

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN**

Ana Claudia Bezerra de Queiróz

**Preparo de compósito óxido-zeólita Beta via mecanoquímica: Avaliação  
da atividade catalítica**

MOSSORÓ  
2024

Ana Claudia Bezerra de Queiróz

**Preparo de compósito óxido-zeólita Beta via mecanoquímica: Avaliação da atividade catalítica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Área de Concentração: Recursos Naturais. Linha de pesquisa: Tecnologia Ambiental

ORIENTADOR: Prof. Dr. Vinícius Patrício Santos Caldeira.

COORIENTADORA: Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira

MOSSORÓ  
2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

**Catálogo da Publicação na Fonte.**  
**Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Q3p      Queiróz, Ana Claudia Bezerra de  
            Preparo de compósito óxido-zeólita Beta via  
            mecanoquímica: Avaliação da atividade catalítica. / Ana  
            Claudia Bezerra de Queiróz. - Mossoró, 2024.  
            54p.

            Orientador(a): Prof. Dr. Vinícius Patrício Santos  
            Caldeira.

            Coorientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias  
            Santos Caldeira.

            Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-  
            Graduação em Ciências Naturais). Universidade do  
            Estado do Rio Grande do Norte.

            1. Catalisadores. 2. Zeólita. 3. Mecanoquímica. 4.  
            Termodegradação. I. Caldeira, Vinícius Patrício Santos. II.  
            Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pois me sustentou até aqui.

Aos meus familiares e amigos por todo o apoio.

A Pablo, meu maior incentivador, pelo companheirismo e amor.

Aos amigos da graduação, mestrado e laboratório, em especial Tony, Raíssa, Larissa e Miguel por toda ajuda e risadas.

A Anne Gabriella e Adriana por todos os ensinamentos como profissional e ser humano.

Por fim, agradeço ao meu orientador Vinícius pela amizade e dedicação em me ensinar ao longo de todos esses anos.

## RESUMO

As zeólitas são catalisadores de grande relevância industrial. Em função disso, buscam-se modificações nesses materiais que ampliem e otimizem sua atividade catalítica. Uma delas é a preparação de compósito óxido metálico-zeólita, que combina as propriedades individuais de ambos componentes. Os óxidos de magnésio (Mg) e zinco (Zn) possuem baixo custo e atividade catalítica comparável frente à metais nobres, tornando-os materiais com potencial para ser combinados às zeólitas. Os compósitos podem ser preparados via mecanoquímica, que se destaca pela simplicidade e rapidez. Apesar disso, essa rota e as variáveis do processo de preparação foram pouco estudadas. Diante dessa perspectiva, este estudo investigou a preparação e o desempenho catalítico de compósito Mg-ZnO-zeólita Beta, preparados por mecanoquímica em diferentes tempos de moagem (5, 10 e 30 min) e percentual de óxido (10 e 20%). A atividade catalítica do compósito foi avaliada pela termodegradação do polietileno de alta densidade por termogravimetria. Os resultados demonstraram que os catalisadores provocaram um impacto significativo na termodegradação do polímero, reduzindo as temperaturas de degradação e possivelmente modificando os produtos gerados. A presença do Mg-ZnO no compósito foi capaz de reduzir a formação de coque e, possivelmente, promover a geração de compostos de maior massa molecular. Além disso, o tempo de mecanoquímica foi uma variável relevante na modificação das propriedades e atividade dos catalisadores, enquanto o percentual de óxido parece ser menos determinante. Dessa forma, os compósitos preparados demonstram-se promissores para atuar como catalisadores na degradação de polímeros. Além disso, a mecanoquímica mostrou-se uma rota simples, rápida e eficiente para a preparação de compósitos óxido metálico-zeólita, capaz de produzir catalisadores com propriedades otimizadas, contribuindo para o desenvolvimento econômico e industrial.

**Palavras-chave:** Catalisadores; zeólita; mecanoquímica; termodegradação.

## ABSTRACT

Zeolites are highly relevant industrial catalysts, and modifications are sought to enhance and optimize their catalytic activity. One such modification involves the preparation of metal oxide-zeolite composites, combining the individual properties of both components. Magnesium (Mg) and zinc (Zn) oxides are low-cost materials with catalytic activity comparable to noble metals, making them promising for combination with zeolites. Composites can be prepared via mechanochemistry, known for its simplicity and speed. However, this route and the preparation process variables have been underexplored. This study investigated the preparation and catalytic performance of Mg-ZnO-Beta zeolite composite via mechanochemistry at different milling times (5, 10, and 30 min) and oxide percentages (10 and 20%). The catalytic activity was evaluated by the thermodegradation of high-density polyethylene using thermogravimetry. Results showed that the catalysts significantly impacted polymer thermodegradation, lowering degradation temperatures and potentially altering the generated products. The presence of Mg-ZnO in the composite reduced coke formation and possibly promoted higher molecular weight compound generation. Milling time was a relevant variable in modifying properties and catalyst activity, while the oxide percentage seemed less decisive. These prepared composites show promise as catalysts for polymer degradation. Mechanochemistry proved to be a simple, fast, and efficient route for metal oxide-zeolite composite preparation, yielding catalysts with optimized properties and contributing to economic and industrial development.

**Keywords:** Catalysts; zeolite; mechanochemistry; thermodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Representação esquemática da formação estrutural de uma zeólita. ....                                                                                     | 12 |
| Figura 2 - Dimensionalidades dos sistemas de canais das zeólitas.....                                                                                                | 13 |
| Figura 3 - Representação esquemática dos sítios ácidos de Brønsted em zeólitas..                                                                                     | 14 |
| Figura 4 - Espécies ácidas contendo alumínio <i>extra-framework</i> e <i>framework-associated</i> responsáveis pela acidez Lewis em zeólitas.....                    | 15 |
| Figura 5 - Unidade de construção (a) estrutura de hélice paralela (b) plano estrutural (c) estrutura tridimensional do polimorfo A (d). ....                         | 16 |
| Figura 6 - Polimorfos A, B, e C e suas sequências de empilhamento.....                                                                                               | 17 |
| Figura 7 - Estrutura da zeólita Beta vista ao longo da direção [010]. ....                                                                                           | 17 |
| Figura 8 - Representação dos poros da zeólita Beta. ....                                                                                                             | 18 |
| Figura 9 - Relação entre o grau de mistura e a distância interfacial de híbridos óxido metálico-zeólita. ....                                                        | 20 |
| Figura 10 - Variações realizadas na preparação dos compostos.....                                                                                                    | 25 |
| Figura 11 - Curvas TG e DTG do Mg-ZnO-ncal. ....                                                                                                                     | 28 |
| Figura 12 - DRX do Mg-ZnO não calcinado e calcinado a 350, 550 e 800 °C. ....                                                                                        | 29 |
| Figura 13 – Fases identificadas para o Mg-ZnO. ....                                                                                                                  | 30 |
| Figura 14 - Morfologia das partículas de Mg-ZnO por MEV (a-c) e mapeamento elementar EDS (d-g). ....                                                                 | 31 |
| Figura 15 - Difrátogramas de raio-X da zeólita Beta e dos compósitos preparadas com variação de tempo (a) e percentual de óxido (b). ....                            | 32 |
| Figura 16 – Mapeamento elementar por EDS das amostras T5 (a) TP10 (b) T30 (c) e TP20 (d). ....                                                                       | 34 |
| Figura 17 - Isotermas de adsorção e dessorção a 77 K das zeólitas.....                                                                                               | 35 |
| Figura 18 - Micrografias das zeólitas Beta (a) T5 (b) TP10 (c) T30(d) TP20(e). ....                                                                                  | 37 |
| Figura 19 - Efeito do tempo de mecanoquímica nas zeólitas beta (a) T5 (b) TP10 (c) T30(d).....                                                                       | 38 |
| Figura 20 - Curvas TG (a) e DTG (b) da termodegradação térmica e termocatalítica do PEAD. ....                                                                       | 39 |
| Figura 21 -. Curvas de conversão (a) curvas de conversão na faixa de 10-60% (b) e 90-100% (c) curvas DTG (d) com catalisadores preparados em diferentes tempos. .... | 41 |

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 - Curvas de conversão (a) curvas de conversão na faixa de 10-60% (b) e 90-100% (c) curvas DTG (d) com catalisadores preparados com diferentes percentuais..... | 45 |
| Figura 23 - Correlação entre a $T_{\text{máx}}$ e $V_{\text{TOTAL}}$ (a) $T_{\text{máx}}$ e $S_{\text{EXT}}$ (b).....                                                    | 46 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Subclassificação das zeólitas em função dos microporos.....                            | 12 |
| Tabela 2 - Composição química do Mg-ZnO.....                                                      | 31 |
| Tabela 3 - Composição química da zeólita Beta pura e dos compósitos determinada por ICP-OES. .... | 33 |
| Tabela 4 - Composição química da zeólita Beta e dos compósitos determinada por EDS.....           | 34 |
| Tabela 5 - Propriedades texturais das zeólitas.....                                               | 36 |

## SUMÁRIO

|                                                       |           |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO .....</b>                               | <b>8</b>  |
| <b>OBJETIVOS.....</b>                                 | <b>10</b> |
| OBJETIVO GERAL .....                                  | 10        |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                            | 10        |
| <b>ESTADO DA ARTE .....</b>                           | <b>11</b> |
| ZEÓLITAS .....                                        | 11        |
| 1.1.1    Zeólita Beta .....                           | 15        |
| CATALISADORES MODIFICADOS COM MG E ZN .....           | 18        |
| PREPARAÇÃO DE COMPÓSITO ÓXIDO METÁLICO-ZEÓLITA .....  | 19        |
| 1.1.2    Mecanoquímica .....                          | 20        |
| DEGRADAÇÃO DE POLIOLEFINAS VIA TERMOGRAVIMETRIA ..... | 21        |
| <b>METODOLOGIA .....</b>                              | <b>24</b> |
| SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA .....                         | 24        |
| PREPARAÇÃO DO MG-ZNO .....                            | 24        |
| PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO.....                          | 25        |
| 1.1.3    Mecanoquímica .....                          | 25        |
| CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS .....                  | 26        |
| TERMODEGRADAÇÃO DO PEAD .....                         | 27        |
| <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                   | <b>28</b> |
| CARACTERIZAÇÕES DO MG-ZNO.....                        | 28        |
| CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS .....                  | 31        |
| ATIVIDADE CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO PEAD.....       | 38        |
| 1.1.4    Efeito do tempo de mecanoquímica .....       | 40        |
| 1.1.5    Efeito do percentual de óxido .....          | 44        |
| <b>CONCLUSÕES.....</b>                                | <b>47</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                              | <b>48</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>                                    | <b>54</b> |
| ANEXO A – PARÂMETROS DE REFINAMENTO DE RIETVELD. .... | 54        |
| ANEXO B – AJUSTE DO REFINAMENTO DE RIETVELD. ....     | 54        |

## INTRODUÇÃO

As zeólitas são sólidos cristalinos microporosos amplamente reconhecidos e empregados como catalisadores no processamento e refinamento do petróleo (Palčić; Valtchev, 2020). Além disso, a atuação como catalisador se estende a outras reações, como craqueamento de polímeros, devido às propriedades ácidas e à acessibilidade de sua estrutura (Serrano; Escola; Pizarro, 2013; Weitkamp, 2000). Diante do notável potencial desses materiais, pesquisas têm se concentrado na busca por modificações que ampliem e otimizem sua eficácia catalítica, incluindo a combinação com metais e óxidos metálicos (Andana, *et al.*, 2021; Chernyak, *et al.*, 2023; Fermoso, *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017; Joshi *et al.*, 2020; Salazar; Becker; Grünert, 2015).

A preparação de compósitos óxido metálico-zeólita, utilizando óxidos de metais de baixo custo como magnésio (Mg) e zinco (Zn), é uma alternativa promissora em comparação com o uso de metais nobres, oferecendo vantagens como melhor relação custo-benefício e atividade catalítica comparável (Crocker; Santillan-Jimenez, 2020; Fermoso, *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2021; Yusuff *et al.*, 2021). Os óxidos de magnésio e zinco possuem sítios básicos e ácidos, respectivamente. Diante disso, ao serem combinados às zeólitas, eles podem propiciar a formação de um material com diferentes propriedades ácidas, incluindo a distribuição, força, concentração e presença de sítios com propriedades diferentes (Fermoso, *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017).

Os compósitos óxido metálico-zeólita podem ser preparados via mecanoquímica. Essa rota de obtenção se destaca por sua simplicidade, rapidez, escalabilidade e pelo fato de não requerer solventes (Mateti *et al.*, 2021; Schreyer *et al.*, 2019; Song *et al.*, 2021). Este último fator, torna o processo mais econômico, além de reduzir o consumo de reagentes e geração de resíduos que acarretam danos ambientais. No entanto, apesar do potencial desses catalisadores e da rota de preparação da mecanoquímica, o desempenho catalítico do compósito obtido e as condições experimentais dessa preparação ainda necessitam ser estudadas.

A análise da degradação de poliolefinas por termogravimetria pode ser utilizada como uma ferramenta para investigar a atividade catalítica do compósito formado, fornecendo informações sobre a redução da temperatura de degradação, alterações nos mecanismos de reação e mudanças nos produtos formados, além de ser uma reação com elevado interesse econômico e ambiental, devido à crescente

necessidade de soluções para a reciclagem e reutilização de resíduos plásticos. (Caldeira *et al.*, 2017a; Caldeira *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2021).

Portanto, considerando as potencialidades do desenvolvimento de um catalisador compósito utilizando um óxido de Mg e Zn e zeólita Beta via mecanoquímica, este trabalho relata o desenvolvimento desse material e a avaliação de suas propriedades por meio da termodegradação catalítica de poliolefinas. Dessa forma, pretende-se contribuir para o avanço do conhecimento quanto à síntese de catalisadores, oferecendo uma rota de preparação simples e escalonável para a produção de catalisadores com propriedades otimizadas, com potencial impacto no desenvolvimento econômico, social e ambiental.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

Preparar compósito óxido metálico-zeólita Beta por mecanoquímica e verificar sua atividade catalítica.

### **Objetivos específicos**

- Preparar um óxido com potencial para modificar as propriedades da zeólita Beta;
- Verificar a eficácia da mecanoquímica como rota para preparação de compósito óxido metálico-zeólita Beta;
- Verificar a influência do percentual de óxido e do tempo de mecanoquímica na preparação do compósito;
- Comparar as propriedades texturais, composição química e morfologia da zeólita Beta e dos compósitos;
- Analisar variações na atividade catalítica dos compósitos pela reação de termodegradação do polietileno de alta densidade;

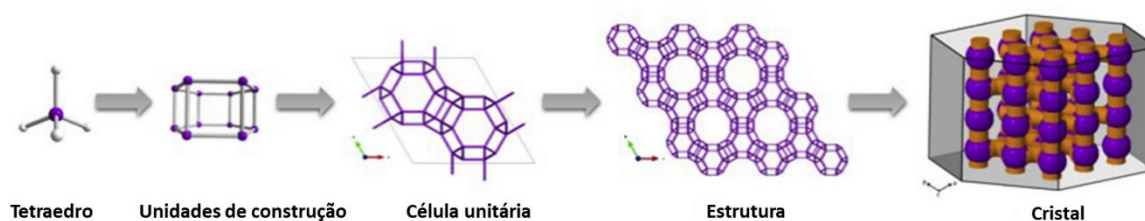
## ESTADO DA ARTE

### Zeólitas

As zeólitas são sólidos cristalinos microporosos amplamente utilizadas como catalisadores no processamento e refino do petróleo. Além disso, elas têm sido relatadas como catalisadores em outras reações, como pirólise de biomassa, reações de isomerização e craqueamento de polímeros (Caldeira *et al.*, 2017a; Jiang *et al.*, 2022; Kadja *et al.*, 2023; Lima *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2024; Mardiana *et al.*, 2022; Palčić; Valtchev, 2020). A eficiência das zeólitas como catalisadores nessas e em outras reações decorre, principalmente, de suas características estruturais e propriedades ácidas (Coelho *et al.*, 2012).

As zeólitas foram inicialmente definidas como aluminossilicatos, porém esse conceito foi posteriormente ampliado para compreender estruturas formadas por outros elementos, como fósforo e germânio. A estrutura das zeólitas é formada pelo compartilhamento de vértices entre tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si, Al, Ge, P$  entre outros). Esses tetraedros podem se ligar formando arranjos de diferentes formas. A formação desses arranjos deve obedecer à regra de Löwenstein, a qual estabelece a impossibilidade de ligações  $Al-O-Al$  devido à carga negativa dos tetraedros de alumínio (Weitkamp, 2000). Apesar dessa restrição, existe um grande número de formas nas quais estes tetraedros se organizam, formando as unidades de construção. Essas unidades por si só ou combinadas, formam as células unitárias, estas que organizam-se gerando as diversas estruturas reportadas pelo banco de dados da *International Zeolite Association (IZA)* representadas por códigos de três letras (IZA, 2024; Sánchez; Pariente, 2011; Weitkamp, 2000). A Figura 1 ilustra a descrição da estrutura de uma zeólita a partir das unidades de formação.

Figura 1 - Descrição esquemática da estrutura de uma zeólita a partir das unidades de construção.



Fonte: Adaptado de Palčić e Valtchev (2020).

Em função dessa variabilidade possível para a construção das estruturas zeolíticas, as características dos sistemas de canais e das cavidades que constituem os microporos presentes nesses materiais distinguem-se entre as topologias. Assim, as zeólitas podem ser classificadas em função do tamanho dos poros e a dimensionalidade dos canais interconectados (Moliner; Martínez; Corma, 2015).

Os poros zeolíticos estão na faixa de diâmetro de poro (dp) microporoso ( $dp < 2$  nm) (Thommes *et al.*, 2015). Estes são subclassificados em função dos diferentes diâmetros de microporos, como visto na Tabela 1.

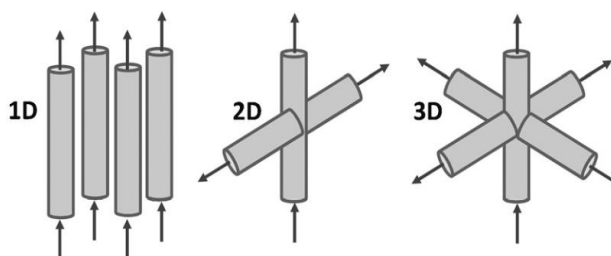
Tabela 1 - Subclassificação das zeólitas em função dos microporos.

| <b>Classificação</b>             | <b>Número de membros e faixa de dp</b>                               |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Zeólitas de poros pequenos       | Poros com anéis de 8 membros (átomos T) e dp de 0,30 a 0,45nm        |
| Zeólitas de poros intermediários | Poros com anéis de 10 membros (átomos T) e dp de 0,45 a 0,60 nm      |
| Zeólitas de poros largos         | Poros com anéis de 12 membros (átomos T) e dp de 0,60 a 0,80 nm      |
| Zeólitas de poros super largos   | Poros com anéis de mais de 12 membros (átomos T) e dp de 0,80 a 2 nm |

Fonte: Adaptado de Guisnet e Ribeiro (2004) e Weitkamp (2000).

A interconexão dos canais porosos das zeólitas resulta em outra classificação quanto à dimensionalidade. Assim, o sistema de canais formados pelo arranjo dos poliedros na estrutura das zeólitas pode ser classificado como unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D), conforme visto na Figura 2 (Moliner; Martínez; Corma, 2015).

Figura 2 - Dimensionalidades dos sistemas de canais das zeólitas.



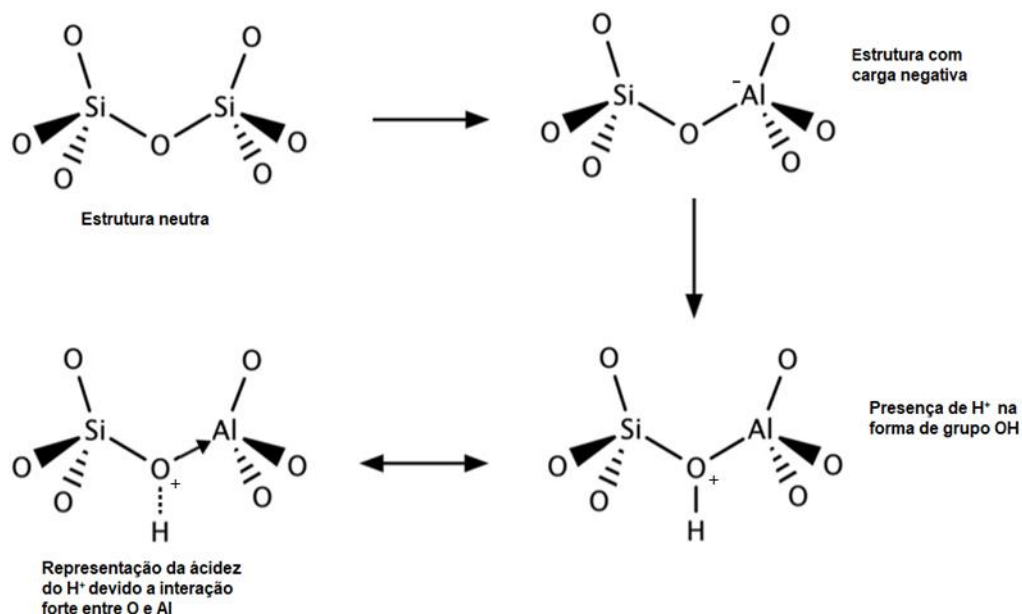
Fonte: Moliner, Martínez e Corma (2015).

As características estruturais das zeólitas são importantes ao avaliar sua aplicação como catalisadores, pois a faixa de abertura e as dimensões dos sistemas de canais da estrutura porosa estão intimamente ligados com a atividade catalítica. Essas classificações fornecem a base para compreender a seletividade de forma das zeólitas, seja a seletividade de reagente, intermediário ou produto, permitindo conhecer os benefícios potenciais de cada topologia para reação de interesse (Moliner; Martínez; Corma, 2015; Weitkamp, 2000).

Além das características estruturais mencionadas, as zeólitas possuem sítios ácidos capazes de atuar em diversas reações. A acidez das zeólitas é comumente diferenciada por sua natureza, como sítios de Brønsted e Lewis (Weitkamp, 2000).

Os sítios ácidos de Brønsted são doadores de prótons. Os prótons ácidos ( $H^+$ ), como também cátions metálicos, estão presentes compensando a carga negativa da estrutura em virtude da diferença de carga entre o  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ . O  $H^+$  é estabilizado ligando-se a um átomo de oxigênio do tetraedro e formando grupos hidroxila em ponte (Grecco; Rangel; Urquieta-González, 2013). A ligação O-H desse grupo é enfraquecida pela forte interação entre o oxigênio e o alumínio da estrutura, resultando no aumento da força ácida do próton. (Grifoni *et al.*, 2021; Guisnet; Ribeiro, 2004; Sánchez; Pariente, 2011; Weitkamp, 2000). O esquema representativo dos sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas pode ser visto na Figura 3.

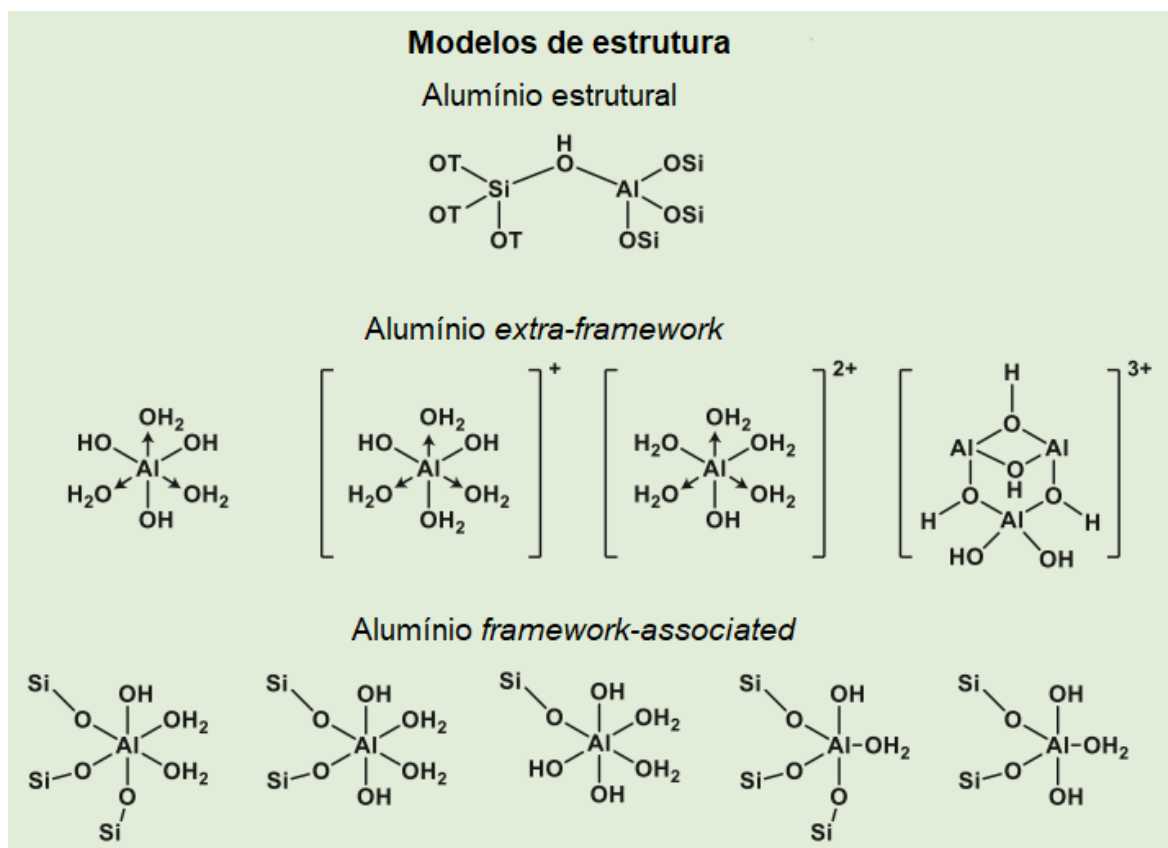
Figura 3 - Representação esquemática dos sítios ácidos de Brønsted em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Grifoni *et al.* (2021) e Grecco, Rangel e Urquieta-González (2013).

Já os sítios ácidos de Lewis são aceptores de elétrons. A elucidação de como esses sítios estão presentes nas zeólitas é uma área de maior complexidade, pois os sítios ácidos de Lewis podem estar presentes em diferentes formas em função da versatilidade estrutural do alumínio. Uma das formas é a “*extra-framework aluminium*” que consiste em espécies ácidas contendo alumínio removido da estrutura pela hidrólise das ligações Si-O-Al. Há também a presença de acidez de Lewis pela “*framework-associated’ aluminium*”, neste caso as espécies ácidas de alumínio não estão totalmente removidas da estrutura das zeólitas e podem apresentar geometrias tetraédricas ou octaédricas interconvertíveis (Ravi; Sushkevich; Van Bokhoven, 2020). A Figura 4 ilustra estruturas ácidas de Lewis contendo alumínio *extra-framework* e *framework-associated*.

Figura 4 - Espécies ácidas contendo alumínio *extra-framework* e *framework-associated* responsáveis pela acidez Lewis em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Ravi, Sushkevich e Van Bokhoven (2020).

A acidez das zeólitas é uma propriedade importante para sua aplicação na catálise pois muitas reações são catalisadas por sítios ácidos (Serrano; Escola; Pizarro, 2013). A existência de sítios ácidos é relacionada à presença de átomos de alumínio, além disso, a natureza e a força dos sítios ácidos dependem da quantidade, tipo de coordenação e da posição na estrutura, e assim, dependem também da topologia da zeólita (Palčić; Valtchev, 2020).

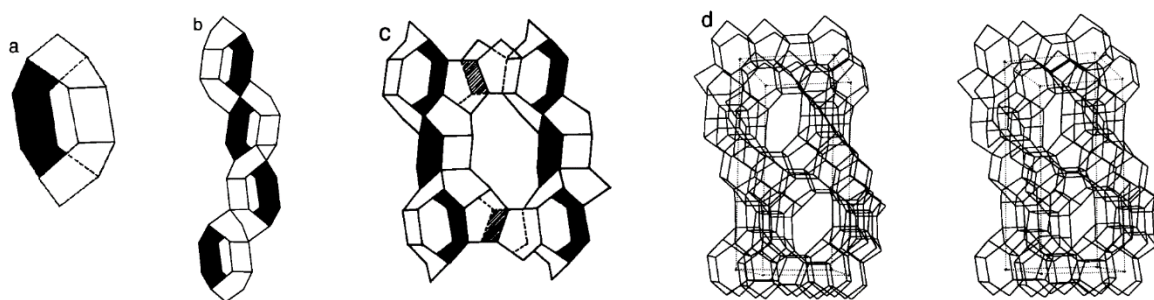
### 1.1.1 Zeólita Beta

A zeólita Beta é uma das zeólitas extensivamente aplicadas na indústria, compondo o grupo das *big-five*, que corresponde às cinco zeólitas mais aplicadas. Ela foi sintetizada pela primeira vez pelos laboratórios da *Mobil Research and Development*, e possui seu nome derivado de *Zeolite Beta polymorph A* (Higgins et

*al.*, 1988; IZA, 2024). Ela apresenta topologia do tipo BEA, célula unitária tetragonal com grupo espacial  $P4122$ , parâmetros de célula  $a=b=12,661 \text{ \AA}$  e  $c= 26,406 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  (IZA, 2024).

A estrutura BEA é descrita a partir da unidade de construção representada na Figura 5 - a. Essa unidade é descrita por dois anéis de seis membros, conectados por dois anéis de quatro membros e quatro anéis de cinco membros. Essas unidades se conectam ao longo da direção  $[001]$ , formando estruturas de hélice paralela, representada na Figura 5 - b. Essas últimas, se interconectam por anéis de quatro membros formando um plano estrutural (Figura 5 - c), que ao unirem-se formam as estruturas tridimensionais, Figura 5 - d. (Higgins *et al.*, 1988).

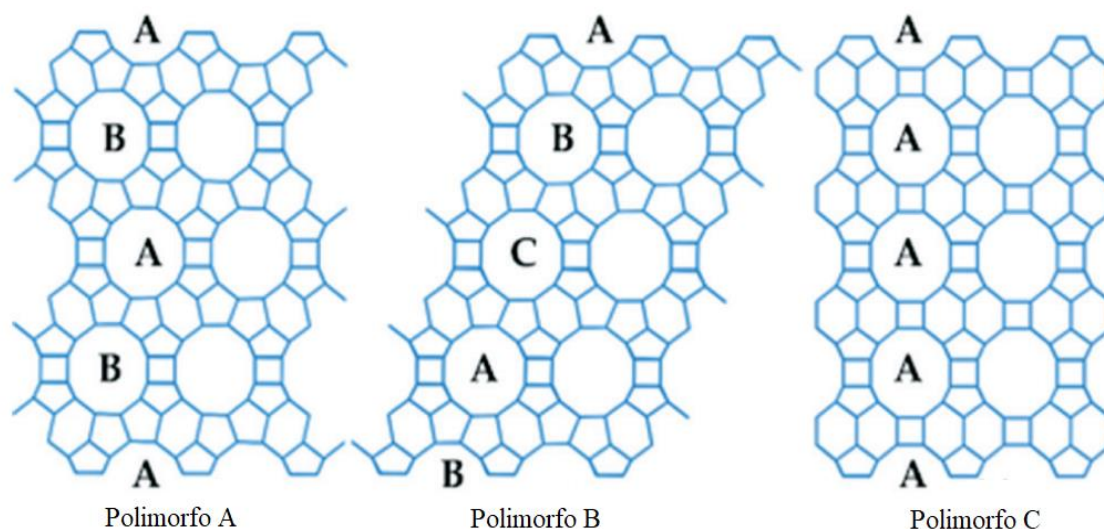
Figura 5 - Unidade de construção (a) estrutura de hélice paralela (b) plano estrutural (c) estrutura tridimensional do polimorfo A (d).



Fonte: Adaptado de Higgins *et al.* (1988).

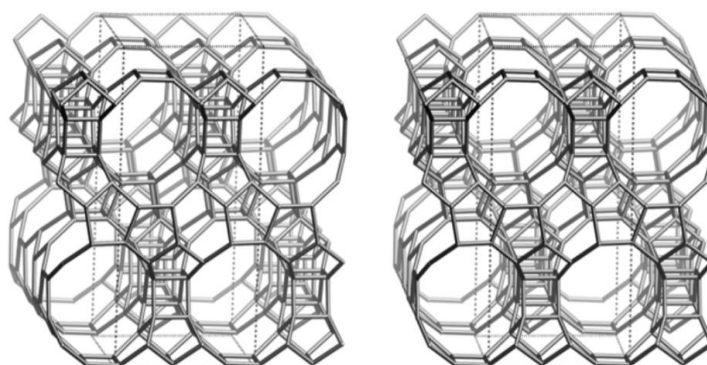
A estrutura tridimensional da zeólita Beta é composta pelo intercrescimento de duas estruturas denominadas polimorfos A e B (Crocker; Santillan-Jimenez, 2020). Os polimorfos A e B são estruturas próximas, que diferem na sequência e empilhamento entre camadas, sendo essa sequência ABAB e ABC, para os polimorfos A e B respectivamente (Newsam *et al.*, 1988). Baseados nas estruturas desses polimorfos, outros foram propostos, incluindo o C, C<sub>H</sub>, D e E. No caso da zeólita Beta comumente obtida, há a presença dos polimorfos A e B, predominantemente, (cercada e 45% A e 55% B) e também traços do polimorfo C (Crocker; Santillan-Jimenez, 2020; Tong *et al.*, 2016). A Figura 6 ilustra os polimorfos da zeólita Beta e sua sequência de empilhamento. A estrutura zeólita Beta composta por esses polimorfos pode ser vista na Figura 7.

Figura 6 - Polímeros A, B, e C e suas seqüências de empilhamento.



Fonte: Adaptado de Tong *et al.* (2016).

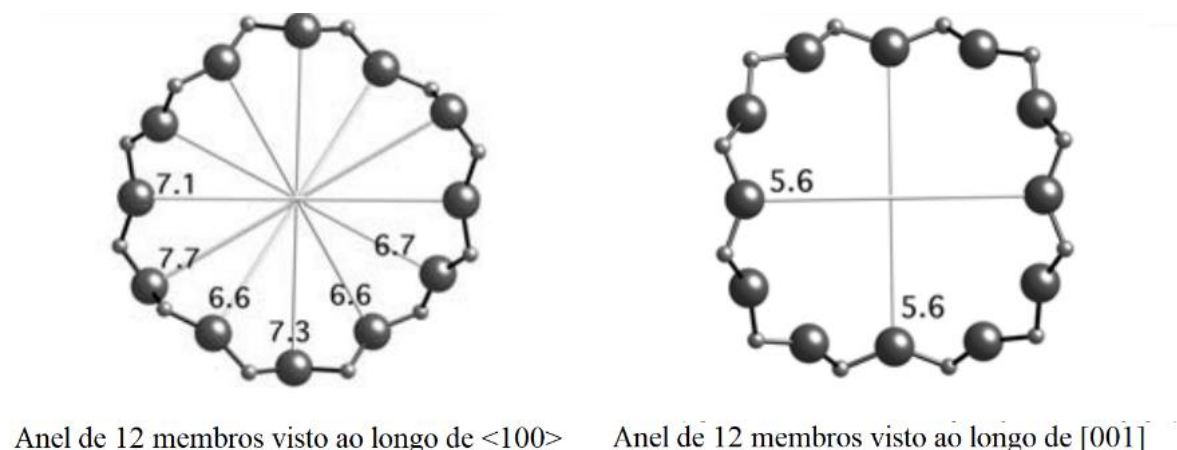
Figura 7 - Estrutura da zeólita Beta vista ao longo da direção [010].



Fonte: IZA (2024).

A zeólita Beta possui três sistemas de canais interconectados de doze membros. Desses sistemas dois são de canais lineares mutuamente ortogonais perpendiculares à direção [001] com abertura de  $5,6 \times 5,6$  e o terceiro é paralelo ao eixo cristalográfico  $c$  ( $\langle 100 \rangle$ ) e não linear com abertura de  $7,7 \times 6,6$  (Higgins *et al.*, 1988; IZA, 2024). A Figura 8 ilustra os poros dessa zeólita.

Figura 8 - Representação dos poros da zeólita Beta.



Fonte: Adaptado de IZA (2024).

A estrutura da Zeólita Beta possui então, um sistema tridimensional de microporos poros largos com elevada acidez (Crocker; Santillan-Jimenez, 2020; Hegde *et al.*, 1989; Sahu; Sakthivel, 2021). Além das propriedades intrínsecas das zeólitas, relatam-se modificações na acessibilidade e acidez das zeólitas. Essas modificações abrangem desde a redução do tamanho dos cristais das zeólitas, síntese de materiais híbridos, inserção de porosidade secundária, inserção de metais e incorporação de óxidos metálicos (Caldeira *et al.*, 2017a; Chawla *et al.*, 2019; Coriolano *et al.*, 2013; Hernando *et al.*, 2017; Jiang *et al.*, 2023; Serrano *et al.*, 2014; Widayatno, 2016). Essas modificações otimizam ou ampliam as aplicações das zeólitas.

### Catalisadores modificados com Mg e Zn

Modificações nas zeólitas pela combinação com metais e óxidos metálicos são frequentemente relatadas como meios para elevar a atividade catalítica (Andana *et al.*, 2021; Chernyak *et al.*, 2023; Feroso *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017; Joshi *et al.*, 2020; Salazar; Becker; Grünert, 2015). O melhor desempenho desses catalisadores é atribuído às modificações promovidas nas propriedades da zeólita, como a inserção de sítios ativos ácido-base e/ou óxido-redutivos (bifuncionalidade) e efeitos sinérgicos (Andana, *et al.*, 2021; Salazar; Becker; Grünert, 2015).

A preparação de catalisadores compósitos óxido metálicos-zeólita a partir de óxidos metálicos de metais de baixo custo, como magnésio (Mg) e zinco (Zn), oferece

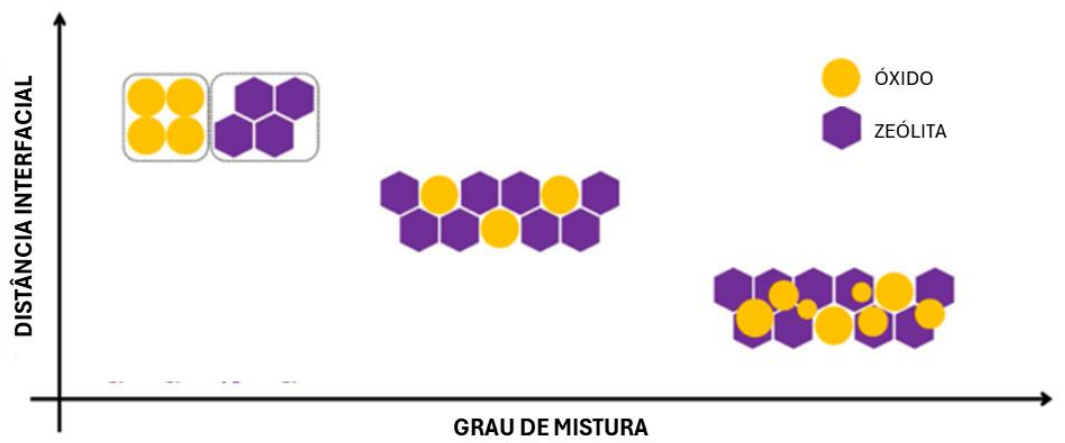
vantagens frente ao uso de metais nobres, incluindo melhor custo-benefício e atividade catalítica comparável. O óxido de Magnésio (MgO) possui sítios básicos, originados de átomos de oxigênio superficial de baixa coordenação, e sítios ácidos de Lewis (Crocker; Santillan-Jimenez, 2020; Yusuff *et al.*, 2021). Já o ZnO é abundante e possui sítio ácidos de Lewis (Oliveira *et al.*, 2021). Combinados às zeólitas, esses óxidos podem propiciar modificações nas propriedades ácidas, incluindo a distribuição, força, concentração e geração de sítios com propriedades diferentes (Fermoso *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017). Além disso, os sítios ativos gerados podem produzir um efeito sinérgico entre os componentes. Portanto, a combinação de Mg e Zn na forma de um óxido misto à zeólita Beta representa a geração de um material promissor, capaz de combinar as características individuais e as possíveis interações entre os componentes.

### **Preparação de compósito óxido metálico-zeólita**

Callister (2002) define compósitos como materiais multifásicos que combinam as propriedades dessas fases, de forma a produzir propriedades superiores em comparação com os materiais individuais. Os compósitos óxido-metálico zeólita são formados pela combinação de um óxido metálico e uma zeólita. Esses compósitos podem ser preparados (i) a partir de um sal precursor do óxido ou (ii) a partir do óxido previamente preparado. A primeira rota de preparação inclui a impregnação ou precipitação do sal precursor do metal na zeólita, e posterior tratamento térmico para a obtenção do óxido (Hernando *et al.*, 2017). Já o segundo caminho inclui a mistura do óxido à zeólita, ambos previamente preparados (Salazar; Becker; Grünert, 2015).

O método de preparação conduz a diferentes proximidades entre as fases do óxido metálico e da zeólita. A Figura 9 traz um esquema da distância interfacial em função do grau de mistura. Quando as fases são colocadas apenas em contato, ou seja, há um baixo grau de mistura, a distância interfacial entre as fases do óxido e da zeólita é elevada, isso provoca uma elevada resistência para acessar os sítios ativos de ambas as fases (Andana, *et al.*, 2021). Ao realizar um processo de homogeneização da mistura, provoca-se a redução da distância entre as interfaces, levando à menor resistência e o maior contato entre as fases. Isso pode facilitar a participação dos sítios ativos do óxido metálico e da zeólita em uma reação.

Figura 9 - Relação entre o grau de mistura e a distância interfacial de híbridos óxido metálico-zeólita.



Fonte: Adaptado de Andana *et al.* (2021).

A proximidade entre os componentes é um fator importante para a atividade desses catalisadores. Apesar disso, o aumento no contato entre as fases também pode levar à cobertura da superfície da zeólita pelo óxido e, como consequência, reduzir o acesso aos sítios ativos da zeólita (Andana, *et al.*, 2021). Além disso, pode haver interação e/ou troca de espécies químicas entre os componentes, o que deve ser levado em consideração ao projetar proximidade elevada, particularmente para materiais contendo espécies migratórias, pois pode acarretar prejuízos ao desempenho catalítico (Pan *et al.*, 2021).

A preparação de compósitos a partir de óxidos previamente preparados requer em geral processos simples que propiciem a mistura dos componentes (Chernyak *et al.*, 2023; De Bellis *et al.*, 2021; Guedes *et al.*, 2023; Salazar; Becker; Grünert, 2015; Xu; Wu, 2022). A mecanoquímica é um método simples, rápido e escalonável. A não utilização de solventes torna esse método ainda mais atrativo, reduzindo a geração de resíduos custos (Mateti *et al.*, 2021; Schreyer *et al.*, 2019; Song *et al.*, 2021).

### 1.1.2 Mecanoquímica

A mecanoquímica é uma técnica que consiste em utilizar a força mecânica para promover reações no estado sólido. O uso da mecanoquímica é relatado desde a

síntese de materiais até modificação estruturais (Do; Frišćić, 2017; Huang *et al.*, 2020). Tratando-se de zeólitas, os estudos acerca da aplicação de mecanoquímica abordam processos de pré-tratamento e modificações pós-síntese (Rainer; Morris, 2021). Os processos de pré-tratamento incluem a ativação da matéria-prima, inserção de heteroátomos e moagem de material pré-cristalizado (Hu *et al.*, 2019; Meng, 2021; Pashkova *et al.*, 2019). Já as modificações pós-síntese incluem a inserção de heteroátomos, moagem e recristalização, modificação das propriedades texturais e preparo de compósito óxido metálico-zeólita (Hashaikeh *et al.*, 2018; Joshi *et al.*, 2020; Kadja *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2021; Zhuman *et al.*, 2019).

A preparação de catalisadores óxido metálico-zeólita a partir de óxidos metálicos via mecanoquímica é uma rota simples e rápida. A proximidade entre as fases propiciada pela mecanoquímica demonstrou efeito catalítico distinto quando comparado a catalisadores em que as fases óxido metálico e zeólita estariam em leitos separados em reatores, demonstrando que por meio dessa rota é possível a obtenção de catalisadores com sinergismos entre as fases, em que, sítios ativos da zeólita e do óxido atuaram em conjunto na reação (Salazar; Becker; Grünert, 2015; Andana, *et al.*, 2021). Apesar disso, poucos estudos avaliam a preparação de óxido metálico-zeólita por essa rota, como também das influências das variáveis de preparação como tempo de moagem e quantidade de óxido.

### **Degradação de poliolefinas via termogravimetria**

Os resíduos plásticos representam grande parte do volume do lixo produzido. No Brasil, eles correspondem a cerca de 50% dos resíduos sólidos recicláveis secos (Agência Brasil, 2022). A fim de minimizar os impactos ambientais provocados por esses resíduos, a reciclagem química é uma alternativa que possibilita a transformação de resíduos plásticos em materiais petroquímicos.

De modo geral, os plásticos são classificados como polímeros de adição e polímeros de condensação. Os polímeros de adição, como as poliolefinas, não são facilmente despolimerizados em seus monômeros de origem, o que dificulta sua reciclagem química por métodos de solvólise (Aguado *et al.*, 2000). Apesar disso, a termodegradação das poliolefinas é capaz de romper as cadeias poliméricas e fornecer hidrocarbonetos com valor industrial para síntese química ou utilização como combustíveis, possibilitando benefícios econômicos e ambientais (Aguado *et al.*,

2000). Em virtude disso, muitos estudos buscaram otimizar a conversão térmica de poliolefinas pela redução da temperatura de degradação e modificação dos produtos formados através do uso de zeólitas como catalisadores (Aguado *et al.*, 2000; Briones *et al.*, 2024; Caldeira *et al.*, 2017a; Caldeira *et al.*, 2017b; Coelho *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2021; Matsuura *et al.*, 2022; Tan *et al.*, 2023).

O grande interesse no uso de zeólitas como catalisadores na termodegradação catalítica de poliolefinas levou ao aprofundamento nas implicações das modificações nas propriedades catalíticas desses materiais, como acidez, acessibilidade, e inserção de sítios ativos metálicos, nessa reação (Briones *et al.*, 2024; Caldeira *et al.*, 2017b; Coelho *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2021).

O conhecimento gerado por esses estudos mostrou alta sensibilidade da reação às propriedades intrínsecas e modificações realizadas nos catalisadores. Devido a isso, a termodegradação catalítica de olefinas pode ser utilizada como reação modelo, capaz de avaliar a atividade catalítica de zeólitas e materiais derivados, além de ser uma reação com elevado interesse econômico e ambiental (Caldeira *et al.*, 2017a).

A reação de termodegradação catalítica de poliolefinas pode ser conduzida em termobalanças e analisada por termogravimetria (Caldeira *et al.*, 2017b; Lima *et al.*, 2021). A termogravimetria é uma técnica simples, amplamente aplicada, com baixo custo e rapidez na análise. A partir dela são obtidas curvas TG e DTG da termodegradação, correspondentes à variação mássica em função do tempo ou temperatura e à derivada primeira da curva TG, respectivamente. Essas curvas podem ser obtidas em condições isotérmicas, na qual é mantida uma temperatura fixa durante um intervalo de tempo, e dinâmicas, na qual a amostra é aquecida até a temperatura desejada com uma razão de aquecimento pré-estabelecida (Queiróz; Caldeira, 2022).

As curvas TG fornecem a temperatura em que se inicia e finaliza a degradação do polímero, observada pela perda de massa correspondente à termodegradação. A curva de DTG também viabiliza essa verificação, além disso, ela facilita a identificação da temperatura máxima da degradação, correspondente à temperatura de pico, como também, demonstra a existência diferentes estágios de degradação pela presença de picos separados ou sobrepostos que não estão facilmente identificáveis nas curvas TG (Queiróz; Caldeira, 2022).

A presença de picos com diferentes perfis ou quantidades nas curvas DTG sugerem mecanismos de degradação distintos (Caldeira *et al.*, 2017b; Lima *et al.*, 2021). Em geral, os mecanismos associados à degradação de poliolefinas sobre sólidos ácidos são (i) o rompimento das ligações localizadas no final das cadeias e (ii) o rompimento de ligações em posições aleatórias ao longo da cadeia (LIMA *et al.*, 2021). O primeiro deles gera distribuição de produtos com pequenas cadeias carbônicas e é associado a perda de massa em temperaturas mais baixas. A presença de pico DTG em temperaturas baixas e posteriormente em temperaturas mais elevadas pode sugerir a reação dos produtos gasosos e formação de compostos com cadeias maiores (Aguado *et al.*, 2000; García *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2021). Já a degradação em temperaturas mais elevadas sugere o rompimento em posições aleatórias ao longo da cadeia e, como consequência, a formação de produtos com cadeias maiores.

Dessa forma, análise da degradação de poliolefinas por termogravimetria pode fornecer evidências da atividade catalítica, como redução a temperatura de degradação, alterações no mecanismo e faixa de distribuição dos produtos (García *et al.*, 2005). Além dessas indicações mencionadas, a verificação do possível mecanismo e produtos gerados pode ser melhorada pela utilização dessa técnica acoplada à outras como espectrometria de massas e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier que fornecem a análise dos gases gerados durante a termodegradação.

## METODOLOGIA

### Síntese da zeólita Beta

A síntese da zeólita Beta foi adaptada da estratégia publicada na literatura por Cambor, Corma e Valencia (1998). A razão molar silício/alumínio foi de 30 ( $R_{Si/Al}=30$ ), com proporção estequiométrica:  $1Al_2O_3$   $60SiO_2$   $15,5TEAOH$   $1000H_2O$ . Na síntese, inicialmente, uma solução contendo óxido de alumínio (Aldrich, 99,9%), sílica aerosil (Aldrich), hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, Alfa, solução aquosa a 35%) e água destilada permaneceu sob agitação em temperatura ambiente por 20 h. Posteriormente, o gel obtido foi transferido para reatores autoclave de aço revestidos de Teflon e aquecido a 135 °C sob pressão autógena e condições estáticas durante 168 h. O material obtido foi lavado com água destilada até meio com pH neutro, seco a 110 °C durante 12 h e calcinado a 550 °C por 6 h com taxa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup> para obtenção da zeólita na forma calcinada.

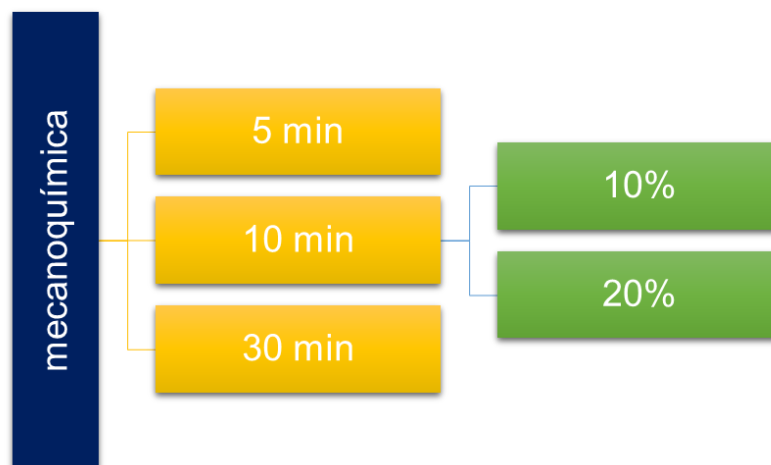
### Preparação do Mg-ZnO

A preparação do óxido de magnésio e zinco (Mg-ZnO) foi realizada conforme o método proposto por Elhalil *et al.* (2018). Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (2,0 mol.L<sup>-1</sup>),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (2,0 mol.L<sup>-1</sup>),  $Na_2CO_3$  (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) e NaOH (2,0 mol.L<sup>-1</sup>). A solução de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foi gotejada lentamente na solução de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sob agitação, em seguida, a solução de  $Na_2CO_3$  foi adicionada sob agitação e aquecimento a 75 °C, levando à precipitação e formação de uma suspensão, seguida pelo ajuste do pH para 8,5 utilizando a solução de NaOH. A suspensão permaneceu sob agitação por mais 2 h, e após isso, o precipitado obtido foi filtrado, lavado e seco a 100 °C. O material obtido, Mg-ZnO-n-cal, foi então calcinado em três diferentes temperaturas, 350, 550, 800 °C e nomeado, respectivamente, como Mg-ZnO-350, Mg-ZnO-550, Mg-ZnO-800.

## Preparação do compósito

A preparação do compósito foi realizada via mecanoquímica com variações de tempo de moagem e percentual mássico de óxido em relação à massa da zeólita. Para as preparações com variação de tempo foi utilizado 10% de óxido e tempos de moagem de 5, 10 e 30 min. A variação de percentual foi de 10 e 20% de óxido, com tempo de moagem de 10 min. A Figura 10 esquematiza as variações no processo de preparação.

Figura 10 - Variações realizadas na preparação dos compostos.



### 1.1.3 Mecanoquímica

A preparação por mecanoquímica foi realizada em moinho de bolas planetário Retsch modelo PM 100 usando 6 esferas de 5,5 mm (relação aproximada de 1 esfera a cada 200 mg) e velocidade de 350 RPM. Nesse processo, 1,0 g de zeólita e o percentual de óxido correspondente (10 e 20%) foram adicionados a uma jarra de 125 mL. Após isso, o procedimento foi realizado nos tempos de 5, 10 e 30 min com metade do tempo em rotação no sentido horário e a outra metade em sentido anti-horário. Os compósitos obtidos foram calcinados a 550 °C durante 6 h com razão de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup> e nomeados T5, TP10 e T30 para as variações de tempo de 5, 10 e 30 min, respectivamente, e TP20 para o catalisador preparado no tempo de 10 min com 20% de óxido.

## Caracterizações dos compósitos

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas de termogravimetria (TG), difração de raios-x (DRX), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva acoplada (EDS), para verificar a obtenção dos materiais de interesse e determinar suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais e de composição química.

As curvas TG e sua primeira derivada (DTG) foram obtidas através de equipamento de análises simultâneas TG-DSC Netzsch modelo STA 449 F3 utilizando cadinho de alumina com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub> de 60 mL.min<sup>-1</sup>.

Os difratogramas de raios-x foram obtidos em difratômetro Bruker D2Phaser equipado com detector Lynxeye, usando radiação de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda$ =1,54 Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. As medidas foram realizadas com passo de 0,02 °.s<sup>-1</sup> e varredura de 3-50 ° na faixa 2 $\theta$  para as zeólitas e 10-90 ° na faixa 2 $\theta$  para o óxido. O refinamento dos difratogramas foi realizado pelo método *Rietveld* usando o *software* MAUD.

A composição química por ICP-OES foi medida em equipamento Perkin Elmer modelo Optima 7300 DV. As amostras foram previamente submetidas à digestão ácida com uma solução de ácido nítrico e fluorídrico (2:1 v/v) em forno micro-ondas Anton Paar modelo *Multi-wave* 3000. A solução obtida foi posteriormente analisada alimentando 1,5 mL.min<sup>-1</sup> de amostra em 15 mL.min<sup>-1</sup> de argônio como gás de arraste.

As micrografias e o mapeamento elementar foram obtidos em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo modelo Apreo 2S LoVac da Thermo Fisher Scientific e UltimMax40 SDD detector EDS para análise de composição elementar.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos materiais foram obtidas em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 para mostras previamente degaseificadas a 573 K por 10 h sob vácuo. As propriedades texturais foram calculadas utilizando o *software* *MicroActive Reporting*. A área específica (S<sub>BET</sub>) foi determinada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aplicada com critérios

de Rouquerol (Brunauer; Emmett; Teller, 1938; Rouquerol, 2007). O volume ( $V_{MIC}$ ) e a área microporosa ( $S_{MIC}$ ) foram calculados pelo método *t-plot*, equação de Harkins e Jura (Hudec *et al.*, 2002; Villarroel-Rocha *et al.*, 2013). O volume total ( $V_{TOTAL}$ ) foi obtido pelo método de Gurvich em  $p.p_0^{-1} = 0,98$  (Rouquerol, *et al.*, 2013) e a área externa ( $S_{EXT}$ ) pela diferença entre a área específica e a área microporosa.

### **Termodegradação do PEAD**

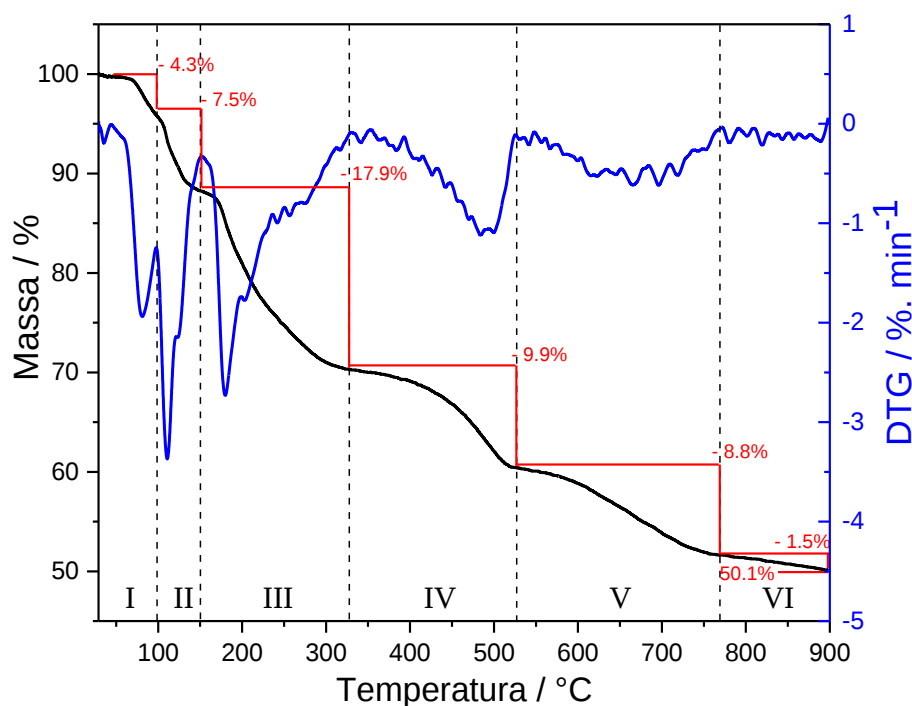
Para os testes de termodegradação foi utilizado o polietileno de alta densidade (PEAD) na forma de pó, fornecido pela empresa Alcudia-REPSOL/ES. A reação de termodegradação foi realizada em equipamento de análises simultâneas TG-DSC Netzsch modelo STA 449 F3 utilizando cadinho de alumina. O PEAD na forma de pó e o catalisador foram adicionados diretamente ao cadinho e homogeneizados. A amostra total foi de 10 mg com cerca de 20% de catalisador e a análise foi conduzida com rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e fluxo de  $\text{N}_2$  de  $60\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterizações do Mg-ZnO

A Figura 11 expõe as curvas TG e DTG do óxido de magnésio e zinco não calcinado (Mg-ZnO-ncal). Os resultados evidenciam a presença de seis eventos térmicos relacionados a perdas de massa. Esses eventos indicam uma composição complexa do material que, diante do processo de obtenção, pode ser relacionada aos estágios de desidratação, desidroxilação e descarboxilação (Pan; Zhao, 2015; Queiróz; Caldeira, 2022; Raoufi, 2013; Wu, *et. al.*, 2010). O evento VI sugere que a partir de 800 °C ocorre a formação de material com maior estabilidade térmica.

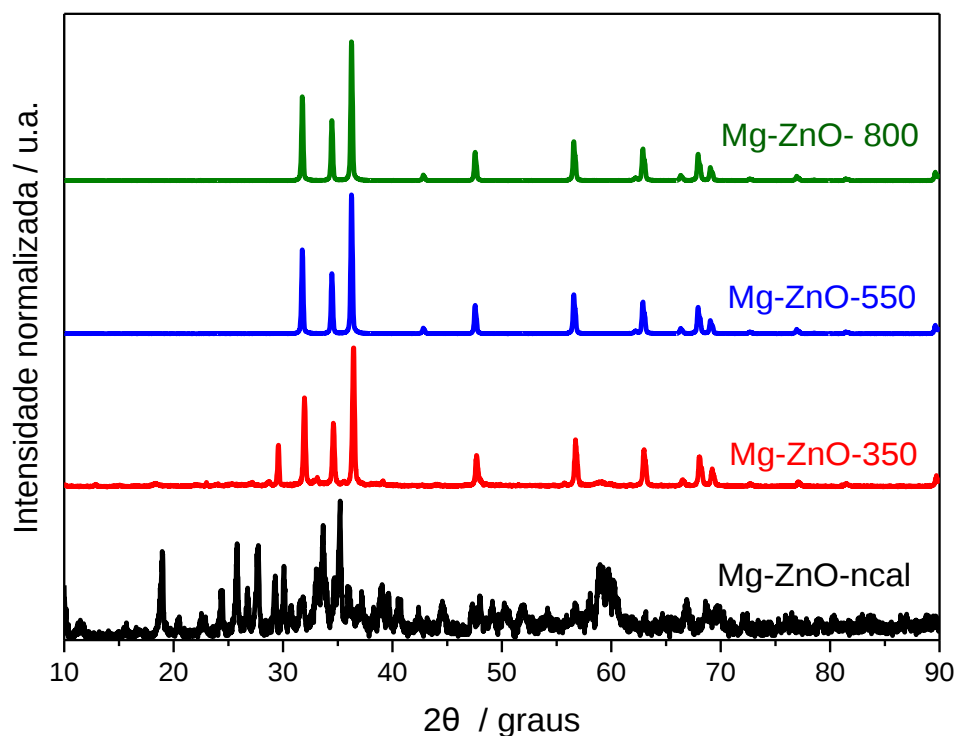
Figura 11 - Curvas TG e DTG do Mg-ZnO-ncal.



A Figura 12 mostra a variação nos difratogramas de raio-X do Mg-ZnO antes e após a calcinação. Em concordância com as observações das curvas TG e DTG, o material não calcinado exibe um elevado número de reflexões, dificultando a identificação das fases presentes. O número de reflexões diminui à medida que a temperatura de calcinação aumenta, mantendo um mesmo padrão de reflexões a partir de 550 °C. Embora as amostras Mg-ZnO-550 e Mg-ZnO-800 apresentem

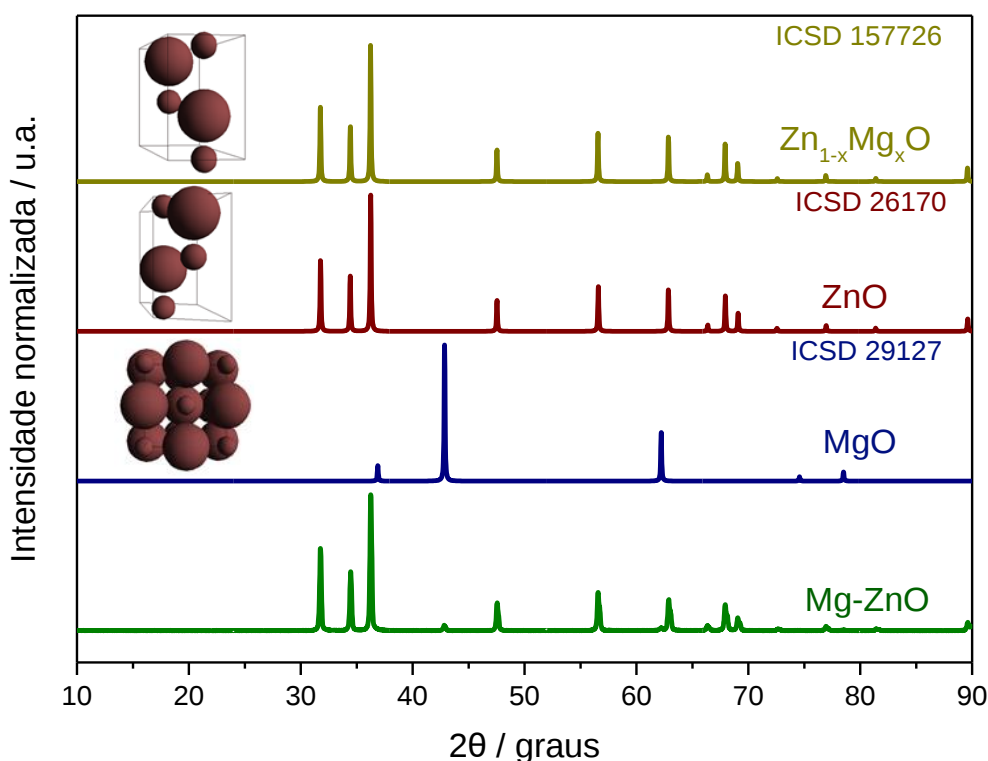
difratogramas semelhantes, tendo em vista uma maior estabilidade térmica, a amostra Mg-ZnO-800 foi escolhida para preparação dos compósitos.

Figura 12 - DRX do Mg-ZnO não calcinado e calcinado a 350, 550 e 800 °C.



A Figura 13 exibe os difratogramas do Mg-ZnO e das cartas cristalográficas referentes às fases identificadas. As fases identificadas correspondem ao ZnO, MgO e  $\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{1,9}\text{Zn}_{0,9}$ , cartas CIF código ICSD n° 26170, COD n° 1000053 e ICSD n° 157726, respectivamente (Abrahams; Bernstein, 1969; Kim; Page; Seshadri, 2007; Sasaki; Fujino; Takéuchi, 1979.). A formação da estrutura cristalina  $\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{1,9}\text{Zn}_{0,9}$  é atribuída à substituição parcial de átomos de zinco por átomos de magnésio na estrutura do tipo *wurtzita* ZnO, gerando a estrutura policristalina  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  (Kim, Page; Seshadri, 2007). O refinamento *Rietveld* (Anexos A e B) mostrou uma composição de 82,4% de ZnO, 7,8% de MgO e 9,8% de  $\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{1,9}\text{Zn}_{0,9}$ . Diante disso, o material obtido consiste em uma mistura de óxidos majoritariamente composto por ZnO.

Figura 13 – Fases identificadas para o Mg-ZnO.



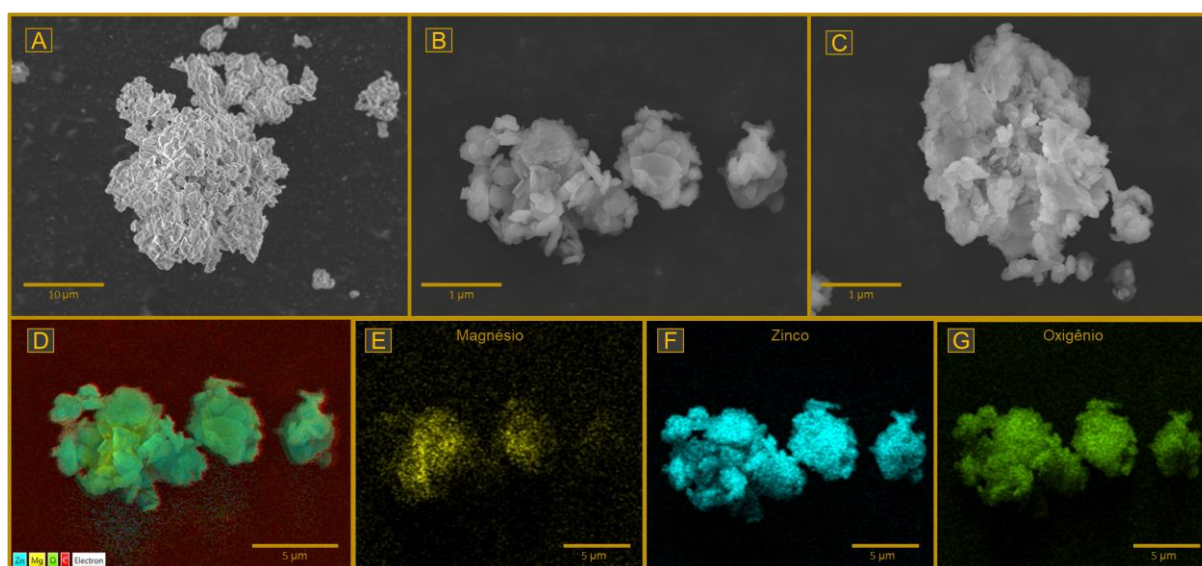
A composição química das amostras determinada por ICP é apresentada na Tabela 2. Os resultados apresentados corroboram com o percentual das fases identificadas por refinamento, confirmando a composição majoritária de óxido de zinco. A Figura 14 exhibe a morfologia das partículas (Figura 14 – a-c) e o mapeamento elementar por EDS (Figura 14 - d-g), os dados quantitativos da análise de EDS estão expostos na Tabela 2. Os resultados demonstram que o Mg-ZnO consiste em partículas de tamanhos distintos, formadas pela aglomeração de pequenos cristalitos. A composição verificada por EDS corrobora com os resultados de refinamento e ICP quanto à maior presença de Zn. Além disso, verifica-se que há dispersão homogênea de Mg e Zn pelo aglomerado. Isso pode ser atribuído à formação da estrutura  $\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{1,9}\text{Zn}_{0,9}$ , como também, à mistura física dos cristalitos de MgO e ZnO, resultando na presença tanto do Mg quanto do Zn em um mesmo aglomerado.

Tabela 2 - Composição química do Mg-ZnO.

|    | Quantidade determinada por<br>ICP (%) | Quantidade determinada por<br>EDS (%) |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Zn | 96,6*                                 | 54,3 ± 1,4                            |
| O  | -                                     | 44,6 ± 1,3                            |
| Mg | 3,4 ± 0,17                            | 1,2 ± 0,1                             |

\*Determinado por diferença.

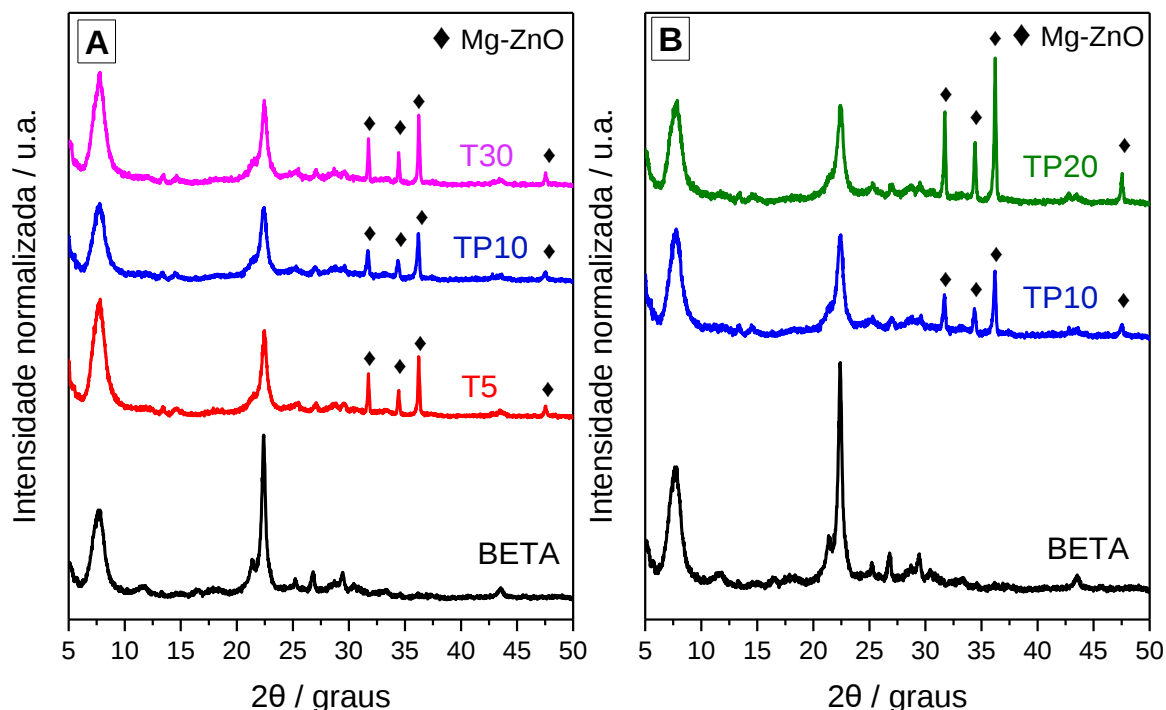
Figura 14 - Morfologia das partículas de Mg-ZnO por MEV (a-c) e mapeamento elemental EDS (d-g).



### Caracterizações dos compósitos

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X da zeólita Beta pura e dos compósitos preparados com variação de tempo Figura 15 (a) e percentual de óxido Figura 15 (b). Todas as amostras demonstram linha de base retilínea com reflexões majoritárias em 7,6 e 22,3 graus em ângulo  $2\theta$ , coincidentes com o padrão de reflexão da estrutura cristalina do tipo \*BEA de acordo com a IZA (2024), demonstrando que a estrutura cristalina da zeólita se manteve após os processos de preparação (Higgins *et al.*, 1988; Newsam *et al.*, 1988). Os compósitos também apresentaram reflexões coincidentes com o Mg-ZnO, cuja intensidade foi proporcional ao percentual teórico de óxido (Figura 15 b). Esses resultados indicam que as fases da zeólita e do óxido estão presentes no material, exibindo proporcionalidade entre as fases em relação ao percentual teórico.

Figura 15 - Difrátogramas de raio-X da zeólita Beta e dos compósitos preparadas com variação de tempo (a) e percentual de óxido (b).



A Tabela 3 expõe a composição química da zeólita Beta pura e dos compósitos determinada por ICP-OES. A zeólita Beta apresenta  $R_{Si/Al}$  molar próxima à razão teórica ( $R_{Si/Al}$  molar=30), com valor ligeiramente menor, possivelmente devido à perda de sílica após hidrólise, durante a síntese. Os compósitos preparados por mecanoquímica em diferentes tempos apresentaram pequenas variações nos percentuais de zinco, sendo o percentual de zinco na amostra T5 maior do que em TP10 e este, por sua vez, maior do que em T30. Os compósitos preparados com diferentes percentuais (TP10 e TP20) apresentam aumento no percentual experimental correspondente ao aumento no percentual teórico, corroborando com os dados de DRX.

Tabela 3 - Composição química das amostras por ICP-OES.

| Amostra | Si <sup>a</sup> (%) | Al <sup>b</sup> (%) | Mg <sup>b</sup> (%) | Zn <sup>b</sup> (%) |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Mg-ZnO  |                     |                     | 3,4 ± 0,17          | 96,6± 0,17          |
| BETA    | 96,65 ± 0,17        | 3,35 ± 0,17         |                     |                     |
| T5      | 86,34 ± 0,6         | 3,46 ± 0,17         | 0,57 ± 0,03         | 9,63 ± 0,4          |
| TP10    | 87,4 ± 0,63         | 3,41 ± 0,17         | 0,51 ± 0,03         | 8,68 ± 0,43         |
| T30     | 88,13 ± 0,59        | 3,31 ± 0,17         | 0,49 ± 0,02         | 8,07 ± 0,40         |
| TP20    | 81,44 ± 0,26        | 2,92 ± 0,15         | 0,84 ± 0,04         | 14,8 ± 0,7          |

<sup>a</sup> Determinado por diferença.

<sup>b</sup> Determinado por ICP-OES

A Figura 16 expõe o mapeamento elementar por EDS e a Tabela 4 mostra a composição química das amostras analisadas por EDS, com medidas obtidas pela varredura de diferentes partículas da zeólitas. O mapeamento elementar realizado em aglomerados de partículas zeolíticas demonstrou a presença de magnésio e zinco distribuídos sobre as partículas. Esses resultados sugerem a fragmentação das partículas do óxido durante a preparação e sua agregação nas partículas de zeólita.

Os resultados quantitativos exibem percentuais próximos de zinco para os compósitos e desvios padrão significativos nos valores de magnésio, o que indica uma distribuição uniforme de zinco e não uniforme de magnésio, possivelmente, devido à sua baixa proporção na composição do óxido.

Entre os compósitos preparados, observam-se percentuais próximos de zinco e magnésio. Apesar do maior percentual de óxido observado por ICP e DRX para a amostras TP20 em relação às demais, as análises de EDS para essa amostra apresentaram valores próximos às amostras preparadas com 10% de óxido. Considerando o aspecto pontual e semiquantitativo da análise de EDS, é provável que as diferenças observadas sejam relacionadas à baixa homogeneidade da amostra, isso pode ser relacionado às condições e métodos estudados, que podem não ter sido suficientes para promover a homogeneização desse percentual de óxido nas amostras.

Figura 16 – Mapeamento elemental por EDS das amostras T5 (a) TP10 (b) T30 (c) e TP20 (d).

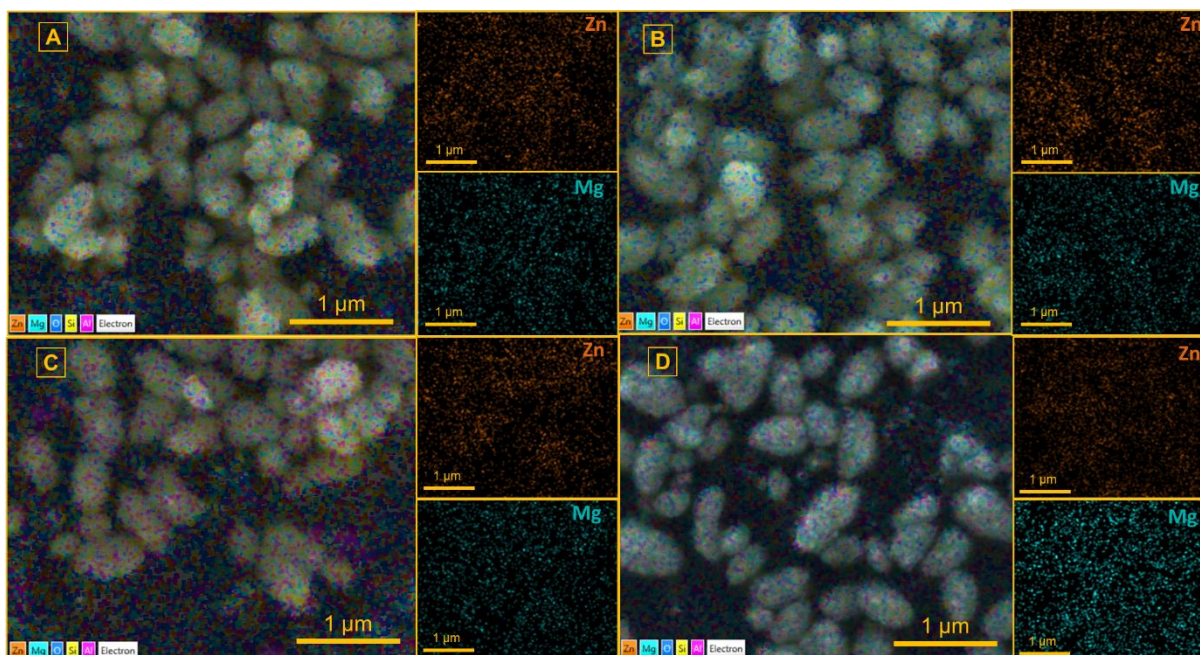
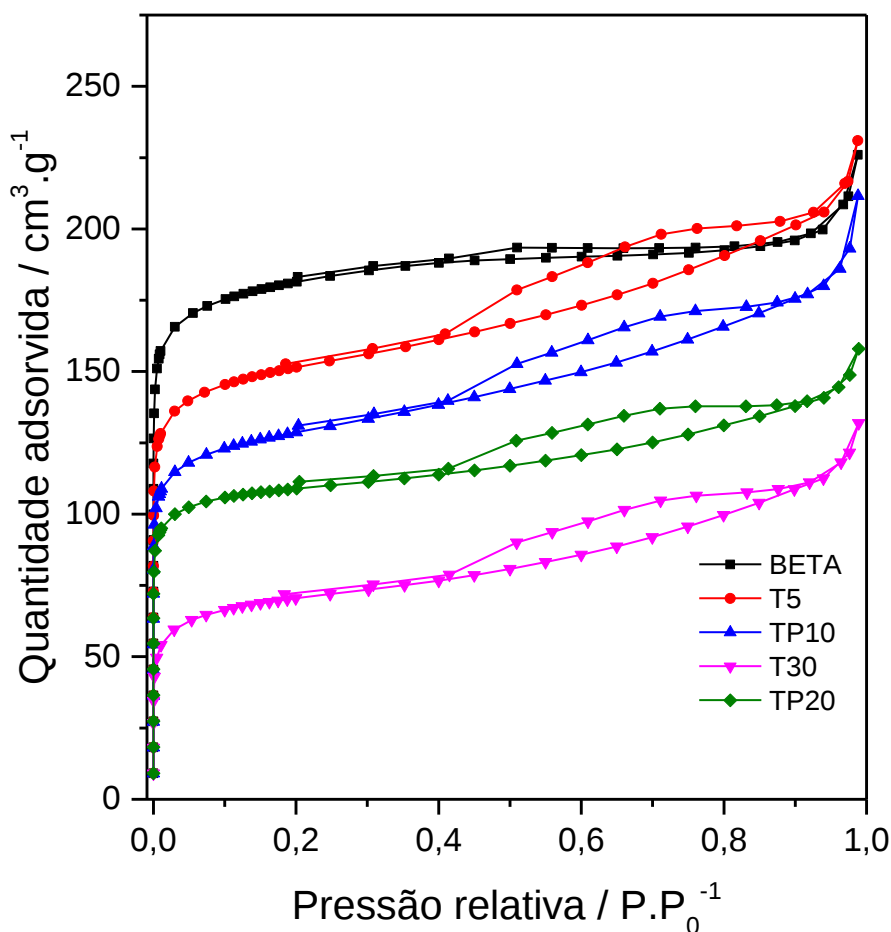


Tabela 4 - Composição química da zeólita Beta e dos compósitos determinada por EDS.

| Amostra | O (%)      | Mg (%)    | Al (%)    | Si (%)     | Zn (%)    |
|---------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| BETA    | 64,9 ± 1,3 |           | 2,8 ± 0,2 | 32,2 ± 1,2 |           |
| T5      | 64,0 ± 1,3 | 0,0 ± 0,1 | 3,2 ± 0,5 | 32,4 ± 1,3 | 0,4 ± 0,1 |
| PT10    | 65,1 ± 1,2 | 0,1 ± 0,1 | 3,1 ± 1,1 | 31,1 ± 1,1 | 0,6 ± 0,1 |
| T30     | 62,7 ± 1,5 | 0,1 ± 0,1 | 3,3 ± 0,4 | 33,3 ± 1,2 | 0,6 ± 0,1 |
| TP20    | 64,8 ± 2,7 | 0,1 ± 0,2 | 3,0 ± 0,4 | 31,6 ± 2,2 | 0,5 ± 0,2 |

A Figura 17 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K da zeólita pura e dos compósitos, as propriedades texturais calculadas a partir desses dados são apresentadas na Tabela 5. Todos os materiais exibem elevada adsorção em baixas pressões relativas ( $p/p_0 < 0,2$ ), esse perfil corresponde à isoterma do tipo I(a), característico de sólidos microporosos que apresentam microporos estreitos de largura inferior a 1 nm (Thommes *et al.*, 2015). Além disso, há um aumento do volume adsorvido próximo à pressão de saturação que pode estar relacionado à presença de espaços inter cristalinos (Oliveira *et al.*, 2023; Serrano, Escola; Pizarro, 2013).

Figura 17 - Isotermas de adsorção e dessorção a 77 K da zeólita e dos compósitos.



Os compósitos apresentaram redução no volume adsorvido em baixas pressões relativas ( $p.p_0^{-1} < 0,2$ ) e histerese do tipo H4, relacionado à cobertura parcial da superfície da zeólita e ao bloqueio dos poros causado pelo óxido (Guedes *et al.*, 2023; Hernando *et al.*, 2017; Thommes *et al.*, 2015).

O aumento do tempo de preparação promoveu a redução do volume adsorvido e das propriedades texturais em função do aumento do tempo. Os tempos de 5 e 10 min levaram à pequenas variações, já após 30 min as propriedades texturais foram significativamente modificadas, em especial aquelas relacionadas aos microporos,  $S_{MIC}$  e  $V_{MIC}$ , com redução de cerca de 68% para a T30 frente à BETA. Esses resultados sugerem que a agregação do óxido à zeólita provoca o bloqueio dos microporos, além disso, o maior tempo pode proporcionar maior homogeneização e, conseqüentemente, maior recobrimento da zeólita pelo óxido (Fermoso *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017).

As amostras TP10 e TP20 exibiram  $S_{MIC}$  e  $V_{MIC}$  próximas. Isso contribui com as discussões de EDS quanto à baixa homogeneização da amostra TP20 em função das condições estudadas. Dessa forma, os resultados fornecem indícios de que o tempo de preparação tenha um papel de maior relevância frente ao percentual de óxido no recobrimento da zeólita pelo óxido.

Tabela 5 - Propriedades texturais dos compósitos.

| Amostra | $S_{BET}^a$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $S_{EXT}^b$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $S_{MIC}^b$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $V_{MIC}^b$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $V_{TOTAL}^c$<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| BETA    | 706                                | 134                                | 572                                | 0,22                                | 0,34                                  |
| T5      | 585                                | 132                                | 453                                | 0,18                                | 0,35                                  |
| TP10    | 494                                | 121                                | 373                                | 0,15                                | 0,31                                  |
| T30     | 266                                | 83                                 | 183                                | 0,07                                | 0,19                                  |
| TP20    | 428                                | 63                                 | 365                                | 0,15                                | 0,24                                  |

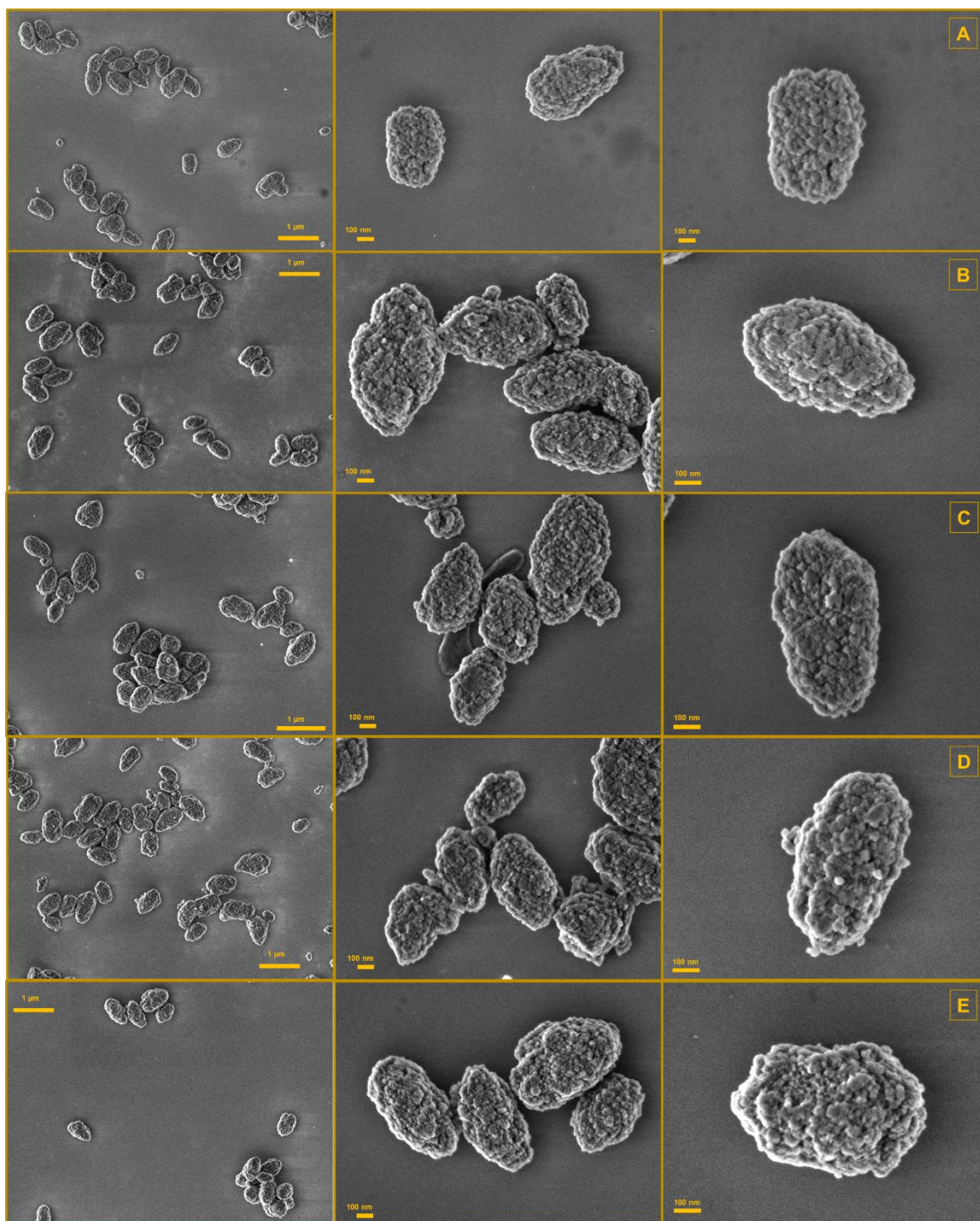
a – Área específica BET aplicado com critérios de Rouquerol

b – Método *t-plot*, equação de Harkins e Jura.

c – Método de Gurvich em  $p/p^\circ = 0,98$ .

A Figura 18 expõe as micrografias das partículas das amostras. Todos os compósitos exibiram a presença de partículas com morfologia irregular característica da zeólita Beta, que consiste em um aglomerado de cristalitos em escala nanométrica de aspecto arredondado, formadas por cristalitos de tamanhos não uniformes, demonstrando que a preparação não provocou alterações na morfologia da partícula zeolítica. A partir das micrografias, partículas ou cristalitos referentes ao óxido não foram visualizados, apesar disso, os dados de DRX e ICP-OES confirmam que este está presente em todos os compósitos preparados. Além disso, o mapeamento EDS demonstrou a presença de Mg e Zn nas superfícies de diversas partículas analisadas.

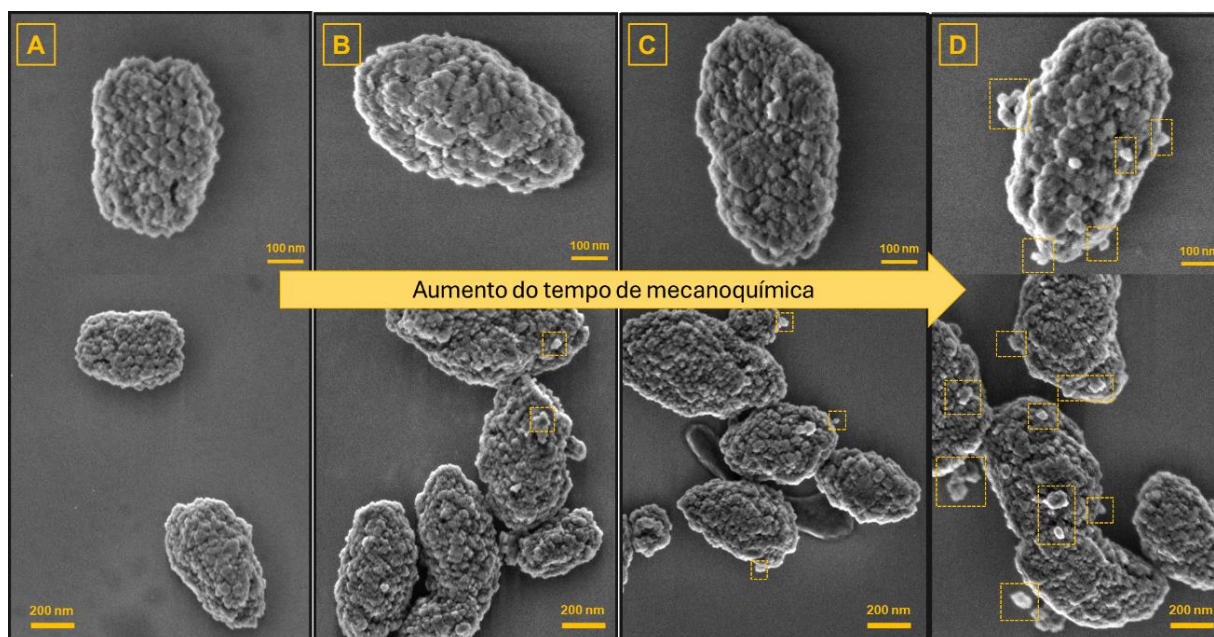
Figura 18 - Micrografias da zeólita Beta (a) e compósitos T5 (b) TP10 (c) T30(d) TP20(e).



Os compósitos preparados demonstraram a presença de cristalitos da zeólita mais separados do aglomerado em função do aumento no tempo de mecanoquímica, conforme visualizado na Figura 19. Isso pode ser relacionado à desagregação ou

fragmentação do aglomerado da zeólita durante o processo de mecanoquímica, e posterior reordenamento em função do tratamento térmico (Rainer; Morris, 2021). Este possível efeito pode contribuir com as modificações nas propriedades textuais ( $S_{MIC}$  e  $V_{MIC}$ ), em que o maior tempo pode promover maior homogeneização e o recobrimento dos cristalitos pelo óxido.

Figura 19 - Efeito do tempo de mecanoquímica nas zeólitas beta (a) T5 (b) TP10 (c) T30(d).



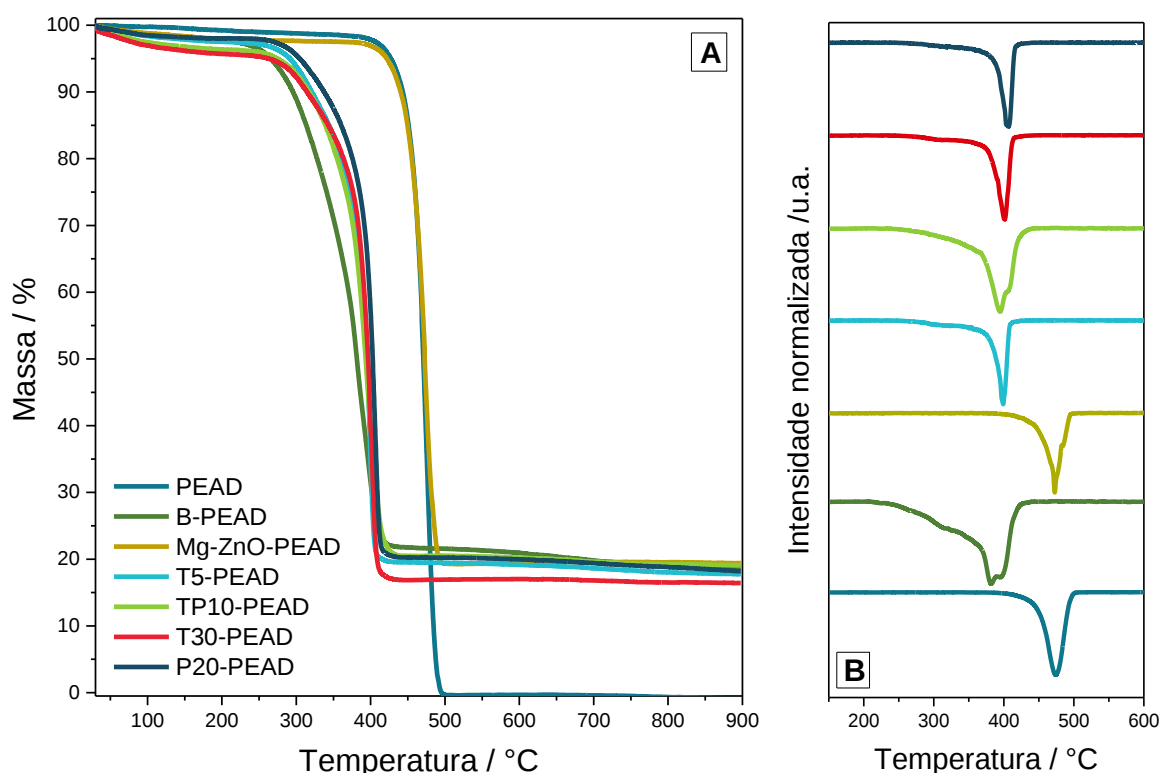
### Atividade catalítica na degradação do PEAD

A atividade catalítica dos compósitos preparados foi avaliada pela degradação do polietileno de alta densidade (PEAD) via termogravimetria, visando compreender os efeitos da presença do óxido, do tempo e quantidade de óxido, nos catalisadores preparados.

A Figura 20 exhibe as curvas TG (Figura 20 a) e DTG (Figura 20 b) da degradação térmica e termocatalítica do PEAD. Os catalisadores utilizados afetaram a termodegradação, reduzindo as temperaturas iniciais, máximas e finais de degradação do polímero frente à degradação térmica. O óxido puro não promoveu redução significativa, possivelmente devido à sua baixa área superficial (Caldeira et

*al.*, 2017b). Entre os catalisadores testados, a zeólita Beta pura provocou a maior redução na temperatura (90 °C), frente à degradação térmica. A atividade catalítica demonstrada é atribuída à elevada área e alta acidez dessa zeólita (Caldeira *et al.*, 2017b; Coelho *et al.*, 2012; García *et al.*, 2005; Hegde *et al.*, 1989; Sahu; Sakthivel, 2021; Ulises *et al.*, 2013).

Figura 20 - Curvas TG (a) e DTG (b) da termodegradação térmica e termocatalítica do PEAD.



De acordo com a literatura, o craqueamento de poliolefinas sobre catalisadores sólidos ácidos demonstra dois principais mecanismos: (i) o rompimento das ligações localizadas no final das cadeias e (ii) o rompimento de ligações em posições aleatórias ao longo da cadeia (Lima *et al.*, 2021). Para as zeólitas, o primeiro mecanismo é comumente encontrado (Aguado *et al.*, 2000; García *et al.*, 2005). A distribuição dos produtos pode ser relacionada à temperatura de degradação, em que, temperaturas menores sugerem a quebra e consequente formação de produtos de menor cadeia, enquanto que temperaturas maiores sugerem a formação de produtos com cadeias maiores (Caldeira *et al.*, 2017b; García *et al.*, 2005). Dessa forma, os resultados

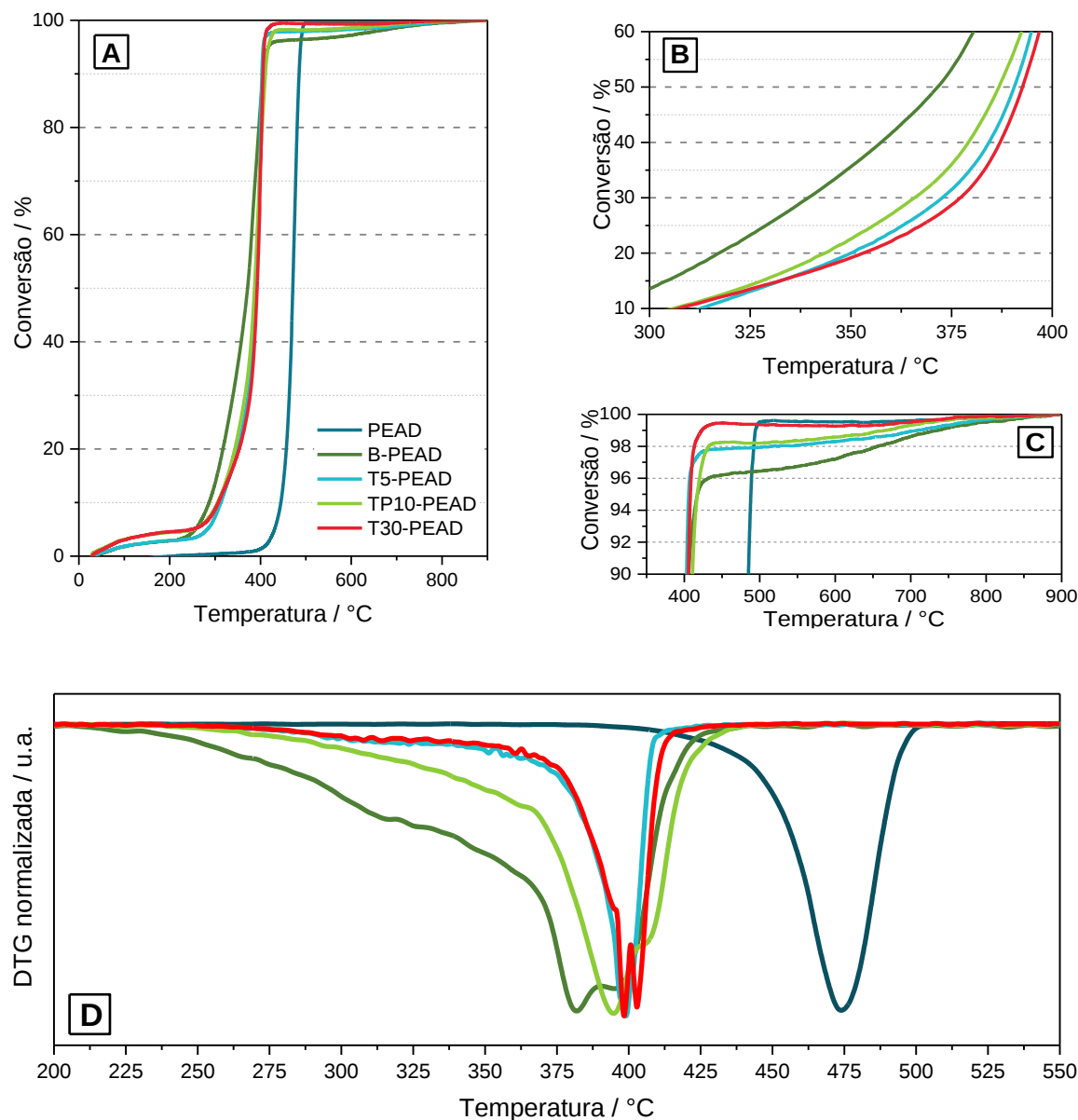
sugerem que a zeólita Beta conduz a formação de produtos com menores cadeias carbônicas.

Os compósitos preparados promoveram redução de temperatura inferior à redução promovida pela zeólita Beta pura, o que sugere a formação de produtos de maior massa molecular (Caldeira *et al.*, 2017b; Lima *et al.*, 2021). Entre as curvas de degradação na presença dos compósitos foram observadas pequenas variações nas temperaturas de degradação. A discussão mais detalhada do efeito do tempo e percentual de óxido na atividade desses catalisadores está nas próximas seções.

#### 1.1.4 Efeito do tempo de mecanoquímica

O efeito do tempo de mecanoquímica na degradação do PEAD pode ser visto na Figura 21. A Figura 21(a) exibe a curva de conversão do PEAD em função da temperatura na presença dos catalisadores preparados em diferentes tempos de mecanoquímica. As Figuras 21 (b) e 21 (c) destacam o perfil das curvas entre 10-60% e 90-100% de conversão, respectivamente.

Figura 21 - Curvas de conversão (a) curvas de conversão na faixa de 10-60% (b) e 90-100% (c) curvas DTG (d) com catalisadores preparados em diferentes tempos.



Entre as curvas da termodegradação na presença dos compósitos observa-se maior diferença nas temperaturas de degradação para a faixa de conversão de 30-40%. Nessa faixa, as temperaturas de degradação aumentam de acordo com a seguinte ordem:  $T30 > T5 > TP10$ . Já em conversões superiores a 80%, as temperaturas se aproximam consideravelmente. Além disso, após a etapa de conversão do PEAD ( $T > 400$  °C) é possível observar uma mudança do perfil da curva de conversão (Figura 21.c). Essa mudança é atribuída à formação de espécies carbonáceas de

maior massa molecular (coque) durante a degradação do polímero, que necessitam de temperaturas mais elevadas para serem degradadas (Lima *et al.*, 2021).

A formação de coque é frequentemente relatada acerca de reações de craqueamento utilizando zeólitas, e é atribuído à formação de intermediários reativos ou reações secundárias que promovem a geração de espécies carbonáceas (Caldeira *et al.*, 2017b). A redução da formação de coque é uma das atuais preocupações quanto ao uso desses catalisadores, pois essas espécies se depositam na superfície externa e nos poros do catalisador, resultando em sua desativação (Caldeira *et al.*, 2017b; Ulises *et al.*, 2013). O rendimento de coque formado utilizando a zeólita Beta é de aproximadamente 4% em peso do polímero, que representa cerca de 20% em peso do catalisador. Esse elevado valor, sugere que ele se forme em grande extensão na superfície externa, além da região dos microporos (Fermoso *et al.*, 2016).

Ao comparar a termodegradação e a termodegradação catalítica observa-se que todos os catalisadores levaram à maior formação de coque em comparação ao PEAD puro. Entre os catalisadores utilizados, a formação de coque seguiu a ordem: BETA> T5>TP10>T30. A redução na formação de coque em relação à termodegradação na presença da zeólita Beta é, possivelmente, consequência da presença do óxido, pois os óxidos de magnésio e, em especial de zinco, podem alterar a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis no compósito frente à zeólita pura e promover a geração de uma nova acidez de Lewis com menor força ácida, que seria responsável pela redução na formação de espécies carbonáceas responsáveis pela geração do coque (Fermoso *et al.*, 2016; Hernando *et al.*, 2017; Ulises *et al.*, 2013). Além disso, o aumento no tempo de preparação favoreceu a redução do coque formado, demonstrando que maior homogeneização das fases do compósito pode beneficiar o efeito do óxido quanto à redução do coque.

A Figura 21 (d) exibe as curvas de DTG da termodegradação do PEAD com os catalisadores utilizados. A diferença observada nas curvas DTG indicam que diferentes mecanismos de reação ocorrem na presença dos catalisadores. A existência de picos separados, sobrepostos ou como ombros, demonstram que dois ou mais eventos distintos ocorrem.

De acordo com a literatura, a volatilização de hidrocarbonetos com massa molecular menor requer temperaturas menores, quando comparados à compostos com elevada massa molecular (Caldeira *et al.*, 2017b). Além disso, compostos que possuem pontos de ebulição próximos irão volatilizar em eventos próximos ou

sobrepostos, enquanto aqueles que possuem diferentes propriedades físicas irão ser volatilizados em eventos distintos (Lima *et al.*, 2021). Na termodegradação catalítica de poliolefinas sobre zeólitas, o ombro observado na curva de DTG em temperaturas baixas é atribuído ao estágio inicial de degradação. Nesse primeiro estágio, ocorre um pré-craqueamento do polímero, provavelmente, na área externa. Posterior a isso, ocorrem as reações nos sítios ácidos localizados no interior dos poros (Ulises *et al.*, 2013). Dessa forma, o perfil alongado do pico de DTG visualizado para a zeólita Beta, sugere que ela degrada o polímero em compostos com menor massa molecular, como olefinas e parafinas leves, que são volatilizados em baixas temperaturas. Já a presença de picos sobrepostos mais evidentes em temperaturas mais elevadas sugerem que hidrocarbonetos com massas moleculares maiores também seriam formados, indicando que produtos em diferentes faixas de hidrocarbonetos são formados. Esses resultados estão de acordo com a literatura que atribui às zeólitas, quando aplicadas à degradação de poliolefinas, a formação de produtos gasoso com distribuição centrada em C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, como também a formação de produtos com cadeias maiores na faixa de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, em função de reações de oligomerização, ciclização e aromatização de olefinas gasosas (Aguado *et al.*, 2000; García *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2021).

A presença do óxido nos catalisadores conduz a temperaturas de degradação mais elevadas. O perfil de DTG também é modificado, caracterizando três efeitos: (i) redução da degradação inicial em baixas temperaturas (ii) estreitamento do pico de DTG e (iii) deslocamento da temperatura máxima para temperaturas mais elevadas. Esses efeitos indicam que o óxido reduz a formação/volatilização de compostos de baixo peso molecular e favorece a formação/volatilização de produtos com maior massa molecular em uma faixa mais estreita de carbonos. Esse resultado é condizente com a literatura, que atribui à presença do zinco em zeólitas modificadas a formação de compostos com maior massa molecular, em especial, formação de aromáticos. A mudança na seletividade em função da presença do zinco é explicada pelos sítios ácidos de Lewis provenientes do Zn, que conduzem a um mecanismo diferente, envolvendo etapas de ciclização e desidrogenação (Qian *et al.*, 2023; Renzini; Sedran; Pierella, 2009; Ulises *et al.*, 2013).

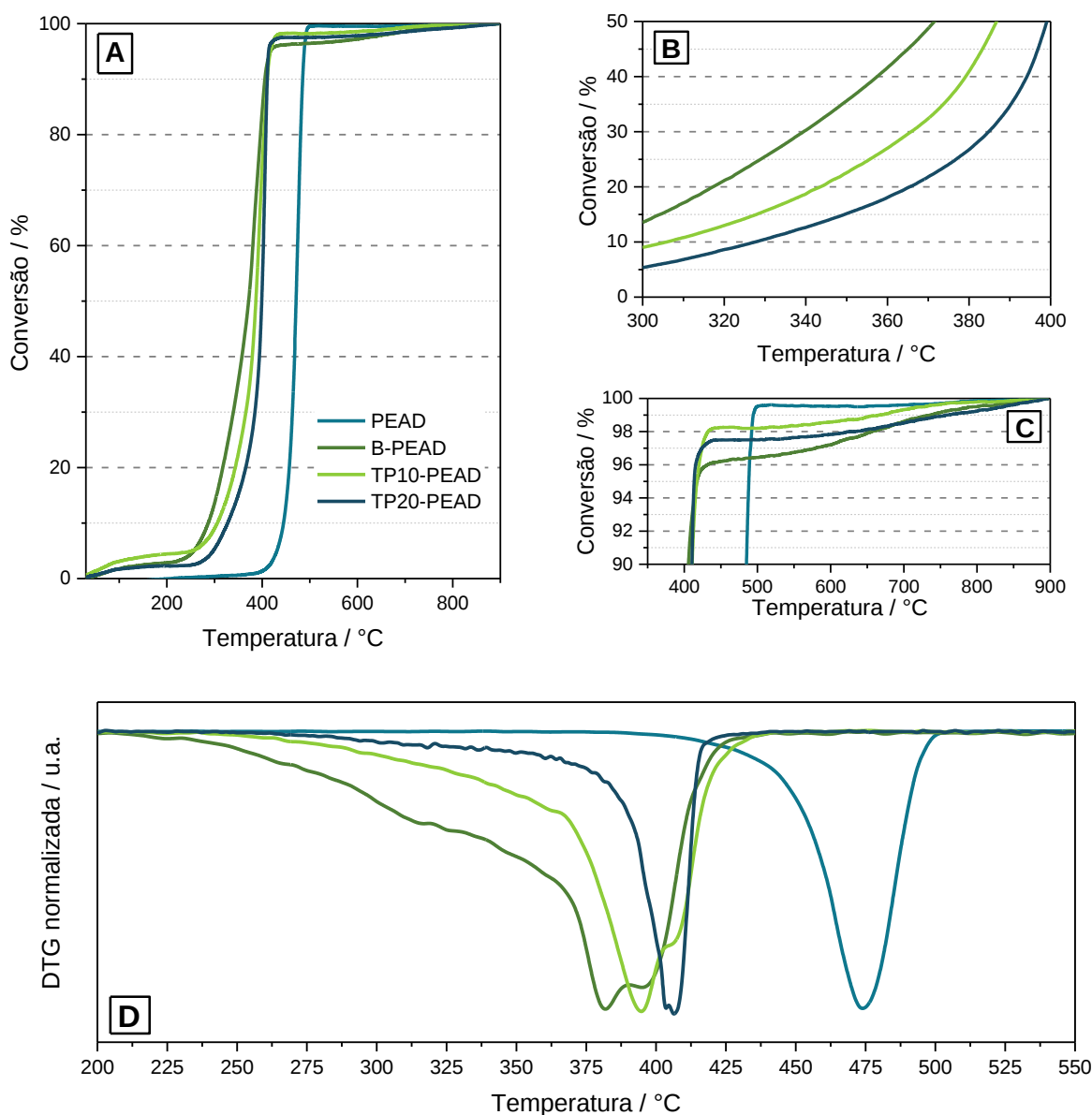
Ao comparar o efeito catalítico entre compósitos preparados, também é possível observar distinção nos mecanismos observados. As diferenças entre o efeito desses catalisadores não mostram relação direta com as modificações nas

propriedades textuais ou percentual de óxido inserido, sendo possivelmente relacionadas à forma na qual o óxido está alocado na zeólita e à interação entre esses componentes. Dessa forma, o tempo de mecanoquímica desempenha um papel significativo na preparação desses catalisadores, sendo o desempenho modificado em função disso.

#### 1.1.5 Efeito do percentual de óxido

O efeito do percentual de óxido na degradação do PEAD pode ser visto na Figura 22. A Figura 22 (a) exibe a curva de conversão do PEAD em função da temperatura na presença dos catalisadores preparados com diferentes percentuais. As Figuras 22 (b) e 22 (c) destacam o perfil das curvas entre 10-60% e 90-100% de conversão, respectivamente. A Figura 22 (d) exibe as curvas de DTG da termodegradação do PEAD.

Figura 22 - Curvas de conversão (a) curvas de conversão na faixa de 10-60% (b) e 90-100% (c) curvas DTG (d) com catalisadores preparados com diferentes percentuais.

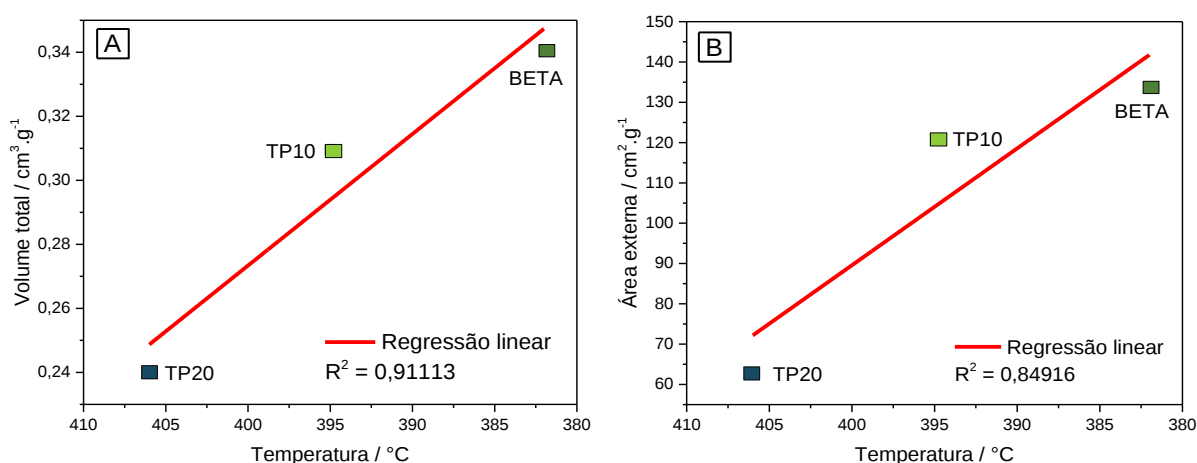


As curvas de conversão na presença dos catalisadores exibiram diferenças nas temperaturas de conversão, em especial, entre a faixa de 0-60%, seguindo a ordem de temperatura de  $T_{20} > TP_{10} > BETA$ . Já em conversões superiores à 80% os catalisadores apresentaram temperaturas semelhantes. A quantidade de coque formado seguiu a ordem  $BETA > TP_{20} > TP_{10}$ . Esses resultados indicam que o quantitativo de óxido nos compostos não é o fator determinante para o comportamento

observado, mas, possivelmente, a forma que ele se encontra no compósito. As curvas DTG exibem perfis distintos, caracterizando aumento dos efeitos mencionados na seção anterior, sugerindo formação ou volatilização de compostos com massa molecular maior na reação com o TP20. Apesar dessas indicações, as limitações da técnica não permitem mais detalhes ou evidências das reações e produtos.

O aumento nas temperaturas máximas ( $T_{\text{máx}}$ ) das curvas de DTG apresentaram correlação com o  $V_{\text{TOTAL}}$  e  $S_{\text{EXT}}$  dos catalisadores. Essa correlação é exposta na Figura 23.

Figura 23 - Correlação entre a  $T_{\text{máx}}$  e  $V_{\text{TOTAL}}$  (a)  $T_{\text{máx}}$  e  $S_{\text{EXT}}$  (b).



Conforme observado na Figura 23, a  $T_{\text{máx}}$  diminui com aumento do volume total e o aumento da área externa do catalisador. Entre as amostras TP10 e TP20, as diferenças nessas propriedades texturais são, possivelmente, relacionadas às condições de preparação que podem não ter fornecido a dispersão da maior quantidade de óxido. Assim, os dados indicam que a atividade catalítica dos compósitos é influenciada pela forma com a qual o óxido está inserido na zeólita, sendo o efeito da agregação ao suporte superior ao aumento do percentual de óxido na composição.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi realizada a preparação de compósitos Mg-ZnO-zeólita Beta via mecanoquímica em diferentes tempos e proporções. A atividade catalítica desses materiais foi avaliada na termodegradação do polietileno de alta densidade pela técnica de termogravimetria.

O Mg-ZnO preparado é formado por mistura de fases,  $Mg_{0,1}O_{1,9}Zn_{0,9}$ , MgO e ZnO, cuja a fase predominante é a de óxido de zinco. Amostra obtida consistiu em partículas de diferentes tamanhos, formada pela aglomeração de partículas menores, com dispersão homogênea de átomos de magnésio e zinco nas partículas. Os compósitos de zeólita Beta com Mg-ZnO exibiram uma proporção adequada entre as fases frente ao percentual teórico. Os resultados sugeriram que as partículas do óxido tenham sido fragmentadas e agregadas nas partículas da zeólita. Essa agregação parece ser mais fortemente influenciada pelo tempo de mecanoquímica que pelo percentual de óxido adicionado.

Na reação de termodegradação do PEAD, os catalisadores mostraram impacto significativo, reduzindo as temperaturas de degradação e, possivelmente, formando diferentes produtos em comparação com a degradação térmica. A presença de Mg-ZnO nos compósitos reduziu a formação de coque durante a degradação do polímero. Além disso, pode ter conduzido a um mecanismo de degradação diferente, favorecendo a formação de compostos de maior massa molecular e maior seletividade frente à zeólita Beta. O tempo de mecanoquímica altera as propriedades e atividade do catalisador preparado, já o percentual de óxido nos catalisadores não parece ser o fator determinante para o comportamento observado, sugerindo que a forma como o óxido está presente no compósito é mais relevante.

A mecanoquímica mostrou-se uma rota simples, rápida e eficiente para a preparação de compósito óxido metálico-zeólita. Diante disso, é uma metodologia promissora à otimização e produção de catalisadores, capaz de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAMAS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 1233-1236, 1969.

**Agência Brasil**. Disponível em: < <https://agenciabrasil.ebc.com.br/>>. Acesso em: 17 jun. 2024.

AGUADO, J. et al. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, n. 1, p. 11-16, 2000.

ANDANA, T. et al. Recent advances in hybrid metal oxide–zeolite catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, p. 120054, 2021.

BRIONES, L. et al. Catalytic upgrading of a model polyethylene pyrolysis oil by hydroconversion over Ni-containing hierarchical Beta zeolites with tailored acidity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 341, p. 123359, 2024.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CALDEIRA, V. P. S. et al. Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 187-196, 2017a.

CALDEIRA, V. P. S. et al. Polyethylene catalytic cracking by thermogravimetric analysis: Effects of zeolitic properties and homogenization process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, p. 1939-1951, 2017b.

CALLISTER JR, W. D. Livro “Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução”. 2002.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. **Microporous and mesoporous materials**, v. 25, n. 1-3, p. 59-74, 1998.

CHAWLA, A. et al. Time-resolved dynamics of intracrystalline mesoporosity generation in USY zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 14, p. 5005-5013, 2019.

CHERNYAK, S. A. et al. Decisive Influence of SAPO-34 Zeolite on Light Olefin Selectivity in Methanol-Mediated CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Metal Oxide-Zeolite Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 22, p. 14627-14638, 2023.

COELHO, A. et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 413, p. 183-191, 2012.

CORIOLO, A. C. F. et al. Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 172, p. 206-212, 2013.

CROCKER, M.; SANTILLAN-JIMENEZ, E. (Ed.). Chemical catalysts for biomass upgrading. 2020.

DE BELLIS, J.; FELDERHOFF, M.; SCHUTH, F. Mechanochemical synthesis of supported bimetallic catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 6, p. 2037-2045, 2021.

DO, J.; FRIŠČIĆ, T. Mechanochemistry: a force of synthesis. **ACS central science**, v. 3, n. 1, p. 13-19, 2017.

ELHALIL, A. et al. Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 63–72, 1 dez. 2018.

FERMOSO, J. et al. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. **Catalysis today**, v. 277, p. 171-181, 2016.

GARCÍA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 379-386, 2005.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

GRIFONI, E. et al. Confinement effects and acid strength in zeolites. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2021.

GUEDES, J. M. et al. NiO and ZrO<sub>2</sub> impregnation in KIT-6 by excess solvent and mechanochemistry: A comparison. **Materials Letters**, v. 345, p. 134512, 2023.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. v. 1

HASHAIKEH, R. et al. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of HY zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 322-330, 2018.

HEGDE, S. G. et al. Characterization of the acidity of zeolite Beta by FTi. r. spectroscopy and tpd of NH<sub>3</sub>. **Zeolites**, v. 9, n. 3, p. 231-237, 1989.

HERNANDO, H. et al. 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.

HIGGINS, J. B. et al. The framework topology of zeolite beta. **American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints;(USA)**, v. 33, n. CONF-880939-, 1988.

HU, P. et al. Synthesis and characterization of MFI-type zincosilicate zeolites with high zinc content using mechanochemically treated Si–Zn oxide composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, p. 109594, 2019.

HUANG, J. et al. Protective dissolution: generating secondary pores in zeolite by mechanochemical reaction. **RSC advances**, v. 10, n. 23, p. 13583-13590, 2020.

HUDEC, P. et al. Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method—State-of-the-art. In: **Studies in surface science and catalysis**. Elsevier, 2002. p. 1587-1594.

**International Zeolite Association**. Disponível em: <<https://www.iza.org/>>. Acesso em: 04 fev. 2024. JIANG, C. et al. Low temperature upcycling of polyethylene to gasoline range chemicals: Hydrogen transfer and heat compensation to endothermic pyrolysis reaction over zeolites. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107492, 2022.

JIANG, H. et al. Increase of Zr- $\beta$  zeolites Lewis acidity and insights into the reactivity enhancement. **Catalysis Communications**, v. 183, p. 106777, 2023.

JOSHI, H. et al. Insights into the mechanochemical synthesis of Sn- $\beta$ : Solid-state metal incorporation in beta zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 309, p. 110566, 2020.

KADJA, G. TM et al. Low-temperature synthesis of three-pore system hierarchical ZSM-5 zeolite for converting palm oil to high octane green gasoline. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 360, p. 112731, 2023.

KADJA, G. TM et al. Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 308, p. 110550, 2020.

KIM, Y.; PAGE, K.; SESHADRI, R.. Synchrotron x-ray study of polycrystalline wurtzite Zn 1– x Mg x O ( $0 \leq x \leq 0.15$ ): Evolution of crystal structure and polarization. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 10, p. 101904, 2007.

LIMA, C. G. S. et al. ZSM-5 zeolite as a promising catalyst for the preparation and upgrading of lignocellulosic biomass-derived chemicals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 13-19, 2019.

LIMA, R. B. et al. Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 2, p. 515-523, 2021.

LIU, W. et al. Seed-assisted synthesis route for hierarchical EUO zeolite and its catalytic performance in m-xylene isomerization. **Materials Today Sustainability**, p. 100684, 2024.

LIU, Y. et al. Highly selective glucose isomerization by HY zeolite in gamma-butyrolactone/H<sub>2</sub>O system over fixed bed reactor. **Catalysis Communications**, v. 156, p. 106324, 2021.

MARDIANA, S. et al. Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. **Fuel**, v. 309, p. 122119, 2022.

MATETI, S. et al. Mechanochemistry: A force in disguise and conditional effects towards chemical reactions. **Chemical Communications**, v. 57, n. 9, p. 1080-1092, 2021.

MATSUURA, S.; HASHIMOTO, T.; ISHIHARA, A. Catalytic cracking of low-density polyethylene over zeolite-containing hierarchical two-layered catalyst with different mesopore size using Curie point pyrolyzer. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107106, 2022.

MENG, D. et al. Thin SAPO-34 zeolite membranes prepared by ball-milled seeds. **Separation and Purification Technology**, v. 274, p. 118975, 2021.

MOLINER, M.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Multipore zeolites: Synthesis and catalytic applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 12, p. 3560–3579, 16 mar. 2015.

NEWSAM, J. M. et al. Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 420, n. 1859, p. 375–405, 8 dez. 1988.

OLIVEIRA, D. S. et al. Hierarchical Zeolite Synthesis by Alkaline Treatment: Advantages and Applications. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 316, 2023.

OLIVEIRA, J. L. F. et al. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 1377–1387, 1 maio 2021.

PALČIĆ, A.; VALTCHEV, V. Analysis and control of acid sites in zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 606, p. 117795, 2020.

PAN, X. et al. Oxide–zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 11, p. 6588-6609, 2021.

PAN, Z.; ZHAO, C. Y. Dehydration/hydration of MgO/H<sub>2</sub>O chemical thermal storage system. **Energy**, v. 82, p. 611-618, 2015.

PASHKOVA, V. et al. Mechanochemical pretreatment for efficient solvent-free synthesis of SSZ-13 zeolite. **Chemistry–A European Journal**, v. 25, n. 52, p. 12068-12073, 2019.

QIAN, K. et al. Aromatic production from high-density polyethylene over zinc promoted HZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 339, p. 123159, 2023.

QUEIRÓZ, A. C. B.; CALDEIRA, V. P. S. . Manual prático de termogravimetria. 1. ed. Natal: Caule de Papiro, 2022. v. 1. 88p.

RAINER, D. N.; MORRIS, Russell E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 26, p. 8995-9009, 2021.

RAOUI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50. P. 932-937. 2018.

RAVI, M.; SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. **Nature Materials**, v. 19, n. 10, p. 1047-1056, 2020

RENZINI, M. S.; SEDRAN, U.; PIERELLA, L. B. H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 215-220, 2009.

ROUQUEROL, J. et al. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents. **Stud. Surf. Sci. Catal**, v. 160, n. 07, p. 49-56, 2007.

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 2013.

SAHU, P.; SAKTHIVEL, A. Zeolite- $\beta$  based molecular sieves: A potential catalyst for esterification of biomass derived model compound levulinic acid. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 307-316, 2021.

SALAZAR, M.; BECKER, R.; GRÜNERT, W. Hybrid catalysts—an innovative route to improve catalyst performance in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 316-327, 2015.

SÁNCHEZ, M. C. M.; PARIENTE, J. P. (Ed.). **Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications: the 3rd FEZA School on Zeolites, Valencia, Spain, July 8-9, 2011**. Editorial Universitat Politècnica de València, 2011

SASAKI, S.; FUJINO, K.; TAKÉUCHI, Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, v. 55, n. 2, p. 43-48, 1979.

SCHREYER, H. et al. Milling down to nanometers: a general process for the direct dry synthesis of supported metal catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 33, p. 11262-11265, 2019.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 15 abr. 2013.

SERRANO, D. P. et al. Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. **Catalysis today**, v. 227, p. 15-25, 2014.

SONG, I. et al. Simple physical mixing of zeolite prevents sulfur deactivation of vanadia catalysts for NO<sub>x</sub> removal. **Nature communications**, v. 12, n. 1, p. 901, 2021.

TAN, J. Z. et al. Conversion of polyethylene waste to short chain hydrocarbons under mild temperature and hydrogen pressure with metal-free and metal-loaded MFI zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 123028, 2023.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051– 1069, 2015.

TONG, M. et al. An elaborate structure investigation of the chiral polymorph A-enriched zeolite beta. **CrystEngComm**, v. 18, n. 10, p. 1782–1789, 2016.

ULISES, S. et al. Tertiary Recycling of Low-Density Polyethylene by Catalytic Cracking over ZSM-11 and BETA Zeolites Modified with Zn<sup>2+</sup>: Stability Study. 2013.

VILLARROEL-ROCHA, J. et al. Importance of the  $\alpha$ s-plot method in the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 2-3, p. 165-183, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid state ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000.

WIDAYATNO, W. B. et al. Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified  $\beta$ -zeolite catalyst with high selectivity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 166–172, 5 jun. 2016.

WU, D. et al. Template route to chemically engineering cavities at nanoscale: a case study of Zn (OH) 2 template. **Nanoscale research letters**, v. 5, p. 1779-1787, 2010.

XU, H.; WU, P. New progress in zeolite synthesis and catalysis. **National science review**, v. 9, n. 9, p. nwac045, 2022.

YUSUFF, A. S. et al. Synthesis and characterization of coal fly ash supported zinc oxide catalyst for biodiesel production using used cooking oil as feed. **Renewable Energy**, v. 170, p. 302–314, 1 jun. 2021

ZHUMAN, B. et al. Obtaining high crystalline ball milled HY zeolite particles with carbon nanostructures as a damping material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 19-25, 2019.

## ANEXOS

### ANEXO A – Parâmetros de refinamento de Rietveld.

| Parâmetro                                                         | Sigla      | Valor  |
|-------------------------------------------------------------------|------------|--------|
| Fator de qualidade de ajuste                                      | $\chi^2$   | 1,09   |
| Fator de qualidade ponderado                                      | Rwp (%)    | 14,68% |
| Fator de qualidade ponderado sem fundo                            | Rwpnb (%)  | 16,48% |
| Fator de qualidade ponderado sem fundo (reescalado)               | Rwpnb1 (%) | 14,22% |
| Fator de qualidade ponderado sem fundo (reescalado <sup>2</sup> ) | Rwpnb2 (%) | 16,02% |
| Fator de Bragg                                                    | Rb (%)     | 8,64%  |
| Fator de qualidade esperado                                       | Rexp (%)   | 13,48% |

### ANEXO B – Ajuste do refinamento de Rietveld.

