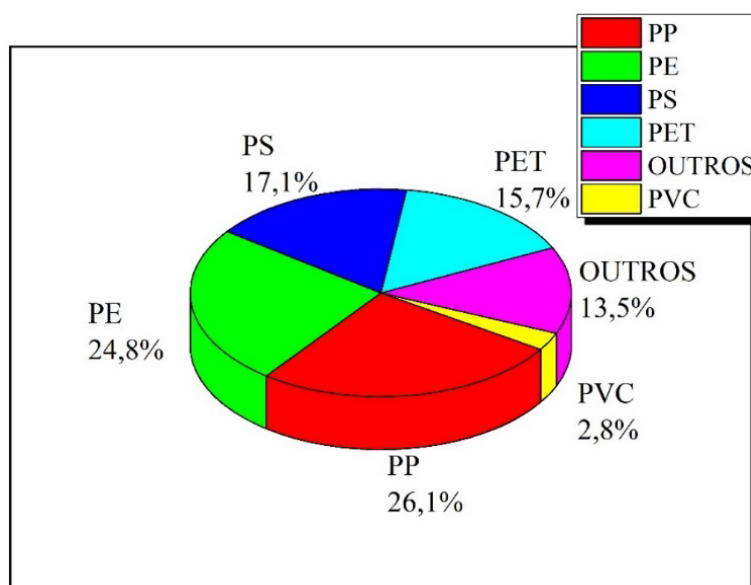
Fonte: O autor (2025).

Durante as três ações de coleta, foram recolhidos 6,9 kg de resíduos plásticos, que foram identificados e classificados de acordo com a resina polimérica que os compunha. As porcentagens mássicas de cada polímero são apresentadas na Figura 7. Assim como nos estudos de Pietrelli e colaboradores (2017) e Asensio-Montesinos e colaboradores (2020), o PP e o PE foram os polímeros predominantes, enquanto o PVC foi o menos representativo. No entanto, chama atenção a elevada proporção de PET (15,7%), valor significativamente superior aos encontrados nos trabalhos mencionados, onde as porcentagens foram 4% e 3%, respectivamente. Considerando que o PET é um dos polímeros mais reciclados mundialmente (Bharadwaj et al., 2024),

esse resultado pode refletir padrões distintos de descarte e reciclagem na região estudada, além de reforçar a necessidade de estratégias eficazes para a gestão desse material no ambiente costeiro.

Os resultados deste estudo também revelaram uma quantidade expressivamente maior de PS (17,1%) em comparação com as pesquisas de Pietrelli e colaboradores (2017) (3,6%) e Asensio-Montesinos e colaboradores (2020) (9%), realizadas em praias da Itália e da Espanha. Esses países, pertencentes à União Europeia, adotam regulamentações mais restritivas quanto ao uso de plásticos descartáveis, o que pode justificar a menor presença desse polímero nos resíduos analisados por esses autores. No presente estudo, contudo, o PS destacou-se como um dos polímeros mais frequentes, reflexo de sua ampla utilização em itens de uso único, como copos, talheres e pratos. Essa disparidade evidencia o impacto da falta de regulamentações mais rigorosas no Brasil e ressalta a urgência de políticas públicas mais eficazes para reduzir a poluição plástica em ambientes costeiros.

Figura 7 – Composição mássica percentual dos resíduos poliméricos coletados, por tipo de polímero.



Fonte: O autor (2025).

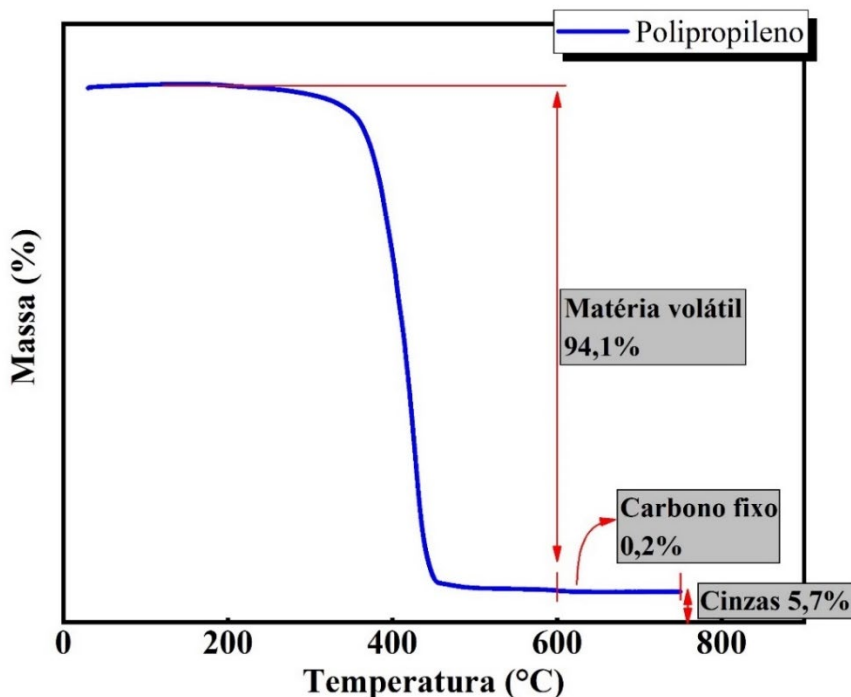
Com base nos resultados obtidos, o polipropileno (PP) foi o polímero mais abundantemente encontrado entre os resíduos plásticos coletados, representando

26,1% do total. Essa expressiva representatividade está relacionada ao seu amplo emprego na fabricação de diversos itens descartáveis, como canudos, embalagens e copos. Assim, o polipropileno foi o resíduo plástico selecionado para os estudos de pirólise, com enfoque específico nos filmes de embalagens pós-consumo, devido à sua elevada representatividade entre os resíduos coletados e à baixa demanda por esse material nas indústrias locais de reciclagem.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO

A caracterização da amostra selecionada de polipropileno (PP) desempenha um papel fundamental na avaliação de seu potencial energético e aplicabilidade na pirólise. A curva termogravimétrica apresentada na Figura 8 exibe os resultados da análise imediata realizada. Os dados indicam que o PP possui um alto teor de matéria volátil (94,1%), uma característica típica dos plásticos, além de baixos teores de cinzas (5,7%) e carbono fixo (0,2%). Esses valores não seriam esperados caso o polímero fosse puro, composto exclusivamente por carbono e hidrogênio. No entanto, como o PP analisado é oriundo de embalagens pós-consumo, é provável que a presença de aditivos incorporados durante a fabricação, visando melhorar a processabilidade, tenha influenciado esses resultados. Além disso, mesmo após a lavagem dos resíduos, pequenas quantidades de areia podem ter permanecido, contribuindo para o teor de cinzas observado. Os dados obtidos sugerem que o PP apresenta um excelente potencial como combustível, devido à sua elevada fração de matéria volátil. Resultados semelhantes foram reportados por Poomsawat e Poomsawat (2023), que investigaram o PP proveniente de máscaras cirúrgicas em sua pesquisa.

Figura 8 – Curva termogravimétrica (TG) do polipropileno (PP) mostrando a perda de massa em função da temperatura e os resultados da análise imediata (Matéria Volátil, Carbono Fixo e Cinzas).



Fonte: O autor (2025).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

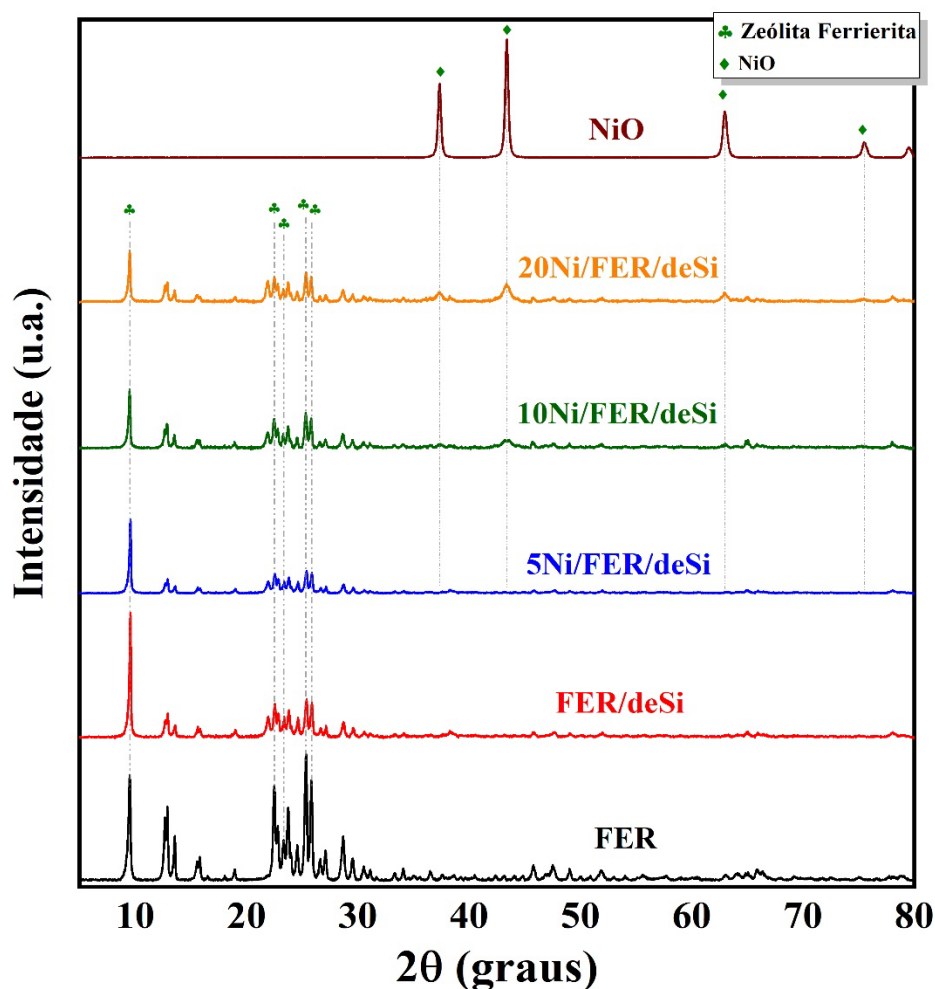
Nesta seção, apresentam-se os resultados das análises destinadas à determinação das propriedades físico-químicas e texturais das zeólitas, incluindo composição química, estrutura cristalina, tamanho e distribuição de poros, área superficial, redutibilidade e acidez. Os parâmetros analisados são discutidos com ênfase em sua relevância para o desempenho no craqueamento termo-catalítico do polipropileno.

4.3.1 Difratometria de raios-X e espectroscopia de raios-X por dispersão de Energia

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de zeólita ferrierita sintetizada (FER), ferrierita dessilicada (FER/deSi) e ferrieritas dessilicadas e impregnadas com níquel (XNi/FER/deSi). A amostra FER exibiu o padrão característico de difração de raios-X da zeólita ferrierita, apresentando todos os picos típicos dessa estrutura, conforme o banco de dados JCPDS PDF nº 44-0104

(Nascimento et al., 2024). As amostras modificadas (FER/deSi e XNi/FER/deSi) mantiveram o perfil de difração característico da ferrierita. No entanto, apresentaram redução na intensidade dos picos característicos, indicando uma diminuição da cristalinidade, atribuída a defeitos estruturais gerados pela remoção de átomos de silício durante o processo de dessilicação (Ahmed et al., 2017). Em nenhum dos catalisadores foram observadas evidências de contaminação por fases impuras.

Figura 9 – Difratomogramas de raios-X (DRX) dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, com destaque para os principais picos característicos da zeólita ferrierita utilizados no cálculo da cristalinidade relativa.



Fonte: O autor (2025).

A calcinação do precursor nitrato de níquel (II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ resultou na formação da fase cúbica de óxido de níquel, conhecida como bunsenita (JCPDS PDF nº 47-1049) (Ni et al., 2014). Observou-se um aumento na intensidade dos picos

característicos de NiO ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ$ e 75°) com o incremento no teor de níquel nas zeólitas impregnadas, evidenciando a incorporação progressiva do metal e a formação da fase ativa nas amostras modificadas.

A Tabela 1 apresenta a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), o teor de níquel impregnado, a cristalinidade relativa e o tamanho médio dos cristalitos de óxido de níquel nos catalisadores analisados. A zeólita FER exibiu uma razão SAR próxima ao valor teórico projetado na formulação do gel (45), o que indica alta eficiência na conversão dos reagentes precursores durante a síntese. Esse catalisador também apresentou elevada cristalinidade, sendo utilizado como referência para o cálculo da cristalinidade relativa dos demais materiais.

Os catalisadores submetidos ao tratamento alcalino mostraram redução na razão SAR de 40 para 16, atribuída à extração de silício estrutural pelo tratamento alcalino, acompanhada por uma diminuição na cristalinidade relativa, que foi de 57% na FER/deSi, 43% na 5Ni/FER/deSi, 43% na 10Ni/FER/deSi e 34% na 20Ni/FER/deSi. Os catalisadores impregnados com níquel apresentaram teores próximos aos valores teóricos estabelecidos, além de uma relação direta entre o teor de metal impregnado e o tamanho dos cristalitos de óxido de níquel. Observou-se que, quanto maior o teor de níquel, maior o grau de aglomeração das partículas, resultando em cristalitos de maior tamanho.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores: Razão SAR, Teor de níquel, cristalinidade e tamanho dos cristalitos de NiO.

Amostra	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)	Ni Impregnado (%)	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho médio do cristalito de NiO (nm)
FER	40,0	0,0	100,0	-
FER/deSi	16,0	0,0	57,0	-
5Ni/FER/deSi	16,0	4,4	43,0	10,0
10Ni/FER/deSi	16,0	10,0	43,0	13,0
20Ni/FER/deSi	16,0	23,1	34,0	20,0

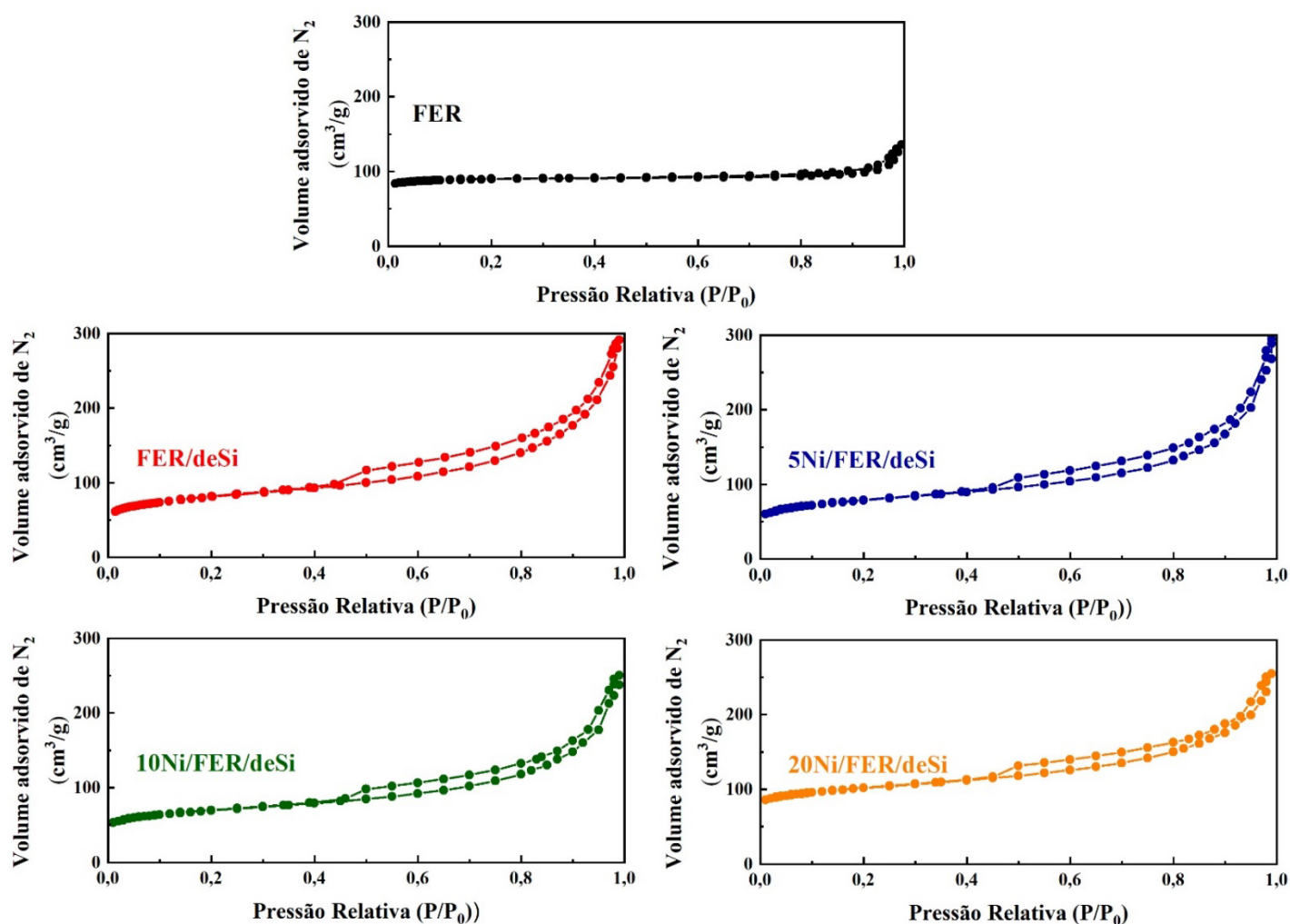
Fonte: O autor (2025).

4.3.2 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores analisados são apresentadas na Figura 10. A zeólita FER sintetizada exibiu uma isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos, evidenciada por uma adsorção acentuada em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) e uma adsorção modesta nas faixas de pressão relativa média e alta ($P/P_0 > 0,1$). Um laço de histerese foi observado, atribuído à condensação capilar de nitrogênio em espaços interpartículas, o que não representa uma medida real da porosidade intrínseca do material (Swieś et al., 2020).

O catalisador FER/deSi e seus derivados impregnados apresentaram uma combinação de características típicas das isotermas dos tipos I e IV, com elevada adsorção de nitrogênio tanto em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) quanto em pressões intermediárias ($0,1 < P/P_0 < 0,4$). Todas essas amostras apresentaram laços de histerese do tipo H4, que se fecham em $P/P_0 \approx 0,42$, característica de materiais com estrutura mesoporosa. Esse tipo de comportamento está associado à presença simultânea de microporos e mesoporos estreitos, sendo consistente com a modificação estrutural esperada após o processo de dessilicação (Liu et al., 2022).

Figura 10 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2) a $-196^\circ C$ dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.

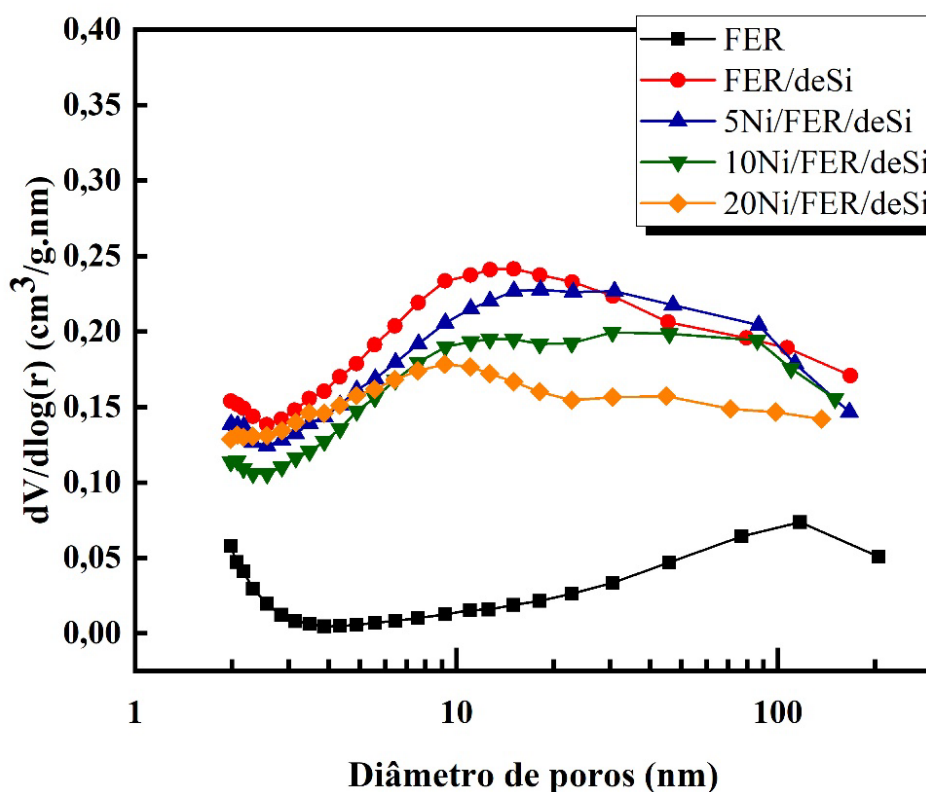


Fonte: O autor (2025).

As distribuições de tamanho de poros dos catalisadores, obtidas pelo método BJH e apresentadas na Figura 11, revelam que a amostra FER, embora predominantemente microporosa (diâmetro de poros < 2 nm), exibiu uma “pseudo” distribuição nas faixas de mesoporos (2–50 nm) e de macroporos (> 50 nm), possivelmente devido à adsorção entre partículas (Lee et al., 2013), e não à presença real dessas estruturas porosas, o que está em conformidade com as isotermas de adsorção-dessorção da mesma amostra. Em contraste, a amostra FER/deSi e suas variantes impregnadas apresentaram um aumento significativo na fração de mesoporos; no entanto, esses mesoporos possuem natureza desordenada, diferindo de outras estruturas zeolíticas em que os mesoporos gerados por tratamentos pós-

síntese normalmente se concentram em um intervalo bem definido, entre 3 e 10 nm (Khitev et al., 2012).

Figura 11 – Perfis de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, obtidos pelo método BJH a partir dos dados de dessorção de nitrogênio.



Fonte: O autor (2025).

As propriedades texturais das zeólitas do tipo ferrierita, determinadas por meio da análise de adsorção-dessorção de N_2 , estão apresentadas na Tabela 2. A amostra inicial (FER) apresentou área de microporos (A_{micro}) de $314 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e área superficial total determinada pelo método BET (A_{BET}) de $343 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Embora o método BET não seja o mais adequado para a caracterização de microporos, por não considerar adequadamente os mecanismos de adsorção em poros extremamente pequenos ($< 2 \text{ nm}$), ele continua sendo amplamente utilizado para a estimativa da área superficial específica de sólidos. Os valores obtidos para a amostra FER estão em concordância com os dados reportados na literatura (Swies et al., 2022).

Após o tratamento pós-síntese por dessilicação alcalina (FER/deSi), observou-se uma reestruturação textural do material. A área superficial externa (A_{ext}) aumentou de 29 para $158 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e o volume total de poros (V_{total}) passou de 0,17 para $0,38 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Em contrapartida, houve uma redução da área de microporos (A_{micro}), de 314 para $136 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e do volume de microporos (V_{micro}), de 0,13 para $0,06 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Esses resultados indicam uma diminuição na fração microporosa e um aumento significativo na mesoporosidade, evidenciado pelo crescimento do volume de mesoporos (V_{meso}), de 0,04 para $0,32 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Esse comportamento é característico de materiais com sistema bimodal de poros, contendo simultaneamente micro e mesoporos (Verboekend et al., 2010).

Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi, determinadas a partir dos dados de adsorção-dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (pelos métodos BET, t-plot e single-point).

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
FER	343	29	314	0,17	0,13	0,04
FER/deSi	294	158	136	0,38	0,06	0,32
5Ni/FER/deSi	287	143	143	0,37	0,06	0,31
10Ni/FER/deSi	253	130	123	0,33	0,05	0,28
20Ni/FER/deSi	222	131	91	0,28	0,04	0,24

Fonte: O autor (2025).

A impregnação da amostra dessilificada com níquel resultou em alterações nas propriedades texturais com o aumento da carga metálica. Observou-se uma tendência de redução nas áreas superficiais externa e microporosa, bem como nos volumes micro e mesoporoso, à medida que a quantidade de Ni aumentou. Essa diminuição está associada à obstrução parcial dos poros pelos cristalitos de NiO. De acordo com os resultados de DRX, o aumento da carga de níquel levou ao crescimento do tamanho dos cristalitos, o que intensifica a obstrução ou oclusão dos poros e, consequentemente, a redução das áreas e dos volumes porosos (Krachumram et al., 2022).

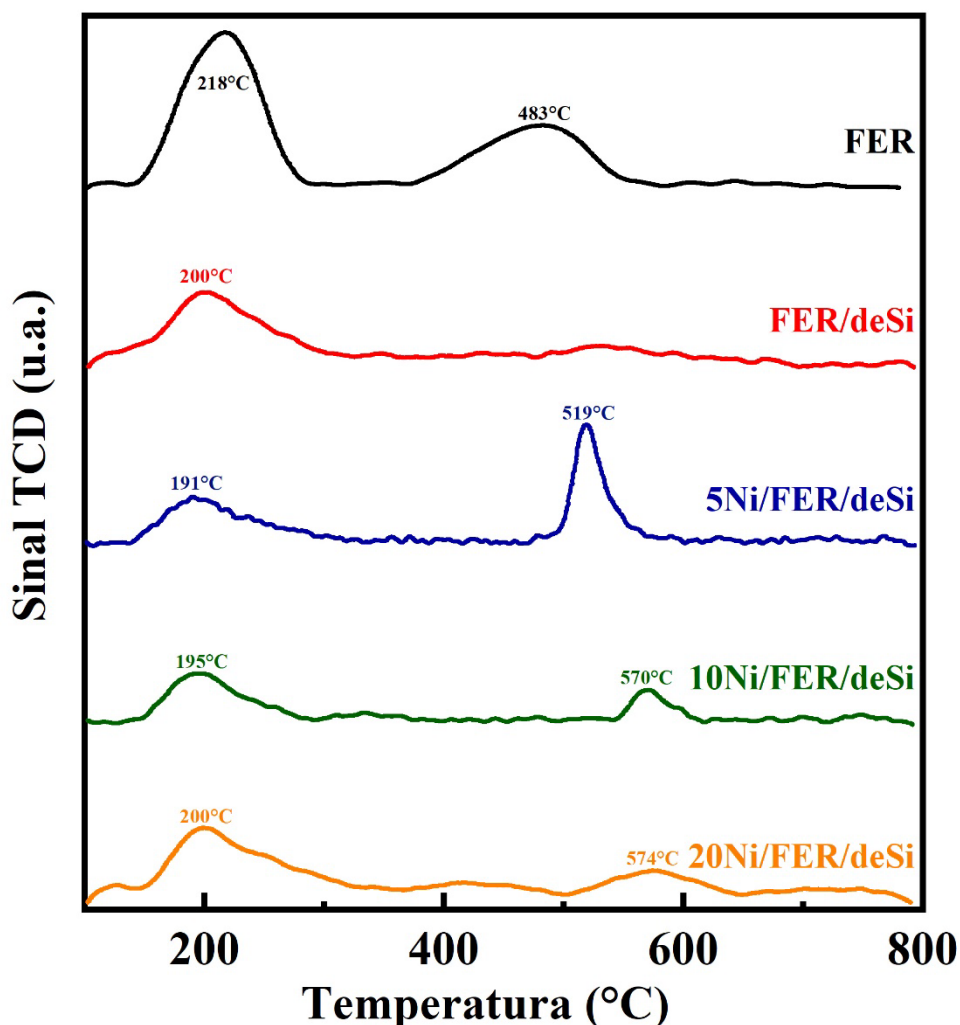
4.3.3 Dessorção de amônia à temperatura programada

As curvas de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) dos catalisadores, apresentadas na Figura 12, exibem perfis similares, com dois principais eventos de dessorção. O primeiro, observado na faixa de 100 a 300 °C, está associado à dessorção de NH₃ fracamente adsorvida em sítios ácidos fracos e grupos silanol (Si-OH) da superfície da zeólita (Hoang et al., 2010). O segundo evento, entre 380 e 650 °C, corresponde à dessorção de amônia fortemente adsorvida em sítios ácidos fortes do tipo Brønsted, como Al-OH e Al-OH-Si, presentes na estrutura cristalina da zeólita (Weng et al., 2015).

A dessilicação e a posterior impregnação com níquel influenciaram significativamente as propriedades ácido-base dos materiais, modificando tanto a força quanto a densidade dos sítios ácidos, como evidenciado pelo deslocamento e alteração da intensidade dos picos de dessorção. A amostra FER/deSi, que apresenta uma relação Si/Al (SAR) reduzida, exibiu menor intensidade de dessorção em comparação à zeólita FER, sugerindo uma diminuição da densidade de sítios ácidos. Essa redução pode estar associada à lixiviação excessiva de silício durante o tratamento alcalino, o que pode ter promovido a formação de sílica amorfa e/ou a extração parcial de alumínio estrutural, fenômenos capazes de reduzir a acidez e bloquear parcialmente os microporos (Bonilla, Baudouin e Pérez-Ramírez, 2009).

Entre as amostras impregnadas com níquel, a 5Ni/FER/deSi se destacou por apresentar um sinal mais intenso na faixa de acidez forte, em comparação com as amostras contendo maiores teores de níquel. Esse comportamento indica que a impregnação com uma quantidade moderada de Ni pode ter favorecido a geração ou preservação de sítios ácidos fortes, possivelmente em decorrência de uma melhor dispersão do NiO e menor bloqueio dos poros. Em contrapartida, nas amostras com maior carga metálica (10Ni/FER/deSi e 20Ni/FER/deSi), a formação de cristalitos maiores de NiO tende a causar obstrução mais significativa dos poros, dificultando o acesso da amônia aos sítios internos e resultando em sinais de dessorção menos intensos. Esses dados reforçam a existência de um equilíbrio crítico entre o teor de níquel, a dispersão do óxido metálico e a manutenção da acidez do material.

Figura 12 – Perfis de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) dos catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.



Fonte: O autor (2025).

Após a deposição de níquel (Ni), a redução na densidade dos sítios ácidos fracos pode ser explicada pela substituição de alguns prótons H⁺ (Si–OH–Al) por íons Ni²⁺ durante o processo de impregnação, ou pelo bloqueio parcial dos poros do catalisador devido à presença de NiO (Hernando et al., 2017).

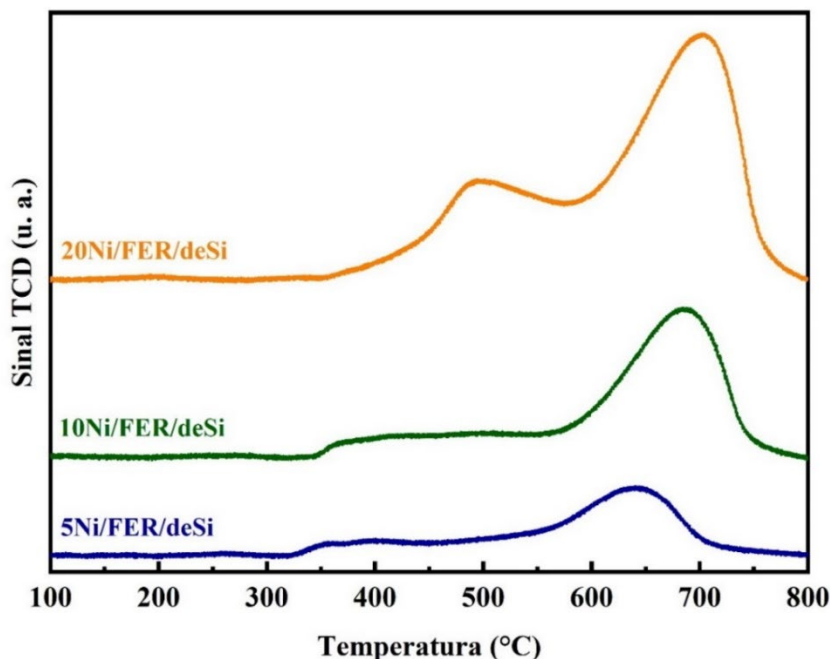
4.3.4 Redução à temperatura programada

Os perfis de redução por H₂ dos catalisadores XNi/FER/deSi, apresentados na Figura 13, revelam diferenças entre as amostras, atribuídas às interações entre as

espécies de NiO e a estrutura da zeólita, bem como ao aumento progressivo do teor de níquel. Em todas as amostras, observam-se dois eventos de redução principais, característicos da redução sequencial de espécies de NiO com diferentes níveis de interação com o suporte. O primeiro evento, mais evidente na amostra 20Ni/FER/deSi e centrado próximo a 500 °C, é geralmente atribuído à redução de partículas de NiO com fraca interação com a zeólita, frequentemente localizadas na superfície externa ou em regiões menos confinadas. A presença desse pico mais definido e intenso nessa amostra sugere uma maior quantidade de NiO livre, o que pode ser corroborado por resultados de DRX que indicam a presença de fases cristalinas de NiO menos dispersas. Esse comportamento está de acordo com a maior carga metálica da amostra, que favorece a formação de aglomerados maiores e com menos interação com o suporte zeolítico.

O segundo evento de redução, situado entre 600 e 750 °C, refere-se à redução de espécies de NiO mais intimamente dispersas ou confinadas na rede zeolítica, que interagem fortemente com os sítios da ferrierita. Esse evento está presente em todas as amostras, mas seu deslocamento para temperaturas mais elevadas com o aumento do teor de níquel pode ser explicado por limitações difusionais e menor acessibilidade: quanto maior a quantidade de NiO, maior a sobreposição de partículas e a barreira à difusão do hidrogênio até os sítios ativos internos, exigindo temperaturas mais altas para a completa redução (Wang et al., 2018). Além disso, a intensidade global do sinal TPR aumenta com o teor de níquel, refletindo a maior quantidade de óxido de níquel presente nas amostras, o que também contribui para a necessidade de temperaturas mais elevadas e justifica os sinais mais intensos observados nas amostras com maior carga metálica.

Figura 13 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR-H₂) dos catalisadores impregnados com níquel (5Ni/FER/deSi, 10Ni/FER/deSi e 20Ni/FER/deSi).



Fonte: O autor (2025).

4.4 PIRÓLISE

Nesta seção, são apresentados os resultados da pirólise não catalítica do polipropileno e das pirólises termocatalíticas conduzidas com os catalisadores FER (ferrierita), FER/deSi (ferrierita dessilicada) e XNi/FER/deSi (ferrierita dessilicada impregnada com 5%, 10% e 20% de níquel).

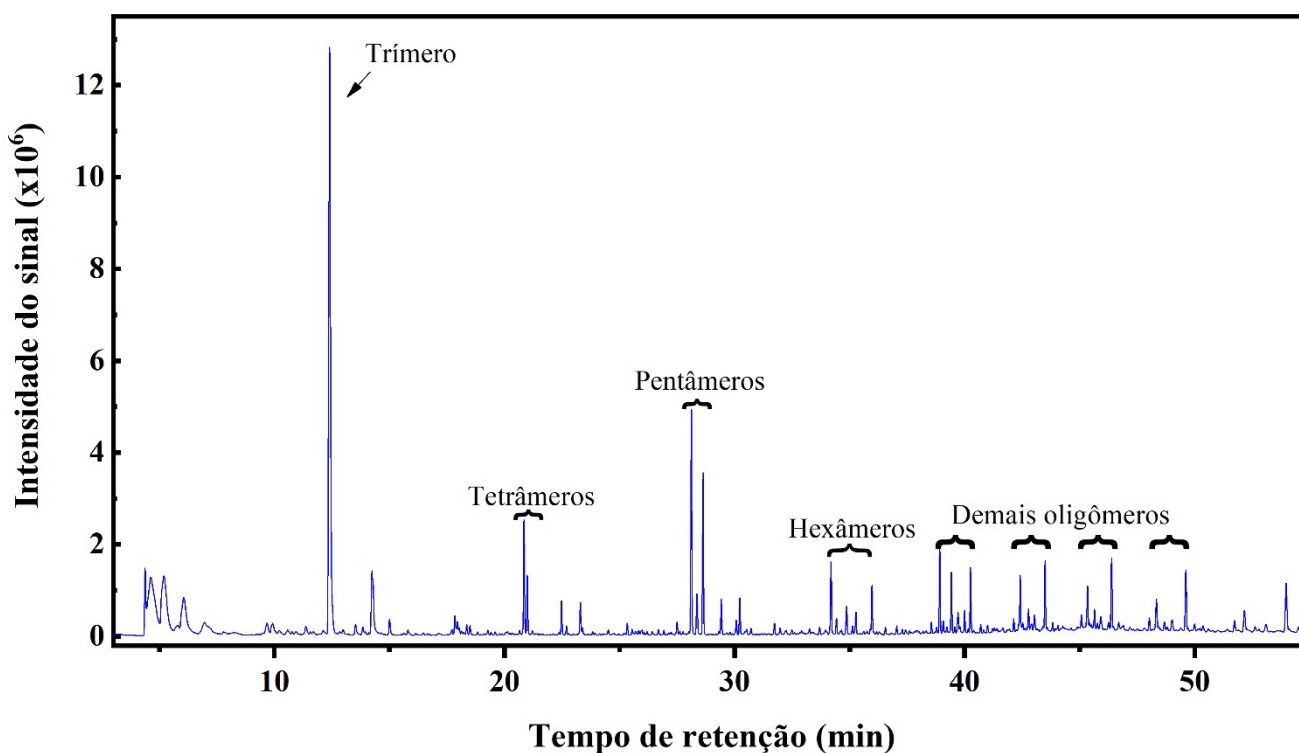
4.4.1 Pirólise não catalítica

A pirólise não catalítica do PP resultou predominantemente na formação de compostos insaturados e altamente ramificados, comportamento diretamente relacionado à sua estrutura molecular. Observou-se a formação majoritária de hidrocarbonetos, que representaram cerca de 91% dos produtos gerados, valor compatível com os dados reportados por Ojha e Vinu (2015) e Lee e colaboradores (2021). O restante correspondeu a compostos não identificados (7,1%) e dióxido de carbono (1,9%).

A Figura 14 apresenta o pirograma (cromatograma de íons totais dos produtos da pirólise) do PP, no qual são observados agrupamentos distintos de picos,

correspondentes aos diferentes oligômeros de propeno formados durante o processo. Um comportamento semelhante foi observado por Luda e Dall'Anese (2014), que também analisaram os produtos da pirólise do polipropileno por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Py-GC/MS). No pirograma (Figura 14), o trímero aparece como um pico único, com tempo de retenção de aproximadamente 12,4 minutos; os tetrâmeros aparecem como um duplete entre 20,5 e 21,5 minutos; os pentâmeros, como um triplete entre 28 e 29 minutos; enquanto os oligômeros de maior massa molecular se manifestam como múltiplos picos em tempos de retenção mais elevados.

Figura 14 – Cromatograma de íons totais (TIC) dos produtos da pirólise de polipropileno (PP) a 500 °C.



Fonte: O autor (2025).

A lista de compostos identificados neste estudo para a pirólise não catalítica do PP apresenta grande similaridade com a descrita por Tsuge, Ohtani e Watanabe (2011) no *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, uma obra de referência que reúne pirogramas, espectros de massas e dados de análise térmica de diversos polímeros sintéticos obtidos por Py-GC/MS. Essa correspondência reforça a

confiabilidade dos dados obtidos. A Tabela 3 apresenta os 14 principais compostos gerados, listados em ordem decrescente de porcentagem de área, os quais representam aproximadamente 70% da área total dos picos do pirograma. A relação completa dos compostos identificados está disponível no Apêndice A deste trabalho.

O craqueamento térmico do PP levou, principalmente, à formação de propeno (8,6%) e de alcenos ramificados, com destaque para o 2-metil-1-penteno (3,49%), o 2,4-dimetil-1-hepteno (24,68%), o 2,4,6-trimetil-1-noneno (3,99%, considerando os isômeros formados) e o 2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (10,16%, considerando os isômeros formados). Esses compostos correspondem, respectivamente, ao dímero, trímero, tetrâmero e pentâmero do propeno.

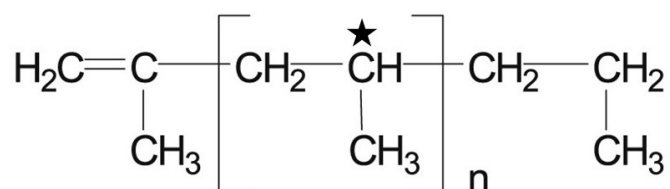
Tabela 3 – Principais produtos obtidos a partir da pirólise não catalítica do polipropileno a 500 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)
12,375	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	24,68
4,543	Propeno	42	3	8,60
5,088	Pentano	72	5	6,66
28,130	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (isotático)	210	15	5,23
28,636	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (sindiotático)	210	15	3,77
5,968	2-metil-1-penteno	84	6	3,49
20,853	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	2,65
14,218	2,4,6-trimetil-1-hepteno	140	10	2,45
38,922	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno (isotático)	294	21	1,83
34,199	2,4,6,8,10-pentametil-1-trideceno (sindiotático)	252	18	1,78
46,391	2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonametil-1,18-nonadecadieno	390	28	1,69
49,621	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-decametil-1,20-heneicosadieno	432	31	1,66
53,980	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22-undecametil-1,22-tricosadieno	474	34	1,61
43,501	2,4,6,8,10,12,14,16-octametil-1,16-heptadecadieno	348	25	1,54

Fonte: O autor (2025)

A Figura 15 mostra a estrutura dos 1-alcenos (oligômeros do propeno) que compõem cada agrupamento identificado no pirograma. A unidade estrutural destacada entre colchetes é repetida n vezes, variando conforme o oligômero correspondente: quando $n = 1$, tem-se o trímero; para $n = 2$, os tetrâmeros; para $n = 3$, os pentâmeros, e assim sucessivamente. O carbono marcado com uma estrela indica um centro assimétrico, cuja presença possibilita a formação de múltiplos estereoisômeros para um mesmo oligômero (Luda; Dall'Anese, 2014), o que explica a ocorrência de múltiplos picos no pirograma dentro de cada agrupamento.

Figura 15 – Estrutura dos estereoisômeros formados, destacando o carbono assimétrico.

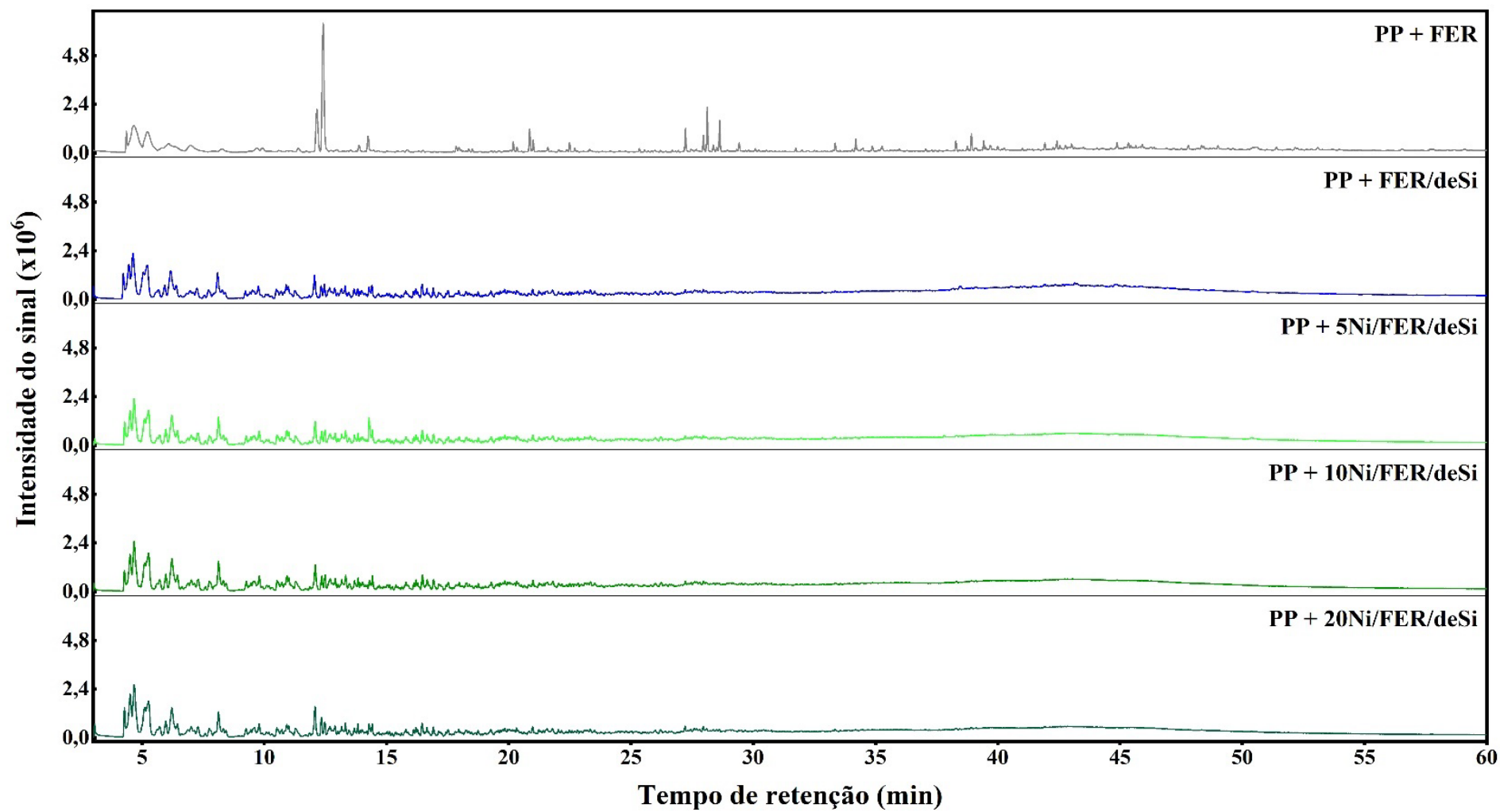


Fonte: O autor (2025).

O mecanismo de degradação térmica do PP, ilustrado na Figura 16, tem início com a cisão aleatória das ligações C–C da cadeia principal, formando radicais primários e secundários com diferentes graus de polimerização. Segundo Luda e Dall'Anese (2014), os 1-alcenos se originam da transferência intramolecular de hidrogênio em radicais secundários, seguida por cisão β na ramificação lateral, promovendo a fragmentação progressiva da cadeia.

A continuidade dessas reações, envolvendo novas cisões e transferências de hidrogênio, gera uma diversidade de produtos, como oligômeros e alcanos saturados. A formação de alcanos pode ocorrer tanto pela estabilização de radicais primários quanto por cisões específicas em radicais secundários. Dessa forma, a interação entre os diferentes tipos de radicais, a estrutura do PP e as condições de reação resulta em uma mistura complexa de compostos, com destaque para os alcanos e alcenos formados durante a pirólise.

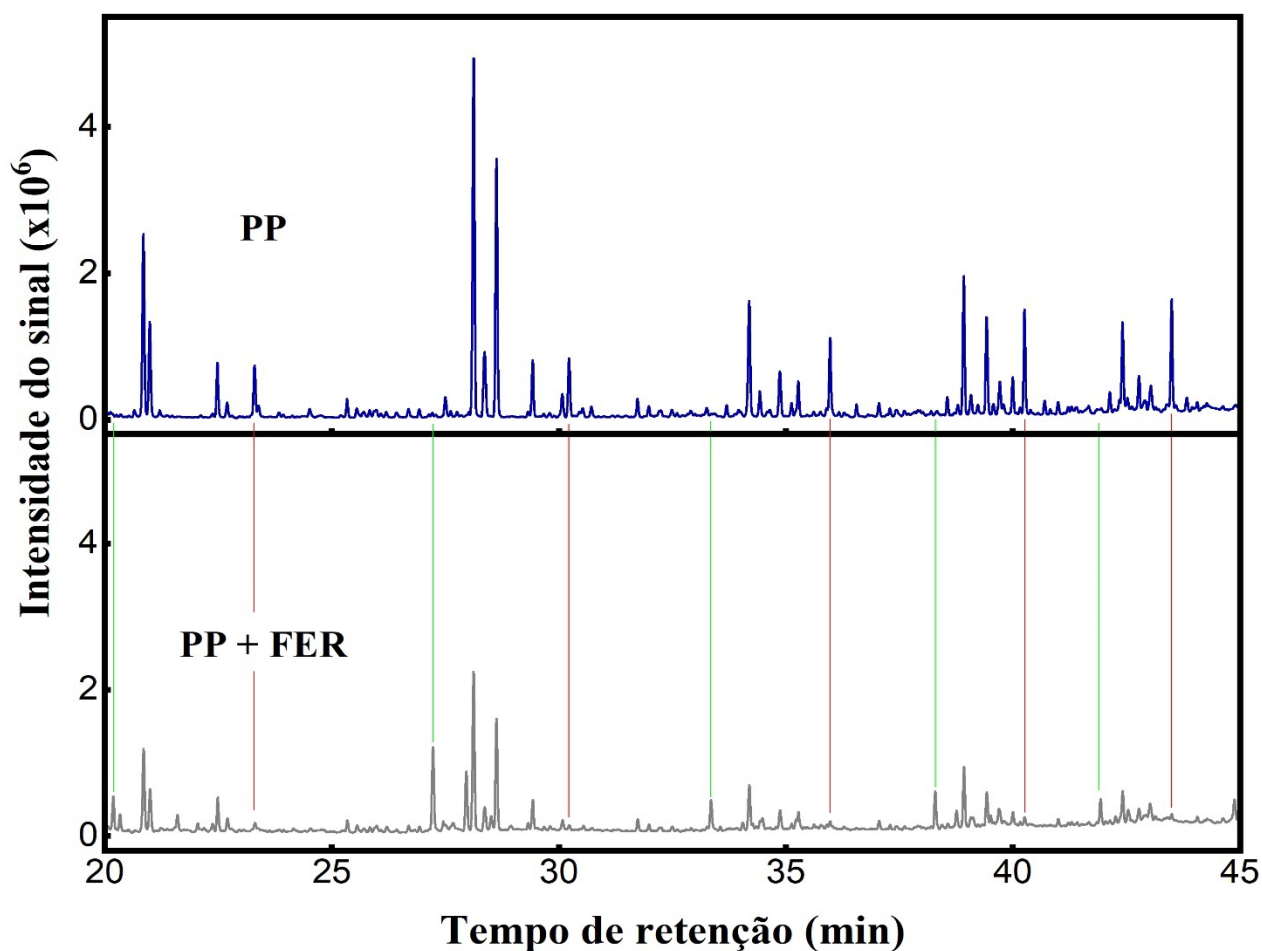
Figura 17 - Cromatograma de íons totais (TIC) dos produtos da pirólise termocatalítica de polipropileno (PP) com os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi a 500 °C.



Fonte: O autor (2025)

Tanto na pirólise não catalítica quanto na catalítica com FER, observam-se picos bem definidos e distribuídos ao longo de um amplo intervalo de tempo de retenção, refletindo a formação de uma variedade de compostos, abrangendo desde compostos leves até estruturas mais complexas e pesadas. Apesar da semelhança global entre os perfis, a atuação do catalisador torna-se evidente com alterações específicas na composição dos produtos. Conforme destacado na Figura 18, há uma redução significativa dos picos associados aos dienos na amostra catalisada (indicados pelas linhas vermelhas). Paralelamente, surgem novos picos (indicados pelas linhas verdes), correspondentes a produtos que não foram observados na pirólise não catalítica.

Figura 18 – Cromatogramas de íons totais (TIC) da pirólise de polipropileno (PP) na ausência e presença da ferrierita (FER), demonstrando a alteração na distribuição de produtos com a redução de dienos (linhas vermelhas) e o aparecimento de novas espécies (linhas verdes).



Fonte: O autor (2025).

Em contraste com a ferrierita microporosa (FER), a ferrierita dessilicada (FER/deSi), que apresenta um sistema hierárquico de poros (micro e mesoporos), reduz o impedimento à difusão intracristalina dos fragmentos do polímero, facilitando o acesso aos sítios ácidos localizados no interior dos poros e cavidades da zeólita. Essa característica promove alterações significativas no perfil dos produtos gerados. O pirograma resultante apresenta picos concentrados em baixos tempos de retenção, sugerindo um craqueamento mais intenso e favorecimento da formação de compostos com cadeias carbônicas menores.

A impregnação de níquel na ferrierita dessilicada, que deu origem aos catalisadores 5Ni/FER/deSi, 10Ni/FER/deSi e 20Ni/FER/deSi, provocou reduções nas áreas superficiais externa e microporosa, bem como nos volumes micro e mesoporoso, conforme apresentado na Tabela 2. No entanto, essas modificações estruturais não resultaram em alterações significativas nos pirogramas em comparação à FER/deSi, o que indica que a obstrução parcial dos poros pelos cristalitos de NiO não impediu o acesso das macromoléculas de PP aos sítios ácidos internos dos catalisadores.

De forma semelhante ao que foi observado na pirólise não catalítica, a pirólise do PP utilizando FER resultou predominantemente na formação de hidrocarbonetos, que corresponderam a 85,7% dos produtos gerados. A Tabela 4 apresenta os 14 principais compostos identificados nesse processo, organizados em ordem decrescente de porcentagem de área. Juntos, esses compostos representam pouco mais de 70% da área total do pirograma, sendo a lista completa dos produtos encontrada no Apêndice B deste trabalho. Entre os compostos majoritários, destacam-se os alcenos 2,4-dimetil-1-hepteno (18,66%), 2,3-dimetil-2-hepteno (7,38%) e 2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (5,61%, considerando seus isômeros), além do propeno (15,56%) e do pentano (9,73%)

Tabela 4 – Principais produtos obtidos a partir da pirólise termocatalítica de polipropileno com a ferrierita (FER) a 500 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)
12,407	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	18,66
4,659	Propeno	42	3	15,56
5,215	Pentano	72	5	9,73
12,152	2,3-dimetil-2-hepteno	126	9	7,38
28,124	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (isotático)	210	15	3,31
6,080	2-metil-1-penteno	84	6	2,61
6,979	2,4-dimetil-1-penteno	98	7	2,58
28,630	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (sindiotático)	210	15	2,30
20,856	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	1,78
14,246	2,4,6-trimetil-1-hepteno	140	10	1,74
27,964	octil-ciclohexano	196	14	1,39
9,691	3,5-dimetil-2-hexeno	112	8	1,33
8,272	2-metil-2,3-hexadieno	96	7	1,26
38,925	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno (isotático)	294	21	1,25

Fonte: O autor (2025).

Dando continuidade à análise dos produtos da pirólise termocatalítica do PP, a Tabela 5 apresenta os 14 principais compostos formados utilizando ferrierita dessilicada (FER/deSi) e as ferrieritas dessilicadas impregnadas com 5%, 10% e 20% de níquel. Esses compostos, listados em ordem decrescente de porcentagem de área, correspondem a pouco mais de 50% da área total de cada pirograma. A relação completa dos produtos identificados está disponível no Apêndice C deste trabalho. Observa-se que a distribuição dos compostos é predominantemente formada por alcenos de cadeia curta e média, com destaque para hidrocarbonetos entre C4 e C9. Nota-se, também, que a impregnação com níquel promove alterações sutis, porém perceptíveis, no perfil dos produtos, refletidas em variações na proporção relativa de insaturados ramificados e lineares. Esses resultados sugerem que a presença do níquel pode estar influenciando os mecanismos de quebra das macromoléculas e redirecionando as rotas de degradação catalítica.

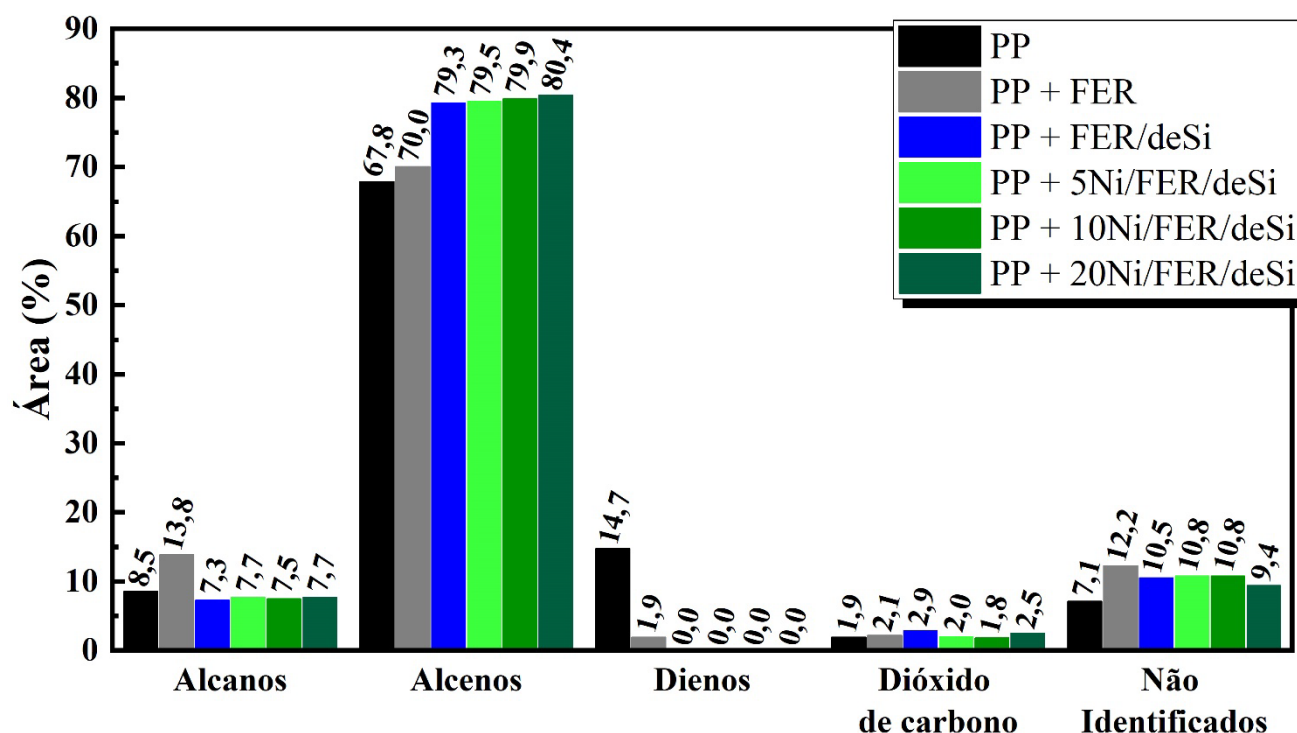
Tabela 5 – Principais produtos obtidos a partir da pirólise termocatalítica de polipropileno com ferrierita dessilicada (FER/deSi) e ferrierita dessilicada impregnada com diferentes teores de níquel (XNi/FER/deSi) a 500 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)			
				PP + FER/deSi	PP + 5Ni/FER/deSi	PP + 10Ni/FER/deSi	PP + 20Ni/FER/deSi
4,719	2-Buteno	56	4	9,0	8,7	8,2	9,8
5,299	1,1-dimetil-ciclopropano	70	5	6,9	7,2	7,0	7,0
6,252	3-metil-2-penteno	84	6	6,1	6,4	6,3	5,8
4,556	Propeno	42	3	7,0	5,8	5,5	7,9
8,151	3-etil-1-penteno	98	7	3,9	4,2	4,0	3,6
5,143	2-Penteno	70	5	4,3	4,0	3,7	5,1
12,090	2,3-dimetil-2-hepteno	126	9	3,0	2,8	3,0	3,7
6,010	2-metil-1-penteno	84	6	1,6	1,7	1,8	1,8
9,806	2,5-dimetil-2-hexeno	112	8	1,8	1,8	1,7	1,7
6,477	3-metil-2-penteno	84	6	1,5	1,7	1,7	1,4
16,469	3-Deceno	140	10	1,6	1,6	1,7	1,4
10,936	2-Octeno	112	8	1,6	1,6	1,5	1,3
11,288	1-Octeno	112	8	1,2	1,2	1,5	1,6
12,355	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	1,3	1,2	1,3	2,0

Fonte: O autor (2025).

A distribuição dos produtos, apresentada na Figura 19, evidencia a influência seletiva de FER na composição dos hidrocarbonetos gerados durante a pirólise. Embora os alcenos permaneçam como os produtos predominantes, a ação catalítica provocou uma expressiva redução na formação de dienos, cuja participação caiu de 14,7% para 1,9%. Paralelamente, observou-se um aumento nas frações de alcanos (de 8,5% para 13,8%) e de compostos não identificados (de 7,1% para 12,2%). Esse comportamento sugere que a ferrierita promove reações secundárias, como a hidrogenação de dienos em alcanos, facilitadas pelos sítios ácidos de natureza Brønsted e Lewis presentes em sua estrutura. Apesar das limitações difusionais impostas pela microporosidade, os sítios acessíveis na superfície externa da zeólita desempenham um papel fundamental na conversão de espécies insaturadas em produtos mais estáveis, favorecendo a diminuição da insaturação dos hidrocarbonetos.

Figura 19 – Distribuição percentual das classes de compostos obtidas na pirólise não catalítica e termocatalítica do polipropileno utilizando os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.



Fonte: O autor (2025)

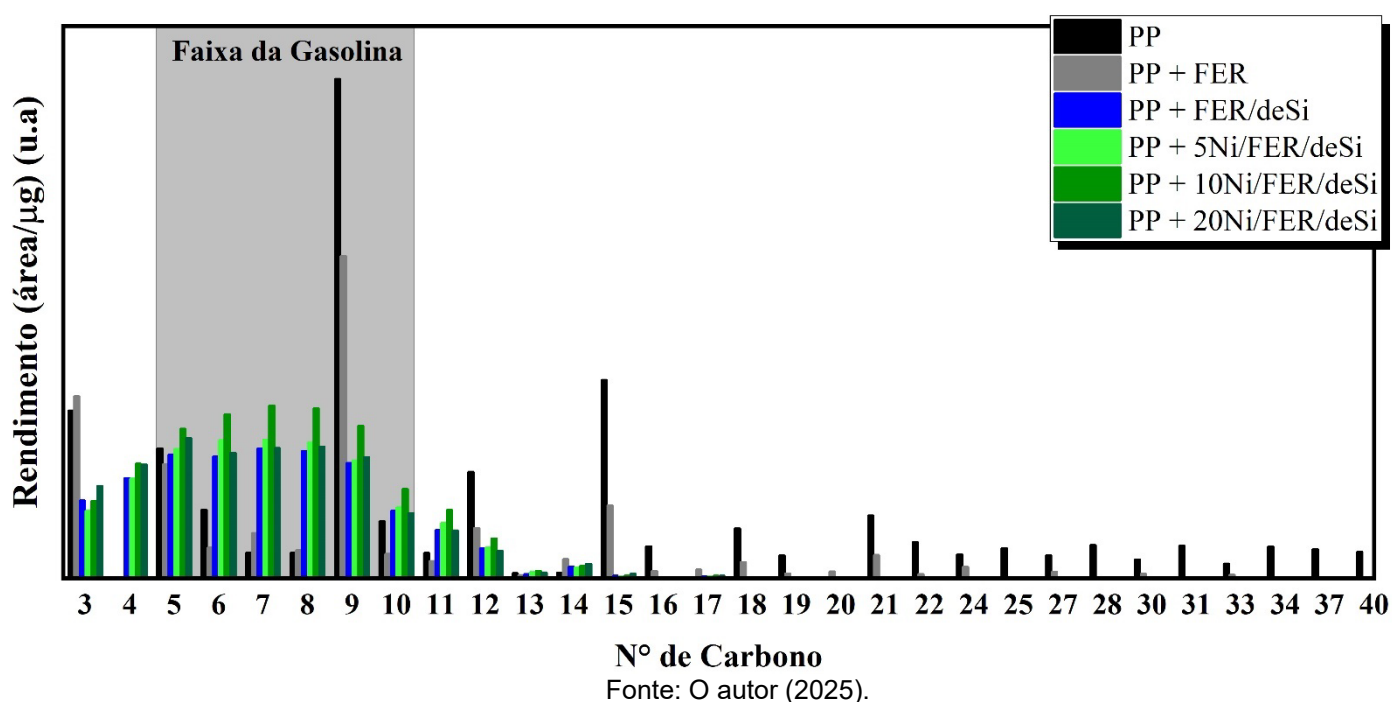
A modificação estrutural da zeólita por dessilicação (FER/deSi) intensificou o craqueamento do polipropileno, elevando a fração de alcenos para 79,3% e eliminando completamente os dienos. Em paralelo, observou-se uma redução na formação de alcanos, de 13,8% para cerca de 7,3%. Essa diminuição sugere que a maior acessibilidade proporcionada pelos mesoporos favorece reações de quebra de cadeia e desidrogenação secundária, priorizando a formação de alcenos em detrimento dos alcanos. Meng e colaboradores (2024) também constatarem a redução na formação de dienos e a promoção da geração de alcenos de baixo peso molecular ao utilizarem uma outra zeólita, a HZSM-5, na pirólise do PP.

A impregnação da ferrierita dessilicada com níquel (5Ni/FER/deSi, 10Ni/FER/deSi e 20Ni/FER/deSi) manteve o padrão de seletividade observado para a FER/deSi, com alcenos representando entre 79,5% e 80,4% da área total, e ausência de dienos, indicando que o níquel não compromete a atividade catalítica relacionada à supressão desses compostos. Verificam-se apenas pequenas variações nas demais classes de produtos: a fração de alcanos permaneceu estável entre 7,3% e 7,7%,

enquanto a proporção de compostos não identificados diminuiu de 10,8% para 9,4% com o aumento da carga metálica.

Analisando a distribuição dos produtos nas diversas pirólises pelo número de carbonos na sua cadeia, Figura 20, observa-se que na ausência de catalisador, a pirólise do polipropileno gera compostos na faixa de C_3 a C_{40} . Com a utilização da FER, a faixa de distribuição dos produtos reduz para C_3 - C_{33} , refletindo um craqueamento mais seletivo. Já com os catalisadores hierárquicos, foi possível ampliar a acessibilidade do polímero aos sítios ativos e aprimorar a acidez do material. Como consequência, a distribuição dos produtos torna-se ainda mais restrita, variando entre C_3 e C_{17} , favorecendo a formação de frações mais leves, principalmente na faixa referente a gasolina C_5 - C_{10} .

Figura 20 – Distribuição do rendimento de hidrocarbonetos por número de carbonos na pirólise não catalítica e termocatalítica do polipropileno utilizando os catalisadores FER, FER/deSi e XNi/FER/deSi.



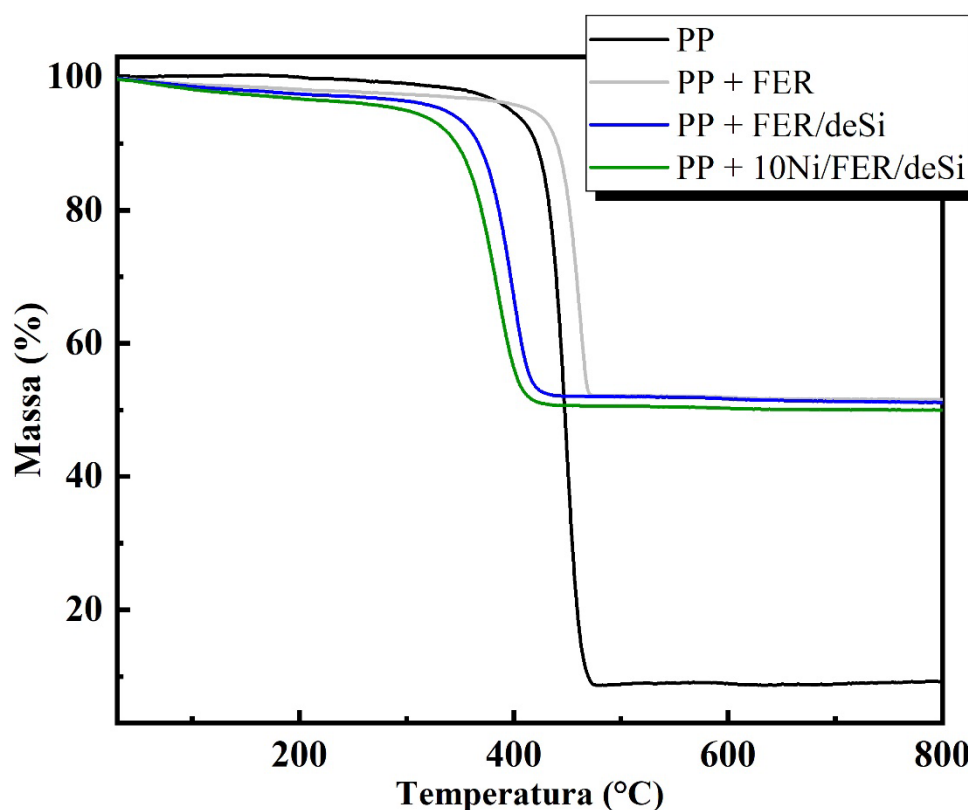
Constata-se na Figura 20 que o catalisador com 5% de níquel, 5Ni/FER/deSi, tem maior rendimento na formação de compostos da faixa da gasolina do que o catalisador FER/deSi. Esse rendimento aumenta com o catalisador 10Ni/FER/deSi, com o qual atinge um máximo de rendimento. Já com a utilização do 20Ni/FER/deSi

há uma queda no rendimento. Sugerindo que uma carga excessiva de níquel pode saturar os poros do catalisador, reduzindo sua atividade. Isso limita o craqueamento das macromoléculas do polipropileno e compromete os rendimentos.

4.5 ESTUDO CINÉTICO

A análise cinética foi conduzida a partir dos dados TG/DTG do polipropileno puro e de suas misturas, em proporção 1:1 (m/m), com ferrierita microporosa (FER), ferrierita dessilicada (FER/deSi) e ferrierita dessilicada impregnada com 10% de níquel (10Ni/FER/deSi). As curvas termogravimétricas obtidas para cada sistema, sob taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, são comparadas na Figura 21. A degradação térmica do PP puro teve início a $382\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando misturado com FER, esse processo se iniciou a $416\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando um leve retardo. Por outro lado, nas misturas com FER/deSi e 10Ni/FER/deSi, a degradação começou a temperaturas significativamente mais baixas ($335\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $313\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente) representando reduções de $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ em comparação ao polímero isolado. Esses resultados evidenciam o efeito catalítico desses materiais na aceleração da degradação do PP.

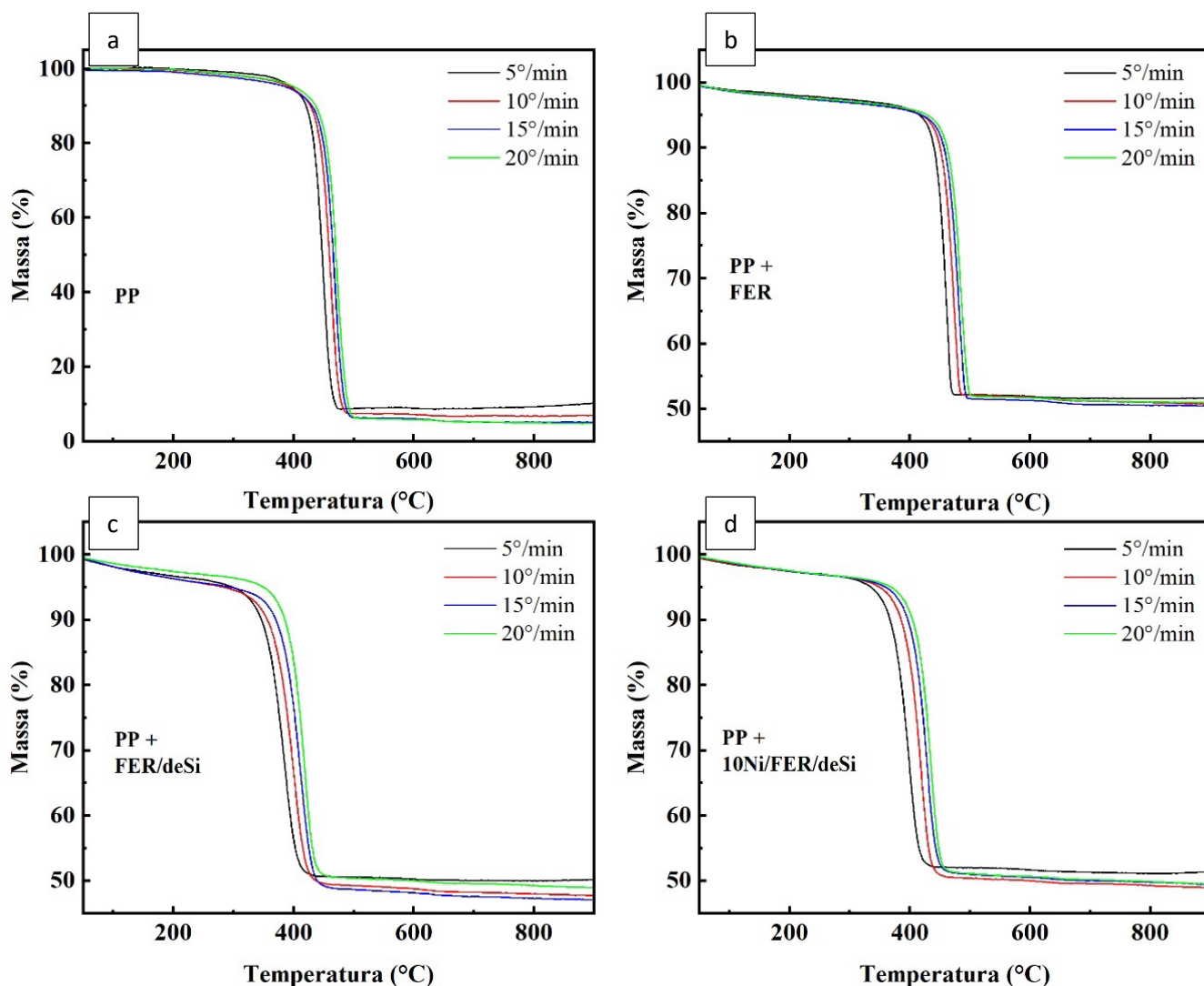
Figura 21 – Curvas termogravimétricas da degradação do polipropileno puro e contendo 50% em massa de FER, FER/deSi ou 10Ni/FER/deSi. Taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.



Fonte: O autor (2025).

As curvas termogravimétricas obtidas nas diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) para o polipropileno puro e suas misturas com os catalisadores FER, FER/deSi e 10Ni/FER/deSi são apresentadas na Figura 22. Esses dados foram utilizados na aplicação dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) para determinação da energia de ativação da degradação. O catalisador com 10% de níquel foi escolhido para o estudo cinético devido ao seu maior rendimento na pirólise dentre os catalisadores da série impregnada.

Figura 22 - Curvas termogravimétricas para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C·min⁻¹, referentes às amostras de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi.

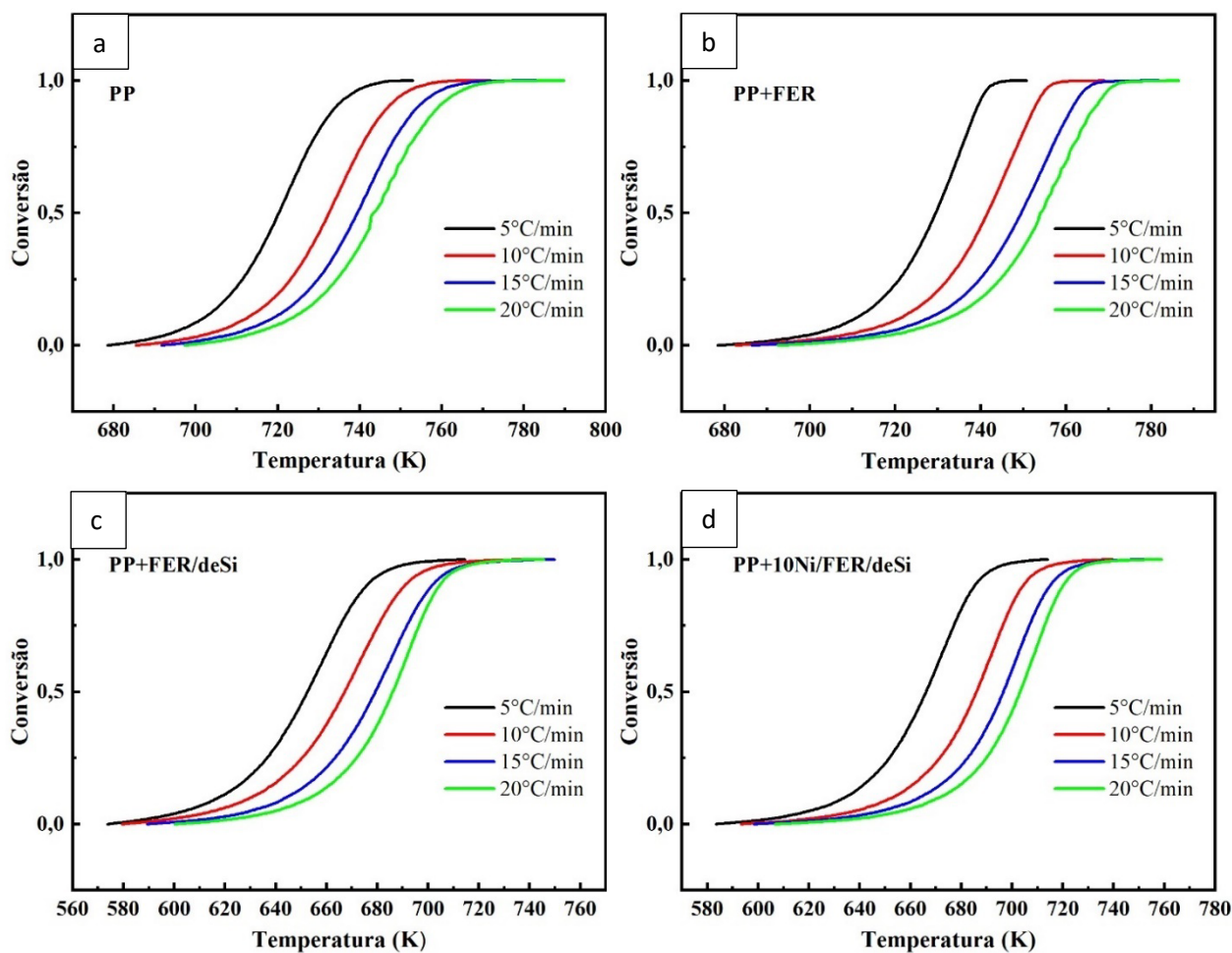


Fonte: O autor (2025).

A partir das análises termogravimétricas e da aplicação da Equação 2, foram geradas as curvas de conversão em função da temperatura (Figura 23). Tanto para o PP puro quanto para as misturas com os catalisadores, a conversão em função da temperatura segue uma curva sigmoide, caracterizada por uma degradação térmica lenta nas temperaturas iniciais, uma rápida aceleração em uma faixa intermediária e uma desaceleração na fase final. Além disso, à medida que a taxa de aquecimento (β) aumentou, as curvas se deslocaram para valores de temperatura mais altos. Esse deslocamento também foi relatado por outros pesquisadores (Cano-Pleite et al., 2020; Dubdub, 2023) e ocorre porque taxas de aquecimento mais elevadas causam maior

resistência à transferência de calor, retardando a velocidade de degradação do polímero e elevando a temperatura (Cano-Pleite et al., 2020).

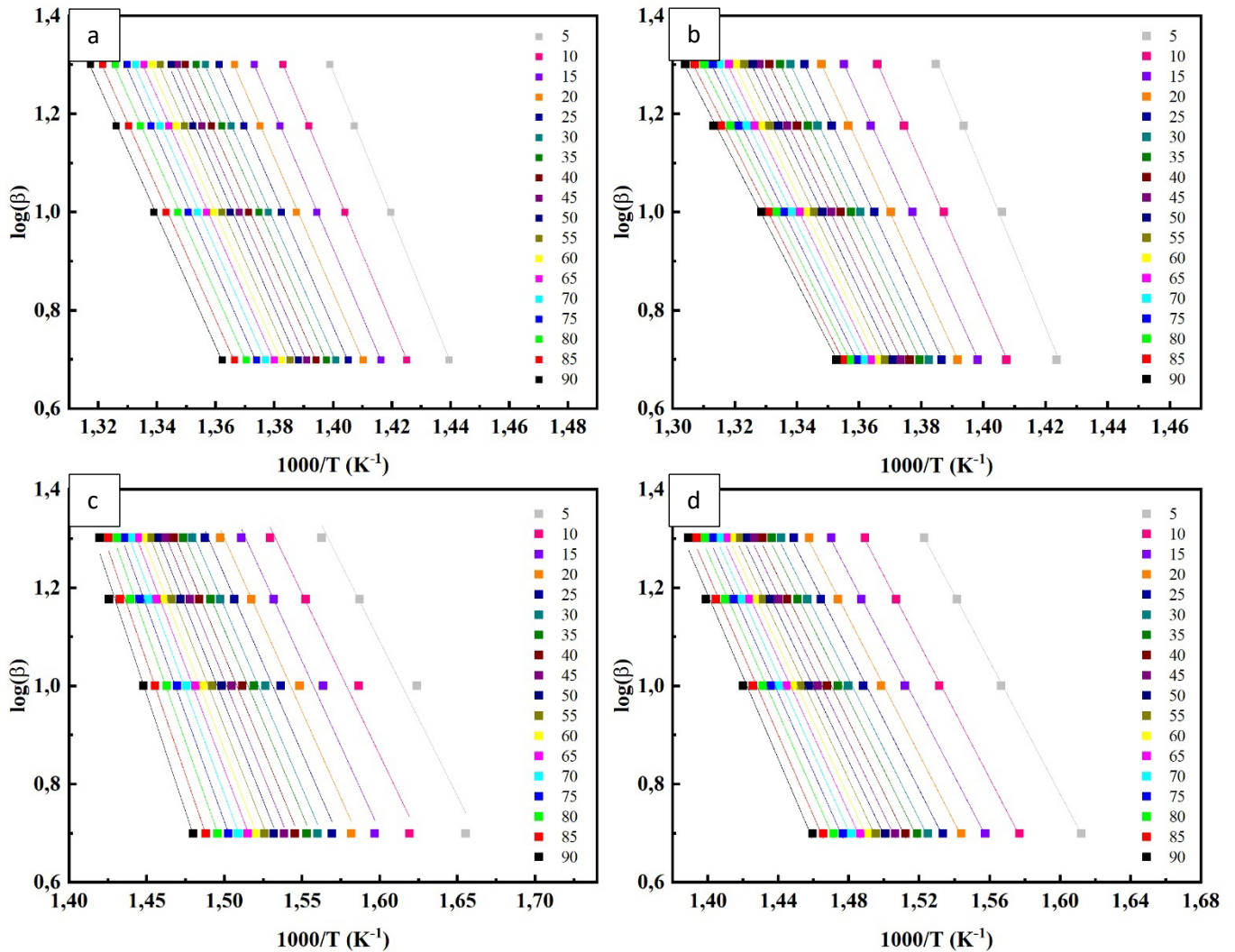
Figura 23 – Curvas de conversão em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C·min⁻¹, referentes às amostras de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi.



Fonte: O autor (2025).

Para a aplicação do método FWO, os dados da Figura 23 foram utilizados para determinar as temperaturas correspondentes a cada taxa de conversão (α) nas diferentes taxas de aquecimento (β). Foram consideradas as conversões 5 a 90%, em incrementos de 5%. A partir dessas informações, foi construído o gráfico $\log \beta$ versus $1000/T$ para cada taxa de conversão, permitindo a determinação do coeficiente angular correspondente (Figura 24).

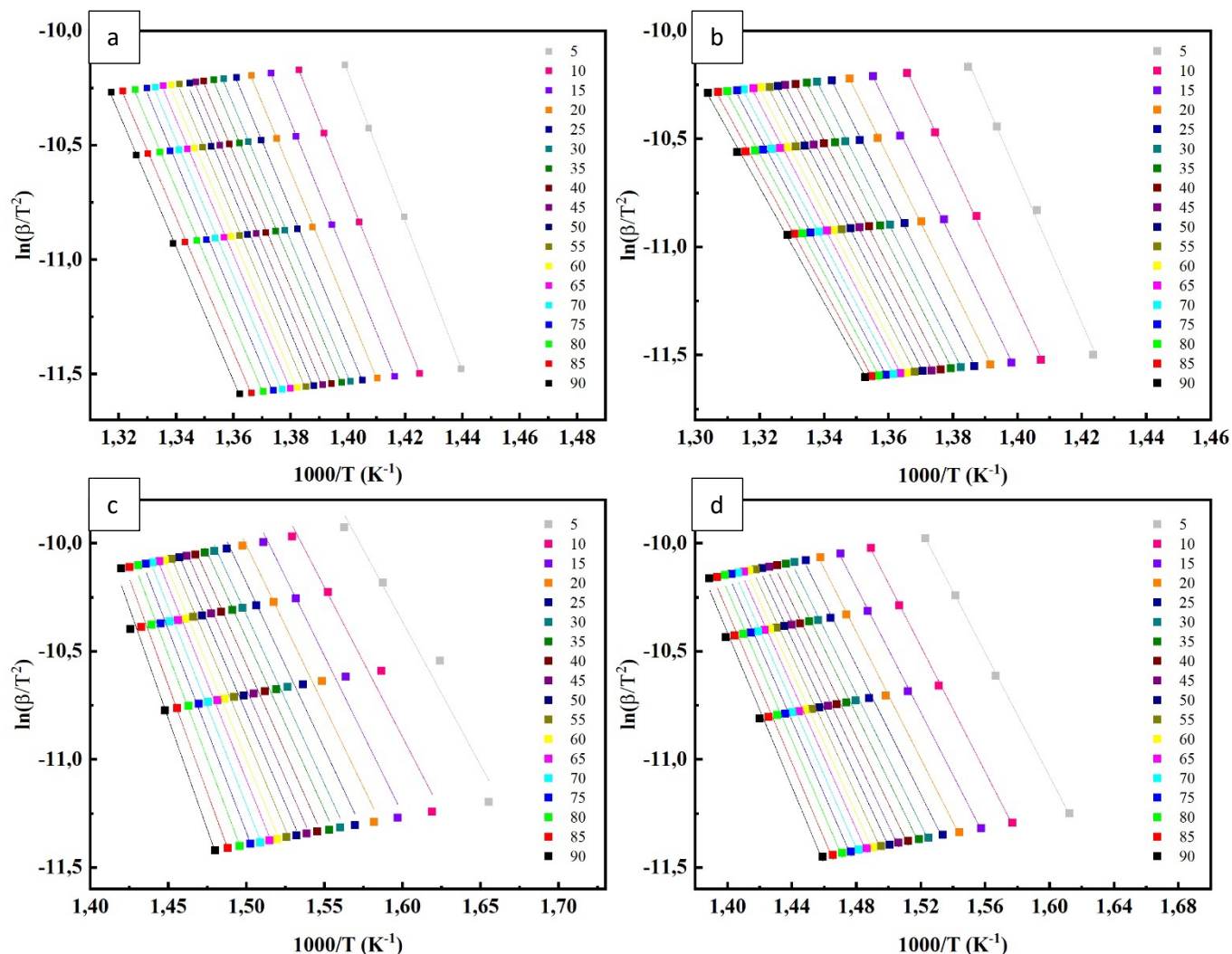
Figura 24 – Logaritmo da taxa de aquecimento ($\log \beta$) em função de $1000/T$ para decomposição de:
 (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi.



Fonte: O autor (2025).

De forma semelhante, para o método KAS, os mesmos valores de temperatura foram utilizados para construir gráficos do tipo $\ln(\beta/T^2)$ versus $1000/T$, a partir dos quais os coeficientes angulares das retas foram determinados para cada α (Figura 25).

Figura 25 – Logaritmo natural da taxa de aquecimento dividida pelo quadrado da temperatura ($\ln(\beta/T^2)$) em função de $1000/T$, para a decomposição de: (a) PP; (b) PP + FER; (c) PP + FER/deSi; e (d) 10Ni/FER/deSi.



Fonte: O autor (2025).

Com os coeficientes angulares de cada reta e aplicando-os nas Equações 9 e 10, foi possível calcular a energia de ativação (E_a) para a degradação do polipropileno, tanto na forma pura quanto na presença dos catalisadores, utilizando os métodos FWO e KAS. Os valores de E_a e os coeficientes de correlação linear (R^2) para cada taxa de conversão são apresentados nas Tabelas 6 e 7. A semelhança na inclinação das retas nas Figuras 24 e 25 sugere que as energias de ativação permaneceram próximas entre diferentes taxas de conversão, indicando a provável existência de um único mecanismo de reação (Morais Souza et al., 2025).

Tabela 6 – Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelo método FWO para a degradação do polipropileno puro e catalisado.

Conversão (α)	PP		PP + FER		PP + FER/deSi		PP + 10Ni/FER/deSi	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	269,61	0,9996	282,29	0,9958	114,90	0,9544	122,98	0,9997
0,10	259,38	1,0000	262,94	0,9995	119,76	0,9677	125,00	0,9993
0,15	253,30	0,9999	253,59	0,9994	125,64	0,9784	125,00	0,9991
0,20	249,13	0,9995	249,24	0,9996	128,40	0,9804	126,48	0,9985
0,25	247,74	0,9994	246,71	0,9996	131,95	0,9840	128,22	0,9974
0,30	246,24	0,9994	245,13	0,9997	134,25	0,9878	130,01	0,9966
0,35	245,58	0,9994	243,28	0,9996	136,00	0,9903	131,56	0,9960
0,40	245,25	0,9996	241,93	0,9996	138,66	0,9914	133,38	0,9956
0,45	246,83	0,9988	240,22	0,9996	141,37	0,9930	135,24	0,9953
0,50	249,93	0,9967	241,78	0,9989	144,01	0,9940	137,15	0,9949
0,55	246,97	0,9984	240,80	0,9987	146,94	0,9947	138,91	0,9948
0,60	247,18	0,9980	239,17	0,9985	149,73	0,9948	140,64	0,9946
0,65	245,45	0,9990	237,29	0,9987	152,27	0,9949	142,05	0,9944
0,70	245,83	0,9987	234,23	0,9990	155,55	0,9943	143,97	0,9943
0,75	247,00	0,9983	234,20	0,9984	159,12	0,9929	145,72	0,9937
0,80	244,29	0,9991	230,89	0,9988	163,17	0,9906	147,80	0,9931
0,85	243,31	0,9993	227,15	0,9986	167,77	0,9876	149,63	0,9918
0,90	242,99	0,9993	222,67	0,9991	173,33	0,9829	151,94	0,9905
	248,67 ± 6,48		242,97 ± 13,59		143,49 ± 16,48		136,43 ± 9,16	

Fonte: O autor (2025).

Tabela 7 – Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelo método KAS para a degradação do polipropileno puro e catalisado.

Conversão (α)	PP		PP + FER		PP + FER/deSi		PP + 10Ni/FER/deSi	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	271,80	0,9996	285,01	0,9954	110,49	0,9454	118,73	0,9997
0,10	260,92	1,0000	264,51	0,9995	115,37	0,9614	120,61	0,9992
0,15	254,45	0,9999	254,60	0,9994	121,42	0,9742	120,47	0,9990
0,20	250,02	0,9995	249,96	0,9995	124,22	0,9767	121,94	0,9983
0,25	248,51	0,9993	247,26	0,9995	127,89	0,9810	123,70	0,9971
0,30	246,89	0,9994	245,56	0,9996	130,23	0,9855	125,52	0,9960
0,35	246,17	0,9994	243,58	0,9995	132,03	0,9884	127,11	0,9954
0,40	245,79	0,9995	242,13	0,9996	134,78	0,9899	128,97	0,9949
0,45	247,43	0,9987	240,30	0,9995	137,58	0,9918	130,88	0,9946
0,50	250,66	0,9964	241,93	0,9988	140,32	0,9929	132,85	0,9941
0,55	247,52	0,9982	240,87	0,9985	143,35	0,9938	134,67	0,9940
0,60	247,71	0,9979	239,13	0,9984	146,25	0,9939	136,45	0,9937
0,65	245,87	0,9989	237,14	0,9986	148,89	0,9940	137,91	0,9936
0,70	246,25	0,9986	233,89	0,9989	152,30	0,9934	139,89	0,9934
0,75	247,45	0,9981	233,84	0,9983	156,02	0,9919	141,70	0,9927
0,80	244,56	0,9991	230,34	0,9987	160,23	0,9892	143,85	0,9921
0,85	243,50	0,9993	226,38	0,9985	165,01	0,9859	145,73	0,9906
0,90	243,12	0,9993	221,65	0,9990	170,81	0,9806	148,11	0,9891
	249,37 ± 6,97		243,23 ± 14,46		139,84 ± 17,03		132,17 ± 9,37	

Fonte: O autor (2025).

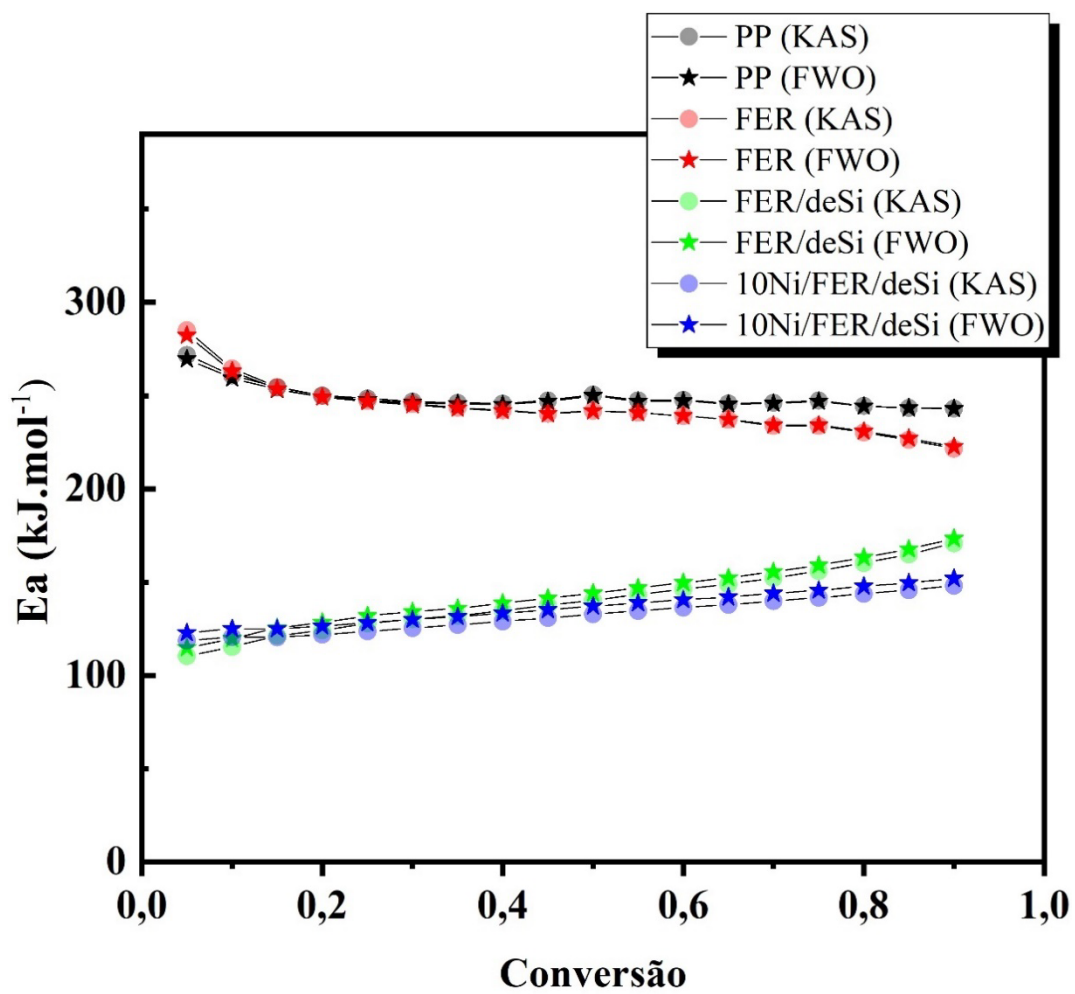
Os coeficientes de correlação linear (R^2) indicaram bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, com valores superiores a 0,99 para quase todas as amostras, exceto para o catalisador FER/deSi, que apresentou R^2 variando entre 0,9454 e 0,9949. Apesar dessa leve variação, a linearidade permaneceu elevada. Os valores de E_a para a pirólise do PP variaram entre 269,61 e 242,99 kJ/mol pelo método FWO e entre 271,80 e 243,12 kJ/mol pelo método KAS. A adição da ferrierita microporosa resultou em pequenas variações, mantendo valores médios similares. Em contrapartida, os catalisadores FER/deSi e 10Ni/FER/deSi reduziram significativamente a E_a , evidenciando sua atividade catalítica. No caso do FER/deSi, a E_a variou de 114,90 a 173,33 kJ/mol (FWO) e de 110,49 a 170,81 kJ/mol (KAS), representando reduções de aproximadamente 42% e 44%, respectivamente. O catalisador 10Ni/FER/deSi mostrou uma queda ainda mais expressiva, com valores

entre 122,98 e 151,94 kJ/mol (FWO) e entre 118,73 e 148,17 kJ/mol (KAS), correspondendo a reduções de 45% e 47%. Uma E_a menor indica maior viabilidade econômica para a conversão do polímero por meio da pirólise.

Sidhu e colaboradores (2023) utilizaram um modelo cinético de primeira ordem ajustado aos dados obtidos por meio do método PHASR (*Pulse-Heated Analysis of Solid Reactions*) para determinar a energia de ativação da pirólise do polipropileno. Essa abordagem difere dos métodos isoconversionais, que analisam os dados em diferentes níveis de conversão sob várias taxas de aquecimento, permitindo uma caracterização mais detalhada do mecanismo ao longo do progresso da reação. Ao aplicar o modelo de primeira ordem, os autores obtiveram uma energia de ativação de aproximadamente 242 kJ/mol, um valor bastante semelhante ao encontrado neste estudo utilizando métodos isoconversionais. Essa concordância reforça a robustez e a validade do método adotado, demonstrando que a energia de ativação estimada reflete de forma confiável as características intrínsecas do processo de pirólise do polipropileno.

Na Figura 26, que mostra o comportamento da E_a versus conversão, observa-se que nos sistemas catalisados com FER/deSi e 10Ni/FER/deSi há um aumento da E_a com o avanço da conversão. Esse efeito pode estar associado à formação de coque nos poros dos catalisadores durante o craqueamento do polímero, dificultando o acesso do material à superfície ativa e exigindo mais energia para a continuidade do processo (Morais Souza et al., 2025). Verifica-se também que os valores de E_a apresentam pequenas variações atribuídas ao uso de diferentes aproximações para a integral de temperatura nos modelos FWO e KAS.

Figura 26 – Energia de ativação em função da taxa de conversão para a pirólise do PP e PP catalisado, calculada pelos métodos FWO e KAS.



Fonte: O autor (2025).

5 CONCLUSÕES

Os resultados evidenciam a predominância de plásticos descartáveis entre os resíduos coletados na praia analisada, com destaque para o PP, PE, PS e PET. Esse achado reflete os hábitos de consumo dos frequentadores e ressalta a influência das políticas públicas na composição dos resíduos, uma vez que a alta presença de PS contrasta com estudos realizados em países com legislações mais restritivas sobre plásticos de uso único. A identificação dos polímeros pela simbologia normativa e espectroscopia FTIR garantiu a confiabilidade da classificação, possibilitando uma análise detalhada da distribuição dos materiais. A diversidade e o avançado estado de degradação de alguns dos resíduos observados reforçam a persistência dos plásticos no ambiente marinho e a necessidade de medidas mais eficazes para mitigar a poluição costeira, incluindo regulamentações mais rígidas e estratégias de conscientização e gestão sustentável dos resíduos plásticos.

A pirólise não catalítica de filmes de PP demonstrou que sua degradação ocorre predominantemente via cisão aleatória da cadeia polimérica, resultando na formação de compostos insaturados e altamente ramificados. A distribuição dos produtos identificados revelou a predominância de 1-alcenos, com múltiplos estereoisômeros devido à presença de carbonos assimétricos. A significativa formação de propeno e seus oligômeros reforça a tendência do PP a se degradar por mecanismos de transferência intramolecular de hidrogênio e cisão β . Esses achados são importantes para a compreensão da conversão térmica do PP e podem contribuir para o desenvolvimento de processos otimizados visando a obtenção de hidrocarbonetos de interesse industrial a partir da reciclagem química desse polímero.

A introdução da zeólita ferrierita e suas variações modificadas na pirólise impactou a distribuição dos produtos. A ferrierita microporosa influenciou seletivamente a composição dos hidrocarbonetos, promovendo reações secundárias que alteraram a fração de dienos e alcanos. As modificações estruturais, dessilicação e impregnação com níquel, intensificaram o craqueamento das macromoléculas, favorecendo a formação de produtos de menor cadeia carbônica, especialmente na faixa da gasolina. No entanto, verificou-se que uma carga excessiva de níquel resultou na saturação parcial dos poros, comprometendo a eficiência catalítica.

A pirólise catalítica na presença de ferrierita hierárquica reduziu significativamente a energia de ativação, promovendo um craqueamento mais eficiente. O catalisador 10Ni/FER/deSi apresentou o maior impacto na redução da energia de ativação, seguido pelo FER/deSi, evidenciando a importância da modificação estrutural da ferrierita para otimizar a conversão do polímero. O aumento da energia de ativação em conversões mais elevadas sugere que a formação de coque pode limitar a atividade catalítica ao longo do processo, reforçando a necessidade de otimizar as condições reacionais para evitar a desativação do catalisador.

Dessa forma, os achados deste estudo destacam o potencial promissor da zeólita ferrierita hierárquica na catálise de reações de pirólise envolvendo polímeros. A combinação entre microporosidade e mesoporosidade proporciona maior acessibilidade aos sítios ativos e melhor controle sobre a seletividade. A seleção e otimização de catalisadores hierárquicos mostram-se, portanto, estratégias viáveis para o desenvolvimento de processos mais eficientes e seletivos na conversão térmica de resíduos plásticos, contribuindo para a valorização desses materiais e a redução dos impactos ambientais associados ao descarte inadequado de polímeros.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. H. M.; MURAZA, O.; NAKAOKA, S.; JAMIL, A. K.; MAYORAL, A.; SEBASTIAN, V.; MASUDA, T. Stability assessment of regenerated hierarchical ZSM-48 zeolite designed by post-synthesis treatment for catalytic cracking of light naphtha. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 12, p. 14097–14103, 2017.
- AKPANUDOH, N. S.; GOBIN, K.; MANOS, G. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 235, n. 1–2, p. 67–73, 2005.
- ALAM, M.; BHAVANAM, A.; JANA, A.; VIROJA, J. K. S.; PEELA, N. R. Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: synergistic effects and kinetics. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1133–1145, 2020.
- ALHAZMI, H.; ALMANSOUR, F. H.; ALDHAFEERI, Z. Plastic waste management: a review of existing life cycle assessment studies. **Sustainability**, v. 13, n. 10, p. 5340, 2021.
- AMASUOMO, E.; BAIRD, J. The concept of waste and waste management. **Journal of Management and Sustainability**, v. 6, n. 4, 2016.
- AMOBONYE, A.; BHAGWAT, P.; SINGH, S.; PILLAI, S. Plastic biodegradation: frontline microbes and their enzymes. **Science of The Total Environment**, v. 744, p. 143536, 2021.
- ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1596–1605, 2011.
- ARCANJO, A. P.; LIBORIO, D. O.; ARIAS, S.; CARVALHO, F. R.; SILVA, J. P.; RIBEIRO, B. D.; DIAS, M. L.; CASTRO, A. M.; FRÉTY, R.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Chemical recycling of PET using catalysts from layered double hydroxides: effect of synthesis method and Mg-Fe biocompatible metals. **Polymers**, v. 15, n. 15, p. 3274, 2023.
- ARIAS, S.; VASCONCELOS, D. P.; LIBÓRIO, D. O.; GONZALEZ, J. F.; CÂMARA, A. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for

second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112554–112564, 2022.

ASENSIO-MONTESINOS, F.; RAMÍREZ, M. O.; GONZÁLEZ-LEAL, J. M.; CARRIZO, D.; ANFUSO, G. Characterization of plastic beach litter by Raman spectroscopy in south-western Spain. **Science of The Total Environment**, v. 744, p. 140890, 2020.

ATHAPATHTHU, A. M. A. I. K.; THUSHARI, G. G. N.; DIAS, P. C. B.; ABEYGUNAWARDENA, A. P.; EGODAUYANA, K. P. U. T.; LIYANAGE, N. P. P.; JAYAKODY, D. S.; JAYASINGHE, M. J. Plastics in surface water of southern coastal belt of Sri Lanka (Northern Indian Ocean): distribution and characterization by FTIR. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, p. 111750, 2020.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BHARADWAJ, C.; PURBEY, R.; BORA, D.; CHETIA, P.; MAHESWARI, R. U.; DUARAH, R.; DUTTA, K.; SADIKU, E. R.; VARAPRASAD, K.; JAYARAMUDU, J. A review on sustainable PET recycling: Strategies and trends. **Materials Today Sustainability**, v. 27, 100936, 2024.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170–180, 2009.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 21 maio 2025.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRYLEWSKA, K.; TARACH, K. A.; MOZGAWA, W.; OLEJNICZAK, Z.; FILEK, U.; GÓRA-MAREK, K. Modification of ferrierite through post-synthesis treatments. Acidic and catalytic properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, p. 147–153, 2016.

- BUCHHOLZ, P. C. F.; FEUERRIEGEL, G.; ZHANG, H.; PEREZ-GARCIA, P.; NOVER, L. L.; CHOW, J.; STREIT, W. R.; PLEISS, J. Plastics degradation by hydrolytic enzymes: the plastics-active enzymes database-PAZy. **Proteins**, v. 90, n. 7, p. 1443–1456, 2022.
- CANO-PLEITE, E.; RUBIO-RUBIO, M.; GARCÍA-HERNANDO, N.; SORIA-VERDUGO, A. Microalgae pyrolysis under isothermal and non-isothermal conditions. **Algal Research**, v. 51, 102031, 2020.
- CELESTINO, J. E. S.; PEDROSA, A. M.; SOUSA, M. J. B. Pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando catalisadores zeolíticos do tipo ferrierita contendo óxido de lantânio. **Scientia Plena**, v. 18, p. 044201, 2022.
- CHEN, X.; TODOROVA, T.; VIMONT, A.; RUAUX, V.; QIN, Z.; GILSON, J.-P.; VALTCHEV, V. In situ and post-synthesis control of physicochemical properties of FER-type crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 200, p. 334-342, 2014.
- COX, K. D.; COVERNTON, G. A.; DAVIES, H. L.; DOWER, J. F.; JUANES, F.; DUDAS, S. E. Human consumption of microplastics. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 12, p. 7068–7074, 2019.
- DAMAYANTI, D.; SAPUTRI, D. R.; MARPAUNG, D. S. S.; YUSUPANDI, F.; SANJAYA, A.; SIMBOLON, Y. M.; ASMARAMI, W.; ULFA, M.; WU, H.-S. Current prospects for plastic waste treatment. **Polymers**, v. 14, n. 15, 3133, 2022.
- DING, K.; LIU, S.; HUANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; PENG, P.; WANG, Y.; CHEN, P.; RUAN, R. Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 1316–1325, 2019.
- DOGU, O.; PELUCCHI, M.; VAN DE VIJVER, R.; VAN STEENBERGE, P. H. M.; D'HOOGHE, D. R.; CUOCI, A.; MEHL, M.; FRASSOLDATI, A.; FARAVELLI, T.; VAN GEEM, K. M. The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 84, 100901, 2021.
- DUBDUB, I. Kinetics study of polypropylene pyrolysis by non-isothermal thermogravimetric analysis. **Materials**, v. 16, n. 2, p. 584, 2023.

EZE, U. C.; BHADURI, A.; HAEUSSLER, M.; NOWAKOWSKI, T. J.; KRIEGSTEIN, A. R. Single-cell atlas of early human brain development highlights heterogeneity of human neuroepithelial cells and early radial glia. **Nature Neuroscience**, v. 24, p. 584–594, 2021.

EZE, W. U.; MADUFOR, I. C.; ONYEAGORO, G. N.; OBASI, H. C. The effect of Kankara zeolite-Y-based catalyst on some physical properties of liquid fuel from mixed waste plastics (MWPs) pyrolysis. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 1399–1415, 2020.

GEWERT, B.; PLASSMANN, M. M.; MACLEOD, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 17, p. 1513, 2015.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

GOLWALA, H.; ZHANG, X.; ISKANDER, S. M.; SMITH, A. L. Solid waste: an overlooked source of microplastics to the environment. **Science of The Total Environment**, v. 769, p. 144581, 2021.

GONTARD, N.; DAVID, G.; GUILBERT, A.; SOHN, J. Recognizing the long-term impacts of plastic particles for preventing distortion in decision-making. **Nature Sustainability**, v. 5, p. 472–478, 2022.

GRACIDA-ALVAREZ, U. R.; MITCHELL, M. K.; SACRAMENTO-RIVERO, J. C.; SHONNARD, D. R. Effect of temperature and vapor residence time on the micropyrolysis products of waste high density polyethylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 1912–1923, 2018.

GUEBERT-BARTHOLO, F. M.; BARLETTA, M.; COSTA, M. F.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Using gut contents to assess foraging patterns of juvenile green turtles *Chelonia mydas* in the Paranaguá Estuary, Brazil. **Endangered Species Research**, v. 13, n. 2, p. 131-143, 2011.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HAHLADAKIS, J. N.; VELIS, C. A.; WEBER, R.; IACOVIDOU, E.; PURNELL, P. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179–199, 2018.

HARTMANN, M.; MACHOKE, A. G.; SCHWIEGER, W. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3313, 2016.

HE, J.; ZHANG, H.; YANG, R.; JIN, J.; HUANG, M.; QIN, Y.; DONG, G.; YANG, F.; YANG, Y. Analysis of the adsorption behavior of phenanthrene on microplastics based on two-dimensional correlation spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 79, n. 1, p. 206–219, 2025.

HE, P.; CHEN, L.; SHAO, L.; ZHANG, H.; LÜ, F. Municipal solid waste (MSW) landfill: a source of microplastics? Evidence of microplastics in landfill leachate. **Water Research**, v. 159, p. 38–45, 2019.

HERNANDO, H.; MORENO, I.; FERMOSO, J.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and beta zeolites modified with Mg and Zn oxides. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, p. 289–304, 2017.

HU, Y.; LIU, L.; ZHANG, H.; ZHANG, H.; HU, L.; ZHANG, C.; ZHANG, H. Effect of crystal size on the skeletal isomerization of n-butene over H-FER zeolite. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 112, p. 241–248, 2014.

JADHAV, A. L.; GARDI, P. A.; KADAM, P. A. Critical review of heterogeneous catalysts: manufacturing of fuel from waste plastic pyrolysis. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 2937–2960, 2024.

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, 2022. 115451.

JAHNKE, A. A discussion of single-use plastics in medical settings. **Reinforced Plastics**, v. 64, n. 4, p. 190–192, 2020.

KARKANORACHAKIA, K.; SYRANIDOU, E.; MARAVELAKI, P. N.; KALOGERAKIS, N. Intertwined synergistic abiotic and biotic degradation of polypropylene pellets in marine mesocosms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 457, p. 131710, 2023.

KHAIR, H.; LISTIANY, B.; UTAMI, R. Pyrolysis of polypropylene plastic waste: an analysis of oil quantity, density, viscosity, and calorific value. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1268, p. 012056, 2023.

KHITEV, Y. P.; IVANOVA, I. I.; KOLYAGIN, Y. G.; PONOMAREVA, O. A. Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 441–442, p. 124–135, 2012.

KRACHUAMRAM, S.; KIDKHUNTHOD, P.; POO-ARPORN, Y.; KAMONSUTTHIPAIJIT, N.; CHANAPATTHARAPOL, K. C. On the optimization of Ni/A and Ni/X synthesis procedure toward active and selective catalysts for the production of CH₄ from CO₂. **Catalysts**, v. 12, 823, 2022.

KRIBIA, M. G.; MASUK, N. I.; SAFAYET, R.; NGUYEN, H. Q.; MOURSHED, M. Plastic waste: challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management. **International Journal of Environmental Research**, v. 17, p. 1–15, 2023.

KUMAGAI, S.; YAMASAKI, R.; KAMEDA, T.; SAITO, Y.; WATANABE, A.; WATANABE, C.; TERAMAE, N.; TOSHIOKA, T. Catalytic pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in the presence of metal oxides for aromatic hydrocarbon recovery using tandem μ -reactor-GC/MS. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 6, p. 7220–7229, 2020.

KUMAR, S.; SINGH, E.; MISHRA, R.; KUMAR, A.; CAUCCI, S. Utilization of plastic wastes for sustainable environmental management: a review. **ChemSusChem**, v. 14, p. 3985–4006, 2021.

LAHIVE, E.; WALTON, A.; HORTON, A. A.; SPURGEON, D. J.; SVENDSEN, C. Microplastic particles reduce reproduction in the terrestrial worm *Enchytraeus crypticus* in a soil exposure. **Environmental Pollution**, v. 255, 113174, 2019.

LEBRETON, L. C. M.; ZWET, J. V.; DAMSTEEG, J. W.; SLAT, B.; ANDRADY, A.; REISSER, J. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature Communications**, v. 8, 2017.

LEE, Y.; PARK, M. B.; KIM, P. S.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; NAM, I.-S.; HONG, S. B. Synthesis and catalytic behavior of ferrierite zeolite nanoneedles. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 617–621, 2013

LEE, S. B.; LEE, J.; TSANG, Y. F.; KIM, Y.; JAE, J.; JUNG, S.; PARK, T. Production of value-added aromatics from wasted COVID-19 mask via catalytic pyrolysis. **Environmental Pollution**, v. 283, p. 117060, 2021.

LI, Y.; YU, J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host–guest assembly. **Nature Reviews Materials**, v. 6, p. 1156–1174, 2021.

LIBÓRIO, D. O. Pirólise de resíduos de biomassas lignocelulósicas para produção de biocombustíveis. 2024. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.

LIU, X.; LIAO, Z.; WANG, H.; FU, J.; ZHENG, J.; ZHANG, N.; CHEN, B. Engineering pore structure and acidity of ferrierite zeolites by organic structure directing agents for n-butene isomerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 642, p. 118676, 2022.

LIANG, J.; SHAN, G.; SUN, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110707, 2021. (

LUDA, M. P.; DALL'ANESE, R. On the microstructure of polypropylenes by pyrolysis GC–MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 35–43, 2014.

MASUDI, A.; MURAZA, O. Vegetable oil to biolubricants: review on advanced porous catalysts. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 10, p. 10295–10310, 2018.

MATIAS, T. P.; CORREA, T. da P.; SOUZA, A. M. da C. de; LEONEL, J. Plastics in Brazilian coastal ecosystems: occurrence and impacts on marine fauna. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 11, p. e208111133329, 2022.

MATJASIC, T.; SIMCIC, T.; MEDVESCEK, N.; BAJT, O.; KOGOVSEK, T.; KUNEJ, U. Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 141959, 2020.

MENG, X.; YU, H.; LU, Z.; JIN, T. Catalytic pyrolysis of polypropylene for cable semiconductive buffer layers. **Polymers**, v. 16, n. 10, p. 1435, 2024.

MIRI, S.; SAINI, R.; DAVOODI, S. M.; PULICHARLA, R.; BRAR, S. K.; MAGDOULI, S. Biodegradation of microplastics: better late than never. **Chemosphere**, v. 286, p. 131670, 2022.

MONTEIRO, A. R. D. Contribuição da reciclagem química de resíduos plásticos para o desenvolvimento sustentável. 2018. 338 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MORAIS SOUZA, M. C. M.; MAIA, F. A. D.; PINTO, V. L.; RUIZ, J. A. C.; COSTA, M. J. F.; ARAÚJO, A. M. M.; SANTOS, A. G. D.; GONDIM, A. D. Kinetic study of renewable hydrocarbon production from sunflower oil by using a cobalt-molybdenum microporous catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, fev. 2025.

MROWIEC, B. Plastics in the circular economy (CE). **Environmental Protection and Natural Resources**, v. 29, n. 4, 2018.

MURPHY, F.; QUINN, B. The effects of microplastic on freshwater *Hydra attenuata* feeding, morphology & reproduction. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 487–494, 2018.

NASCIMENTO, L. A.; BARROSO-MARTÍN, I.; PEÇANHA, S. R. S.; ARIAS, S.; SANTOS, B. S.; PACHECO, J. G. A.; INFANTES-MOLINA, A. RODRÍGUES-CASTELLÓN, E.; BARROS, I. C. L.. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation. **Catalysis Today**, v. 394, p. 282–294, 2022.

NASCIMENTO, R. C. S.; SILVA, D. P. S.; SOLANO, J. S. R.; MOTTA, R. J. B.; SILVA, B. J. B.; QUINTELA, P. H. L.; PACHECO, J. G. A.; SILVA, A. O. S. Micro-mesoporous ferrierite obtained using the cationic polymer Luviquat and post-synthesis treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 366, 2024.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; LUNA, G.; PEREIRA-ALMAO, P. Comparative study on thermal cracking of Athabasca bitumen. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 465–472, 2013.

NI, W.; WANG, B.; CHENG, J.; LI, X.; GUAN, Q.; GU, G.; HUANG, L. Hierarchical foam of exposed ultrathin nickel nanosheets supported on chainlike Ni-nanowires and the derivative chalcogenide for enhanced pseudocapacitance. **Nanoscale**, v. 6, p. 2618–2623, 2014.

NATARAJAN, M.; MURUGAVEL, S. C. Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 8, p. 3319–3340, 2016.

NIHART, A. J.; GARCIA, M. A.; EL HAYEK, E.; LIU, R.; OLEWINE, M.; KINGSTON, J. D.; CASTILLO, E. F.; GULLAPALLI, R. R.; HOWARD, T.; BLESKE, B.; SCOTT, J.; GONZALEZ-ESTRELLA, J.; GROSS, J. M.; SPILDE, M.; ADOLPHI, N. L.; GALLEGGO, D. F.; JARRELL, H. S.; DVORSCAK, G.; ZULUAGA-RUIZ, Maria E.; WEST, A. B.; CAMPEN, M. J. Bioaccumulation of microplastics in decedent human brains. **Nature Medicine**, v. 31, p. 1114–1119, 2025.

OJHAA, D. K.; VINU, R. Fast co-pyrolysis of cellulose and polypropylene using Py-GC/MS and Py-FT-IR. **RSC Advances**, v. 5, p. 66861–66870, 2015.

PACHECO FILHO, J. G. A.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Thermogravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. **Catalysis Today**, v. 107, p. 507-512, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.065.

PAÇO, A.; JACINTO, J.; DA COSTA, J. P.; SANTOS, P. S. M.; VITORINO, R.; DUARTE, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. Biotechnological tools for the effective management of plastics in the environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 5, p. 410–441, 2018.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n. 3, p. 198–202, 2011.

PENG, Y.; WANG, Y.; KE, L.; DAI, L.; WU, Q.; COBB, K.; ZENG, Y.; ZOU, R.; LIU, Y.; RUAN, R. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. **Energy Conversion and Management**, v. 254, p. 115243, 2022.

PIETRELLI, L.; POETA, G.; BATTISTI, C.; SIGHICELLI, M. Characterization of plastic beach debris finalized to its removal: a proposal for a recycling scheme. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 24, p. 16536–16542, 2017.

PILAPITIYA, P. G. C. N. T.; RATNAYAKE, A. S. The world of plastic waste: a review. **Cleaner Materials**, v. 11, p. 100220, 2024.

PLASTICS EUROPE. Plastics – the fast facts 2024. Bruxelas: Plastics Europe, 2024. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/>. Acesso em: 6 maio 2025.

POLI, C.; MESQUITA, D. O.; SASKA, C.; MASCARENHAS, R. Plastic ingestion by sea turtles in Paraíba State, Northeast Brazil. **Iheringia - Série Zoologia**, v. 105, n. 3, p. 265-270, 2015.

Preview 2022, ABIPLAST, São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/04/Preview2022_web.pdf>. Acesso em: 21 de jun. 2023.

POOMSAWAT, W.; POOMSAWAT, S. Pyrolysis kinetic behavior of composite polypropylene-biomass solid fuels derived via co-hydrothermal carbonization process. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 43, 2023.

QAZI, H.; LIN, R.; JAYARAMAN, K. Fibre structure preservation in composite recycling using thermolysis process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 169, p. 105482, 2021.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24–58, 2017.

RAGUSA, A.; SVELATO, A.; SANTACROCE, C.; CATALANO, P.; NOTARSTEFANO, V.; CARNEVALI, O.; PAPA, F.; RONGIOLETTI, M. C. A.; BAIOTTO, F.; DRAGHI, S.; D'AMORE, E.; RINALDO, D.; MATTA, M.; GIORGINI, E. Plasticenta: first evidence of microplastics in human placenta. **Environment International**, v. 146, 2021.

RAHMAN, A.; SARKAR, A.; YADAV, O. P.; ACHARI, G.; SLOBOSNIK, J. Potential human health risks due to environmental exposure to nano and microplastics and knowledge gaps: a scoping review. **Science of the Total Environment**, v. 757, p. 143872–143885, 2021.

REN, X.-Y.; CAO, J.-P.; ZHAO, S.-X.; ZHAO, X.-Y.; LIU, T.-L.; FENG, X.-B.; LI, Y.; ZHANG, J.; BAI, H.-C. Encapsulation Ni in HZSM-5 for catalytic hydrolysis of biomass to light aromatics. **Fuel Processing Technology**, v. 218, p. 106854, 2021.

ROCHMAN, C. M.; BROWNE, M. A.; UNDERWOOD, A. J.; FRANEKER, J. A. V.; THOMPSON, R. C.; AMARAL-ZETTLER, L. A. The ecological impacts of marine debris: unraveling the demonstrated evidence from what is perceived. **Ecology**, v. 97, n. 2, p. 302–312, 2016.

SÁ, L. C.; OLIVEIRA, M.; RIBEIRO, F.; ROCHA, T. L.; FUTTER, M. N. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: what do we know and where should we focus our efforts in the future? **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 1029–1039, 2018.

SAHA, B.; REDDY, P. K.; CHOWLU, A. C. K.; GHOSHAL, A. K. Model-free kinetics analysis of nanocrystalline HZSM-5 catalyzed pyrolysis of polypropylene (PP). **Thermochimica Acta**, v. 468, n. 1–2, p. 94–100, 2008.

SANTOS, B. P. S.; ALMEIDA, D. D.; MARQUES, M. F. V.; HENRIQUES, C. A. Degradation of polypropylene and polyethylene wastes over HZSM-5 and USY zeolites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 149, p. 798–812, 2019.

SELONEN, S.; DOLAR, A.; KOKALJ, A. J.; SKALAR, T.; DOLCET, L. P.; HURLEY, R.; VAN GESTEL, C. A. M. Exploring the impacts of plastics in soil – The effects of polyester textile fibers on soil invertebrates. **Science of the Total Environment**, v. 700, 134451, 2020.

SIDHU, N.; MASTALSKI, I.; ZOLGHADR, A.; PATEL, B.; UPPILI, S.; GO, T.; MADUSKAR, S.; WANG, Z.; NEUROCK, M.; DAUENHAUER, P. J. On the intrinsic reaction kinetics of polypropylene pyrolysis. **Matter**, v. 6, n. 10, p. 3413–3433, 2023.

SILVA, B. J. B.; MELO, A. C. S.; SILVA, D. S.; SOUSA, L. V.; QUINTELA, P. H. L.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. O. S. Thermo-catalytic degradation of PE and UHMWPE over zeolites with different pore systems and textural properties. **Cerâmica**, v. 66, p. 379–385, 2020.

SILVA, B. J. B.; SOUSA, L. V.; SARMENTO, L. R. A.; CARVALHO, R. P.; QUINTELA, P. H. L.; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R.; SILVA, A. O. S. Effect of desilication on the textural properties, acidity and catalytic activity of zeolite ZSM-23 synthesized with different structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 290, p. 109647, 2019.

SILVA, E. A.; MOITA NETO, J. M. Possibilities for environmental improvements in the polyethylene recycling process. **Polímeros**, v. 26, n. esp., p. 49–54, 2016.

SMITH, W. J.; DEWING, J.; DWYER, J. Zeolite synthesis in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -pyridine- H_2O system. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 85, p. 3623–3628, 1989.

SOLIS, M.; SILVEIRA, S. Technologies for chemical recycling of household plastics – a technical review and TRL assessment. **Waste Management**, v. 105, p. 128–138, 2020.

SOLTANIAN, S.; LEE, C. L.; LAM, S. S. A review on the role of hierarchical zeolites in the production of transportation fuels through catalytic fast pyrolysis of biomass. **Biofuel Research Journal**, v. 27, p. 1217–1234, 2020.

SOMMER, F.; DIETZE, V.; BAUM, A.; SAUER, J.; GILGE, S.; MASCHOWSKI, C.; GIERÉ, R. Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, p. 2014–2028, 2018.

SONG, Y. K.; HONG, S. H.; JANG, M.; HAN, G. M.; JUNG, S. W.; SHIM, W. J. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 8, p. 4368–4376, 2017.

SOUSA, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; QUINTELA, P. H. L.; BARBOSA, C. B. M.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of zeolite P by desilication and recrystallization of zeolites ZSM-22 and ZSM-35. **Materials Letters**, v. 217, p. 259–262, 2018.

SUN, H.; LUO, Z.; WANG, W.; LI, S.; XUE, S. Porosity roles of micro-mesostructured ZSM-5 in catalytic fast pyrolysis of cellulolytic enzyme lignin for aromatics. **Energy Conversion and Management**, v. 247, p. 114753–114763, 2021.

SWIES, A.; KOWALCZYK, A.; RUTKOWSKA, M.; DÍAZ, U.; PALOMARES, A. E.; CHMIELARZ, L. Ferrierite and its delaminated and silica-intercalated forms modified with copper as effective catalysts for NH_3 -SCR process. **Catalysts**, v. 10, n. 7, 734, 2020.

SWIES, A.; KOWALCZYK, A.; GIL, B.; CHMIELARZ, L. Dehydration of methanol and ethanol over ferrierite originated layered zeolites – the role of acidity and porous structure. **RSC Advances**, v. 12, p. 9395–9403, 2022.

TSUGE, S.; OHTANI, H.; WATANABE, C. Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates. Amsterdam: Elsevier, 2011.

UDDIN, M. N.; TECHATO, K.; TAWEEKUN, J.; RAHMAN, M. M.; RASUL, M. G.; MAHLIA, T. M. I.; ASHRAFUR, S. M. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 3115, 2018.

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva (UE) 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de junho de 2019. Relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 155, p. 1–19, 12 jun. 2019. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32019L0904>. Acesso em: 21 maio 2025.

VERBOEKEND, D.; CAICEDO-REALPE, R.; BONILLA, A.; SANTIAGO, M.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Properties and functions of hierarchical ferrierite zeolites obtained by sequential post-synthesis treatments. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 16, p. 4679–4689, 2010.

VERBOEKEND, D.; CHABANEIX, A. M.; THOMAS, K.; GILSON, J.-P.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: Peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. **CrystEngComm**, v. 13, n. 10, p. 3408, 2011.

VETHAAK, A. D.; LEGLER, J. Microplastics and human health. **Science**, v. 371, n. 6530, p. 672–674, 2021.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

WANG, S.; HE, B.; TIAN, R.; SUN, C.; DAI, R.; LI, X.; WU, X.; AN, X.; XIE, X. Ni-hierarchical Beta zeolite catalysts were applied to ethanol steam reforming: Effect of sol gel method on loading Ni and the role of hierarchical structure. **Molecular Catalysis**, v. 453, p. 64–73, 2018.

WENG, Y.; QIU, S.; MA, L.; LIU, Q.; DING, M.; ZHANG, Q.; ZHANG, Q.; WANG, T. Jet-fuel range hydrocarbons from biomass-derived sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 catalyst. **Catalysts**, v. 5, p. 2147–2160, 2015.

XIE, C.; LIU, F.; YU, S.; XIE, F.; LI, L.; ZHANG, S.; YANG, J. Catalytic cracking of polypropylene into liquid hydrocarbons over Zr and Mo modified MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 1, p. 79–82, 2008.

XU, H.; YU, Y.; ZHU, L.; BIAN, C.; ZHAI, H.; TONG, J.; WU, H.; SHEN, C. Preparation of aluminosilicate ferrierite zeolite nanosheets with controllable thickness in the presence of a sole organic structure directing agent. **Molecules**, v. 25, n. 4, p. 771, 2020.

ZIMMERMANN, L.; DIERKES, G.; TEMES, T. A.; VOLKER, C.; WAGNER, M. Benchmarking the in vitro toxicity and chemical composition of plastic consumer products. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 11467–11477, 2019.

**APÊNDICE A – PRODUTOS IDENTIFICADOS NA PIRÓLISE NÃO CATALÍTICA
DO POLIPROPILENO A 500 °C.**

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)
Alcanos				
5,144	pentano	72	5	6,66
9,884	4-metil-heptano	114	8	0,67
18,356	2,6-dimetil-nonano	156	11	0,23
18,501	4-metil-decano	156	11	0,21
23,301	1-propil-3-etil-5-metil-ciclohexano	168	12	0,74
			Total	8,51
Alcenos				
4,586	propeno	42	3	8,60
6,013	2-metil-1-penteno	84	6	3,49
6,925	2,4-dimetil-1-penteno	98	7	1,29
9,650	3,5-dimetil-2-hexeno	112	8	0,62
11,345	3,3,5-trimetil-1-hexeno	126	9	0,40
12,390	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	24,68
13,833	3,3,5-trimetil-Ciclohexeno	124	9	0,22
14,227	2,4,6-trimetil-1-hepteno	140	10	2,45
17,843	4-metil-2-deceno	154	11	0,48
17,952	2-isopropil-1-octeno	154	11	0,36
20,851	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	2,65
20,992	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	1,34
22,481	7-metil-1-undeceno	168	12	0,73
25,339	4,5-dimetil-2-undeceno	182	13	0,25
27,506	tetradeceno	196	14	0,28
28,126	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	5,23
28,367	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	1,15
28,632	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	3,77
29,426	2,4,6,8,10-pentametil-1-undeceno	224	16	0,77
34,195	2,4,6,8,10-pentametil-1-trideceno	252	18	1,78
34,871	2,4,6,8,10-pentametil-1-trideceno	252	18	0,75

38,919	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno	294	21	1,83
39,426	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno	294	21	1,38
42,418	2,4,6,8,10,12,14-heptametil-1-heptadeceno	236	24	1,20
45,342	2,4,6,8,10,12,14,16-octametil-1-nonadeceno	378	27	1,17
48,338	2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonametil-1-heneicoseno	420	30	0,95
			Total	67,84
Dienos				
13,518	2,4-dimetil-2,4-heptadieno	124	9	0,32
14,996	2,6-dimetil-1,6-octadieno	138	10	0,46
30,228	2,4,6,8,10-pentametil-1,10-undecadieno	222	16	0,86
35,976	2,4,6,8,10,12-hexametil-1,12-tridecadieno	264	19	1,16
40,000	2,4,6,8,10,12,14-heptametil-1,14-pentadecadieno	306	22	0,45
40,258	2,4,6,8,10,12,14-heptametil-1,14-pentadecadieno	306	22	1,39
43,498	2,4,6,8,10,12,14,16-octametil-1,16-heptadecadieno	348	25	1,54
46,388	2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonametil-1,18-nonadecadieno	390	28	1,69
49,618	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-decametil-1,20-heneicosadieno	432	31	1,66
52,162	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-decametil-1-tricosadieno	462	33	0,74
53,977	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22-undecametil-1,22-tricosadieno	474	34	1,61
60,459	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24-dodecametil-1,24-pentacosadieno	516	37	1,47
70,503	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26-tridecametil-1,26-heptacosadieno	558	40	1,35
			Total	14,70
Outros				
4,313	dióxido de carbono	44	-	1,89
	não identificados	-	-	7,05
			Total	8,94

**APÊNDICE B – PRODUTOS IDENTIFICADOS NA PIRÓLISE CATALÍTICA DO
POLIPROPILENO COM FERRIERITA A 500 °C.**

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)
Alcanos				
5,215	pentano	72	5	9,73
9,930	4-metil-heptano	114	8	1,06
18,366	2,6-dimetil-nonano	156	11	0,29
18,513	4-metil-decano	156	11	0,22
27,964	octil-ciclohexano	196	14	1,39
33,353	undecil-ciclohexano	238	17	0,73
35,280	2,3-dimetil-heptadecano	268	19	0,39
			Total	13,80
Alcenos				
4,659	propeno	42	3	15,56
6,08	2-metil-1-penteno	84	6	2,61
6,979	2,4-dimetil-1-penteno	98	7	2,58
9,691	3,5-dimetil-2-hexeno	112	8	1,33
11,388	3,3,5-trimetil-1-hexeno	126	9	0,71
12,152	2,3-dimetil-2-hepteno	126	9	7,38
12,407	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	18,66
13,877	3,3,5-trimetil-Ciclohexeno	124	9	0,82
14,246	2,4,6-trimetil-1-hepteno	140	10	1,74
15,839	3,7-dimetil-1-octeno	140	10	0,34
17,855	4-metil-2-deceno	154	11	0,48
17,966	2-isopropil-1-octeno	154	11	0,46
20,856	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	1,78
20,999	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	0,93
21,599	2,2-dimetil-3-deceno	168	12	0,37
22,047	2,2-dimetil-3-deceno	168	12	0,24
22,49	7-metil-1-undeceno	168	12	0,70
22,703	8-metil-1-undeceno	168	12	0,26
25,344	4,5-dimetil-2-undeceno	182	13	0,26
27,459	tetradeceno	196	14	0,23

28,124	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	3,31
28,369	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	0,61
28,63	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	2,30
29,429	2,4,6,8,10-pentametil-1-undeceno	224	16	0,60
34,197	2,4,6,8,10-pentametil-1-trideceno	252	18	0,96
34,876	2,4,6,8,10-pentametil-1-trideceno	252	18	0,40
37,056	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno	280	20	0,18
38,759	eicoseno	280	20	0,37
38,925	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno	294	21	1,25
39,427	2,4,6,8,10,12-hexametil-1-pentadeceno	294	21	0,75
42,42	2,4,6,8,10,12,14-heptametil-1-heptadeceno	236	24	0,94
45,345	2,4,6,8,10,12,14,16-octametil-1-nonadeceno	378	27	0,54
48,343	2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonametil-1-heneicoseno	420	30	0,37
			Total	70,00
Dienos				
8,272	2-metil-2,3-hexadieno	96	7	1,26
40,002	2,4,6,8,10,12,14-heptametil-1,14-pentadecadieno	306	22	0,33
52,168	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-decametil-1-tricosadieno	462	33	0,28
			Total	1,88
Outros				
4,352	dióxido de carbono	44	-	2,12
-	não identificados	-	-	12,20
			Total	14,32

**APÊNDICE C – PRODUTOS IDENTIFICADOS NA PIRÓLISE CATALÍTICA DO
POLIPROPILENO COM FERRIERITA DESSILICADA E SUAS VERSÕES
IMPREGNADAS COM NÍQUEL A 500 °C**

Tempo de retenção (min)	Composto	Massa molar (g/mol)	Número de carbonos	Área (%)			
				PP + FER/ deSi	PP + 05Ni/ FER/ deSi	PP + 10Ni/ FER/ deSi	PP + 20Ni/ FER/ deSi
Alcanos							
5,299	1,1-dimetil- ciclopropano	70	5	6,9	7,2	7,0	7,0
27,958	octil-ciclohexano	196	14	0,3	0,3	0,3	0,5
33,347	undecil-ciclohexano	238	17	0,2	0,2	0,2	0,2
			Total	7,4	7,7	7,5	7,7
Alcenos							
4,556	propeno	42	3	7,0	5,8	5,5	7,9
4,719	2-buteno	56	4	9,0	8,7	8,2	9,8
5,143	2-peneno	70	5	4,3	4,0	3,7	5,1
5,671	1-hexeno	84	6	0,6	0,8	0,7	0,7
5,756	2,3-dimetil-1-buteno	84	6	1,2	1,3	1,3	1,1
6,010	2-metil-1-penteno	84	6	1,6	1,7	1,8	1,8
6,252	3-metil-2-penteno	84	6	6,1	6,4	6,3	5,8
6,477	3-metil-2-penteno	84	6	1,5	1,7	1,7	1,4
6,914	2,4-dimetil-1- penteno	98	7	0,8	0,9	1,0	1,2
7,051	3,4-dimetil-2- penteno	98	7	1,3	1,4	1,5	1,4
7,168	3-metil-2-hexeno	98	7	0,7	0,8	0,8	0,6
7,318	2-metil-3-hexeno	98	7	1,5	1,6	1,5	1,2
7,614	5-metil-2-hexeno	98	7	0,3	0,4	0,4	0,3
7,781	2-metil-1-hexeno	98	7	1,4	0,9	1,4	1,5
8,151	3-etil-1-penteno	98	7	3,9	4,2	4,0	3,6
8,346	3-metil-3-hexeno	98	7	1,1	1,2	1,2	0,9
8,454	hepteno	98	7	0,6	0,8	0,8	0,5
9,282	2,4-dimetil-3-hexeno	112	8	0,9	1,0	1,0	1,0

9,470	2,4-dimetil-1-hexeno	112	8	0,7	0,8	0,8	0,8
9,566	2,2-dimetil-3-hexeno	112	8	0,8	0,9	0,8	0,7
9,620	3,5-dimetil-2-hexeno	112	8	0,8	0,9	0,9	1,0
9,806	2,5-dimetil-2-hexeno	112	8	1,8	1,8	1,7	1,7
10,533	6-metil-2-hepteno	112	8	0,9	0,9	0,9	0,8
10,735	4-metil-3-hepteno	112	8	1,0	0,7	1,1	0,9
10,851	3-etil-2-hexeno	112	8	0,6	0,7	0,7	0,6
10,936	octeno	112	8	1,6	1,6	1,5	1,3
11,020	octeno	112	8	1,2	1,2	1,2	1,0
11,288	octeno	112	8	1,2	1,2	1,5	1,6
12,090	2,3-dimetil-2-hepteno	126	9	3,0	2,8	3,0	3,7
12,355	2,4-dimetil-1-hepteno	126	9	1,3	1,2	1,3	2,0
12,487	2,6-dimetil-3-hepteno	126	9	1,4	1,4	1,4	1,2
12,701	noneno	126	9	1,0	1,0	1,0	0,7
12,905	noneno	126	9	1,1	1,2	1,2	0,8
13,176	7-metil-3-octeno	126	9	0,9	0,9	0,9	0,7
13,480	noneno	126	9	0,6	0,7	0,9	0,6
13,693	noneno	126	9	1,0	1,1	1,1	0,8
13,841	2,4,6-trimetil-1-hepteno	140	10	0,8	0,8	1,0	1,0
13,930	3,7-dimetil-1-octeno	140	10	0,5	0,4	0,5	0,4
15,037	2,6-dimetil-3-octeno	140	10	0,5	0,5	0,5	0,5
15,380	2,2-dimetil-3-octeno	140	10	0,4	0,4	0,4	0,4
15,799	deceno	140	10	0,6	0,6	0,6	0,5
16,116	deceno	140	10	0,5	0,5	0,5	0,4
16,205	deceno	140	10	0,7	0,8	0,8	0,6
16,278	Deceno	140	10	0,5	0,5	0,5	0,5
16,469	deceno	140	10	1,6	1,6	1,7	1,4
17,437	2,3,7-trimetil-2-octeno	154	11	0,3	0,3	0,3	0,2
17,526	5-metil-1-deceno	154	11	0,8	0,8	0,7	0,6
17,967	2-metil-3-Deceno	154	11	0,6	0,6	0,6	0,5
18,259	undeceno	154	11	0,7	0,9	0,8	0,6

18,384	2-isopropiril-1-octeno	154	11	0,3	0,5	0,5	0,4
18,756	8-metil-2-deceno	154	11	0,5	0,5	0,5	0,3
19,281	undeceno	154	11	0,6	0,7	0,7	0,5
19,659	undeceno	154	11	0,2	0,2	0,2	0,3
19,833	undeceno	154	11	0,4	0,3	0,6	0,7
20,981	2,4,6-trimetil-1-noneno	168	12	0,5	0,4	0,6	0,5
21,794	10-metil-3-undeceno	168	12	0,6	0,5	0,7	0,5
22,491	7-metil-1-undeceno	168	12	0,3	0,3	0,2	0,2
22,827	dodeceno	168	12	0,4	0,4	0,2	0,2
23,099	dodeceno	168	12	0,3	0,3	0,3	0,3
23,342	dodeceno	168	12	0,4	0,5	0,5	0,4
23,516	dodeceno	168	12	0,2	0,3	0,3	0,2
25,997	trideceno	182	13	0,4	0,5	0,5	0,5
27,221	tetradeceno	196	14	0,3	0,3	0,2	0,4
27,607	tetradeceno	196	14	0,4	0,4	0,3	0,3
28,061	2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno	210	15	0,2	0,2	0,2	0,4
Total				79,3	79,5	80,0	80,4
Dienos							
-	-	-	-	-	-	-	-
Total				0,0	0,0	0,0	0,0
Outros							
4,313	dióxido de carbono	44	-	2,9	2,0	1,8	2,5
	não identificados	-	-	10,5	10,8	10,8	9,4
Total				13,4	12,8	12,6	11,9