

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-graduação em Química

AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DA RECICLAGEM DE POLIETILENO E POLIETILENO TEREFALATO USANDO MATERIAIS MICRO E MESOPOROSOS

Autor: Francisco Sávio Mendes Sinfrônio

Orientadores: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior (UFRN)

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB)

2006

Dedico este trabalho de pesquisa...

Aos meus pais Djacir e minha “super mãe” Julia (infindáveis exemplos de vida).

Às minhas irmãs, Helenlucy e Karla Jane (eternos amores incondicionais).

Aos meus avós, Antônio e Raimunda (in memoriam).

À minha amada tia Arlinda.

À Camila por todo amor..

To my personal angel, and Hungarian sister, Ehen Zsuzsanna.

To my friend and Hungarian mother Toth Erzsebet.

To “real” super-adviser and friend Nóvák Csaba.

To the greatest “Hungarian heart” Mr. Eipl M. Vilmos.

À Simone “Jagatá” por ter me ensinado a respeitar e amar minha vida.

To all my friends from Magyarorszag: Ádam, Csilla, Márthi, Brigi, Ábel, Arno, Zsuzsi, Bolázs, Péter, Vera, Márk, Tamás, Jojo, Aldriane, Crista, Átilla, Judit and Negro.

My thesis...

Once upon a time, there came a meteor from the sky bazmeg. The meteor was speaking portuguese, it was a unique in planet's history: a non-stop speaking Budapesti Műszaki Egyetem. After that time, in the moment of putting tetra-hydro-diclofenac to octahedron, we made Ferenc körút. This it was a very dangerous virus, which was infecting the population, especially the best two from all. Nothing more to do. This could be the end of the planet igen. But, we need a hero, who can behave like an adult... the monkeys have to help him. This is the way to save the world!

Kőszegi Márk

Agradecimentos Especiais

- Ao Prof. Valter José Fernandes Jr., pela orientação e incentivo profissional;
- De maneira especial, ao Prof. Dr. e “Pai” Antonio Gouveia de Souza, pela orientação, conselhos, tolerância, compreensão e carinho paternal;
- A Prof^ª. Dr^ª. Ieda, toda minha gratidão, pelo esforço para o desenvolvimento deste trabalho, e palavras de apoio profissional;
- As Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria e Marta Célia, por mostrarem que a força está na simplicidade de um sorriso;
- A Prof^ª. Dr^ª. Regiane por ter me indicado a caminho da Cinética Química, bem como, o valor da simplicidade e respeito na educação;
- As minhas amigas Iara, Edmária (in memoriam), Fernanda e Karla Michelle, por todo amor, suporte e carinho, ao longo de toda minha vida;
- Aos meus irmãos Júlio e Breno, por toda ajuda, amor e companheirismo dentro e fora do laboratório;
- À amiga Dedea, por suas palavras de afeto, serenidade e carinho;
- Às amigas Carol, Nataly e Janaina, por tudo que me ensinaram pelo caminho da amizade;
- À Manú, por me mostrar que a amizade é eterna;
- À Luciana e Francisco Resende, amigos eternos;
- À Prof^ª. Dr^ª. Viviane, por contribuir em minha formação profissional, com tanto carinho;
- À Lúcia, Sol, Sayo, Márcia, Renatinha, Renato, Herbert, Cristiano, Mari, Glauco, Raul, Litão, Zeca, e todos aqueles que fazem parte do Laboratório de Combustíveis e Materiais;
- Aos amigos do LCL/UFRN, por todo o apoio e suporte técnico;
- A Superintendência de Qualidade de Produtos da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro através do Programa de Monitoramento de combustíveis;
- Ao CNPq e Capes, pelas concessões das bolsa de doutorado nacional e internacional, respetivamente;
- To all friends and researchers of the Budapest University of Technology and Economics.

**Tese de doutorado defendida no programa de Pós-Graduação em Química
do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da
Paraíba, em dezembro de 2006.**

Avaliação Termoanalítica da Reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato Usando
Materiais Nanoestruturados

Banca Examinadora

Prof. Dr. Valter Jose Fernandes Junior (Orientador) (UFRN)

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza (Orientador) (UFPB)

Prof. Dr. Antonio de Sousa Araújo (UFRN)

Prof. Dr. Antonio de Sousa Araújo (UFRN)

Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos (UFPB)

Resumo

As técnicas combinadas de termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV) e espectrometria de massa (MS) foram utilizadas na investigação da degradação térmica e decomposição catalítica dos polietilenos de baixa (PEBD) e alta (PEAD) densidades e polietileno tereftalato (PET), sob a ação da zeólita ácida (H-ZSM-5), peneira molecular (Al-MCM-41) e material híbrido com distribuição bimodal de poros (H-ZSM-5/Al-MCM-41). Diferentes razões silício/alumínio foram usadas na síntese dos catalisadores micro e mesoporos. Tanto no processo térmico, quanto no catalítico, apenas um evento de perda de massa foi observado, em que toda a poliolefina é convertida. No caso do PET, dois eventos de perda de massa foram detectados. A utilização dos diferentes catalisadores modificou o perfil de fragmentação das poliolefinas, não alterando a fragmentação do PET. As energias de ativação do PEBD e PEAD foram reduzidas nos processos catalíticos, não sendo observado o mesmo para o PET. A avaliação dos parâmetros cinéticos térmicos e catalíticos dos três polímeros foi satisfatoriamente realizada pelos métodos isotérmicos e não-isotérmicos. O mecanismo de degradação térmica, no estado sólido, das poliolefinas, passou de R2 para A2, entretanto, no caso do PET, ambos os processos de degradação seguiram o mecanismo reacional F1. Os produtos de degradação e decomposição térmica dos PEBD e PEAD foram principalmente hidrocarbonetos leves (substancialmente etileno, n-propano e n-propeno) e pequenas quantidades de compostos aromáticos C₆ – C₈. Por outro lado, os produtos de decomposição do PET foram CO, CO₂, hidrocarbonetos alifáticos leves e compostos aromáticos.

Abstract

Thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and mass spectrometry (MS) combined techniques have been used to investigate the thermal degradation and catalytic decomposition of low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE) and polyethylene terephthalate over acid zeolite (H-ZSM-5), molecular sieve (Al-MCM-41) and a hybrid material with a bimodal pore size distribution (H-ZSM-5/Al-MCM-41). Different silicon/aluminum ratios were used for the micro and mesoporous catalysts. Both thermal and catalytic processes showed total conversion in a single mass loss step for polyolefins. In the PET case, two different steps were observed for the mass loss. The TG-MS results showed that it is possible to use polyolefins as source of gaseous and liquid hydrocarbon products by means of several catalysts. The application of the catalysts affect remarkably the fragmentation of polyolefins; however, did not decrease change the PET fragmentation. Furthermore, all catalysts decrease the activation energy for HDPE and LDPE. No remarkable reductions were observed to PET conversion. The kinetics of the thermal and catalytic conversion of all polymers can be satisfactorily evaluated by non-isothermal and isothermal methods. The degradation mechanism in solid state was modified in the catalytic process, from R2 to A2 for both polyolefins, however, the degradation mechanism for PET in both conversion processes were described by F1 model. The products of catalytic and thermal cracking of LDPE and HDPE are mainly light hydrocarbons (substantially ethylene, n-propane and n-propene) and low amount of C₆ – C₈ aromatics. On the other hand, the main products from PET degradation and decomposition were CO, CO₂, light aliphatic hydrocarbons and aromatic compounds.

Nomenclatura

- PEAD = Polietileno de alta densidade
- PEBD = Polietileno de baixa densidade
- PET = Polietileno tereftalato
- TPA-ZSM-5(X) = Tetrapropilamônio-ZSM-5, onde X (Si/Al) = 13 ou 41 (pós-síntese)
- Na-ZSM-5(X) = ZSM-5 sódica, onde X (Si/Al) = 13 ou 41 (pós-calcinação)
- NH₄-ZSM-5(X) = ZSM-5 com íons amônio, onde X (Si/Al) = 13 ou 41 (pós-troca iônica)
- H-ZSM-5(X) = ZSM-5 protonada, onde X (Si/Al) = 13 ou 41 (forma ácida)
- CTMA-Al-MCM-41 = Cetiltrimetilamônio-Al-MCM-41, onde X (Si/Al) = 26 ou 119 (pós-síntese)
- Na-Al-MCM-41(X) = Al-MCM-41sódica, onde X (Si/Al) = 26 ou 119 (pós-calcinação)
- NH₄-Al-MCM-41(X) = Al-MCM-41 com íons amônio, onde X (Si/Al) = 26 ou 119 (pós-troca iônica)
- H-Al-MCM-41 = Al-MCM-41 protonada, onde X (Si/Al) = 26 ou 119 (forma ácida)
- (CTMA/TPA)ZSM-5/MCM-41(X) = (Tetrapropilamônio/cetiltrimetilamônio) ZSM-5/MCM-41, onde X (Si/Al) = 13 (pós-síntese)
- Na-ZSM-5/MCM-41(X) = ZSM-5/MCM-41 sódica, onde X (Si/Al) = 13 (pós-calcinação)
- NH₄-ZSM-5/MCM-41(X) = ZSM-5/MCM-41 com íons amônio, onde X (Si/Al) = 13 (pós-troca iônica)
- H-ZSM-5/MCM-41(X) = H-MCM-41/H-ZSM-5 protonada, onde X (Si/Al) = 13 (forma ácida)
- TG = Termogravimetria
- ICP-AES = Espectrometria óptica de emissão atômica com plasma ICP
- DRX = Difração de Raios X
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- FTIR = Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

- TMDSC = Calorimetria Exploratória Diferencial por Temperatura Modulada
- TG-MS = Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa
- TG-FTIR = Termogravimetria acoplada a Espectroscopia de Infravermelho
- CR = Método Coats-Redfern
- MD = Método Madhusudanan
- VK = Método Van Krevelen
- HM = Método Horowitz-Metzger
- FWO = Método Flynn-Wall-Ozawa
- VZK = Método Vyazovikin
- L – Banda larga
- F – Absorção forte
- m – Absorção média
- f – Absorção fraca

Produção Científica

1. F. S. M. Sinfrônio, A. G. Souza, J. C. O. SANTOS, V. J. Fernandes Jr., V. M. Fonseca. **Estudo Cinético de Decomposição Térmica de Polietileno Tereftalato (PET) por Termogravimetria Isotérmica e Não-isotérmica.** *III CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA*, Poços de Caldas. 2004.
2. F. S. M. Sinfrônio, A. G. Souza, N. A. Santos, J. C. O. SANTOS, M. C. S. Barreto, V. J. Fernandes Jr., V. M. Fonseca. **Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Polietileno de Baixa e Alta Densidade por Termogravimetria Isotérmica e Não-isotérmica.** *XLIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA*, Fortaleza. 2004.
3. F. S. M. Sinfrônio, A. G. Souza, I. M. G. Santos, V. J. Fernandes Jr, Z. Ehen, Cs. Novak. **Evaluation of the Catalytic Decomposition of High-density Polyethylene over H-ZSM-5 with Different Si/Al Ratio by TG-MS.** *V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, Poços de Caldas. 2006.
4. C. Novak, Z. Ehen, G. Pokol, F. S. M. Sinfrônio, V. J. Fernandes Jr., A. S. Araujo. **Application of TG-MS combined technique for direct monitoring the elaboration of entrapped guests from their cyclodextrin inclusion complexes.** *V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, Poços de Caldas. 2006.

Artigos Completos Publicados (Anexos)

1. F. S. M. Sinfrônio, J. C. O. Santos, L. G. Pereira, A. G. Souza, Marta M. Conceição, V. J. Fernandes Jr. and V. M. Fonseca. **Kinetic of Thermal Degradation of Low-density and High-density Polyethylene by Non-isothermal Thermogravimetry**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 79 (2005) 393–399.

2. F.S.M. Sinfrônio, A.G. Souza, I. M. G. Santos, V.J. Fernandes Jr, Zs. Ehen, Cs. Novak. **Influence Of H-ZSM-5, Al-MCM-41 And Acid Hybrid ZSM-5/MCM-41 On Polyethylene Decomposition**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 85 2 (2006) 391 – 399.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| <i>Resumo</i> | <i>i</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>ii</i> |
| <i>Nomenclatura</i> | <i>iii</i> |
| <i>Produção Científica</i> | <i>v</i> |
| Artigos Completos Publicados (Anexos) | v |
| <i>Sumário</i> | <i>vii</i> |
| <i>Índice de Figuras</i> | <i>x</i> |
| <i>Índice de Tabela</i> | <i>xiii</i> |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Polímeros | 3 |
| 1.2. Peneiras moleculares | 6 |
| 1.3. Análise Térmica | 10 |
| 1.3.1. Decomposição Térmica | 11 |
| 1.3.2. Cinética de Decomposição Térmica de Sólidos | 12 |
| 1.4. Determinação do Mecanismo de Reação | 15 |
| 1.5. Estudo Cinético da Decomposição Térmica por Termogravimetria (TG) ... 15 | |
| 1.5.1 Tratamento Matemático das Equações Cinéticas Não-Isotérmicas ou Dinâmicas | 16 |
| 1.5.2. Tratamento Matemático das Equações Cinéticas Isotérmicas..... | 21 |
| 2. Objetivo Geral | 23 |
| 2.1. Objetivos específicos | 23 |
| 3. Materiais e Métodos | 24 |
| 3.1. Materiais | 24 |
| 3.1.1. H-ZSM-5 | 24 |
| 3.1.2. H-Al-MCM-41 | 25 |
| 3.1.3. H-MCM-41/ZSM-5 | 26 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 3.1.4. | Polietilenos e Polietileno Tereftalato..... | 27 |
| 3.2. | Caracterização Físico-química | 27 |
| 3.2.1. | Composição dos Suportes..... | 27 |
| 3.2.2. | Difração de Raios X | 27 |
| 3.2.3. | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 28 |
| 3.2.4. | Determinação da Área Superficial..... | 28 |
| 3.2.5. | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 28 |
| 3.2.6. | Calorimetria Exploratória Diferencial por Temperatura Modulada (TMDSC)..... | 28 |
| 3.2.7. | Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa e Espectroscopia de Infravermelho | 29 |
| 3.2.8. | Estudo Cinético Não-isotérmico..... | 30 |
| 3.2.9. | Estudo Cinético Isotérmico | 30 |
| 4. | Resultados e Discussão..... | 31 |
| 4.1. | Caracterização dos Polímeros | 31 |
| 4.1.1. | Calorimetria Exploratória Diferencial por Temperatura Modulada (TMDSC). | 31 |
| 4.2. | Caracterização dos Catalisadores | 34 |
| 4.2.1. | Composição dos Catalisadores | 34 |
| 4.2.2. | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 35 |
| 4.2.3. | Análise Termogravimétrica | 39 |
| 4.2.4. | Difração de Raios X | 41 |
| 4.2.5. | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 45 |
| 4.2.6. | Área Superficial | 47 |
| 4.3. | Degradação Térmica | 49 |
| 4.3.1. | Estudo Cinético Não-Isotérmico | 50 |
| 4.3.2. | Estudo Cinético Isotérmico | 56 |
| 4.3.3. | Determinação do Mecanismo de Reação..... | 60 |
| 4.4. | Degradação Catalítica | 64 |
| 4.4.3. | Parâmetros Cinéticos da Decomposição Térmica e Catalítica dos Polímeros | |

| | |
|--|------------|
| 4.4.4. Mecanismo de Decomposição Térmica e Catalítica dos Polímeros..... | 70 |
| 4.5. Termogravimetria acoplada a infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR)..... | 75 |
| 4.6. Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa (TG-MS)..... | 85 |
| 4.6.1. Método SAC | 85 |
| 4.6.2. Método MID | 89 |
| 5. Conclusões | 99 |
| 6. Referências Bibliográficas | 101 |
| Anexos..... | 109 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 Representação esquemática do (a) PEBD e do (b) PEAD | 4 |
| Figura 2 Representação esquemática do PET..... | 5 |
| Figura 3 Representação esquemática do plano cristalográfico (0 1 0) da ZSM-5. | 8 |
| Figura 4 Curvas DSC do PEBD (a) e PEAD (b), em diferentes razões de aquecimento... | 31 |
| Figura 5 Curva DSC do (a) PET em diferentes razões de aquecimento e (b) deconvolução do PET à 10 °Cmin ⁻¹ (TMDSC). | 32 |
| Figura 6 Espectros de infravermelho da zeólita (a) ZSM-5(13) durante o processo de preparação e (b) TPA-ZSM-5, (Si/Al) = 13 e 41..... | 35 |
| Figura 7 Espectros de infravermelho da zeólita (a) CTMA-Al-MCM-41 (26) durante o processo de preparação e (b) CTMA-Al-MCM-41, (Si/Al) = 26 e 119..... | 36 |
| Figura 8 Espectros de infravermelho da zeólita (a) ZSM-5/MCM-41 (13) durante o processo de preparação e (b) (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41(13)..... | 38 |
| Figura 9 Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTA dos catalisadores pós-síntese..... | 39 |
| Figura 10 Difratoograma de Raios-X dos catalisadores (a) CTMA-Al-MCM-41 e (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41, e (b) H-Al-MCM-41 e H-ZSM-5/MCM-41..... | 41 |
| Figura 11 Difratoograma de raios X dos catalisadores (a) TPA-ZSM-5 e (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41, e (b) H-ZSM-5 e H-ZSM-5/Al-MCM-41. | 42 |
| Figura 12 Micrografia de varredura das amostras (a) H-ZSM-5(13), (b) Al-MCM-41(26) e (c) H-ZSM-5/MCM-41(13). | 46 |
| Figura 13 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio..... | 47 |
| Figura 14 Curvas TG do PEBD (a) e PEAD (b) em atmosfera de N ₂ | 49 |
| Figura 15 Curva TG do PET em atmosfera de N ₂ | 50 |
| Figura 16 Energias de ativação em função da conversão pelos métodos (a) Flynn-Wall-Ozawa e (b) Vyazovkin para PEBD, PEAD e PET, em atmosfera dinâmica de N ₂ | 53 |
| Figura 17 Curvas de conversão em função do tempo (a, c, e) e curvas de isoconversão (b, d, f) obtidas pelo método Vyazovkin para o PEBD, PEAD e PET, respectivamente. | 55 |
| Figura 18 (a, c, e) Curvas isotérmicas e (b, d, f) curvas de ln K em função da temperatura para o PEBD, PEAD e PET, respectivamente. | 57 |
| Figura 19 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para (a) PEBD (b) PEAD e (c) PET em diferentes razões de aquecimento para o mecanismo | 62 |
| Figura 20 Curvas (a) TG e (b) DTA para PEBD e misturas PEBD/catalisadores. | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 Curvas (a) TG e (b) DTA para PEAD e PEAD/catalisadores..... | 65 |
| Figura 22 Curvas (a) TG e (b) DTA para PET e PET/catalisadores..... | 66 |
| Figura 23 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para o (a) PEBD e (b) PEAB nos diferentes processos..... | 72 |
| Figura 24 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para o PET nos diferentes processos..... | 74 |
| Figura 25 Evolução térmica dos espectros normalizados dos produtos da decomposição térmica do (a) PEBD e (b) PEAD na região de 4000 – 500 cm^{-1} | 76 |
| Figura 26 Magnificação das bandas de absorbâncias do (a) PEBD, (b) PEBD/HZ13, (c) PEBD/HAlM26 e (d) PEBD/HZM13, em função da temperatura de conversão, na região de 3200 – 2700 cm^{-1} | 77 |
| Figura 27 Magnificação das bandas de absorbâncias do (a) PEAD, (b) PEAD/HZ13, (c) PEAD/HAlM26 e (d) PEAD/HZM13, em função da temperatura de conversão, na região de 3200 – 2700 cm^{-1} | 77 |
| Figura 28 Razão entre as absorbâncias relativas dos grupos ($=\text{CH}_2$) e ($-\text{CH}_2-$) em função da temperatura de conversão para (a) PEBD e (b) PEAD..... | 78 |
| Figura 29 Absorbâncias em função da temperatura de conversão para o PET..... | 79 |
| Figura 30 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET, em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} | 79 |
| Figura 31 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET/H-ZSM-5(13), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} | 81 |
| Figura 32 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET/H-Al-MCM-41(26), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} | 82 |
| Figura 33 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET/H-ZSM-5/MCM-41(13), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} | 83 |
| Figura 34 Comportamento de fragmentação do (a) PEAD e misturas com (b) H-ZSM-5(13), (c) H-Al-MCM-41(26) e (d) H-ZSM-5/MCM-41(13)..... | 86 |
| Figura 35 Comportamento de fragmentação do (a) PEBD e misturas com (b) H-ZSM-5(13), (c) H-Al-MCM-41(26) e (d) H-ZSM-5/MCM-41(13)..... | 86 |

| | |
|---|----|
| Figura 36 Comportamento de fragmentação do (a) PET e misturas com (b) H-ZSM-5(13), | 88 |
| Figura 37 Curvas TG e MID em função da temperatura de conversão para o (a) PEBD e (b) PET. | 89 |
| Figura 38 Ocorrência iônica de (a) alcanos, (b) alcenos (c) dienos e (d) aromáticos para o PEBD puro e misturas PEBD/catalisadores. | 91 |
| Figura 39 Ocorrência iônica de (a) alcanos, (b) alcenos (c) dienos e (d) aromáticos para o PEAD puro e misturas PEAD/catalisadores. | 92 |
| Figura 40 Mecanismo reacional de degradação térmica do polietileno. | 93 |
| Figura 41 Reações de reforma oxo-retro-ene para a degradação térmica do PET. | 95 |
| Figura 42 Ocorrência iônica de (a) hidrocarbonetos lineares, (b) carboxilados, (c) aromáticos e (d) CO e CO ₂ para o PET puro e misturas PET/catalisadores. | 96 |
| Figura 43 Perfil de fragmentação do (a) PEBD e (b) PEAD em função da razão Si/Al.... | 96 |
| Figura 44 Perfil de fragmentação do PET em função da razão Si/Al. | 97 |

Índice de Tabela

| | |
|--|----|
| Tabela 1 Processos de produção de polietileno..... | 3 |
| Tabela 2 Classificação dos polietilenos seguindo ASTM D-1248-05..... | 4 |
| Tabela 3 Características dos poros de peneiras moleculares. | 7 |
| Tabela 4 Equações cinéticas para a decomposição térmica dos sólidos..... | 14 |
| Tabela 5 Análise elementar..... | 34 |
| Tabela 6 Composições químicas das zeólitas. | 34 |
| Tabela 7 Frequências e atribuições para a zeólita TPA-ZSM-5..... | 36 |
| Tabela 8 Frequências e atribuições para a peneira molecular CTMA-Al-MCM-41..... | 37 |
| Tabela 9 Frequências e atribuições para o compósito (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41..... | 38 |
| Tabela 10 Quantificação das etapas de perda de massa dos vários catalisadores..... | 40 |
| Tabela 11 Propriedades cristalográficas da H-Al-MCM-41 e do H-ZSM-5/MCM-41. | 42 |
| Tabela 12 Propriedades cristalográficas da H-ZSM-5 e H-ZSM-5/MCM-41 | 43 |
| Tabela 13 Composições químicas da H-ZSM-5(13) por EDX..... | 45 |
| Tabela 14 Composições químicas da Al-MCM-41(26) por EDX..... | 45 |
| Tabela 15 Composições químicas da H-ZSM-5/MCM-41(13) por EDX..... | 46 |
| Tabela 16 Parâmetros superficiais dos catalisadores obtidos via adsorção de N ₂ | 48 |
| Tabela 17 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PEBD..... | 51 |
| Tabela 18 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PEAD..... | 51 |
| Tabela 19 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PET..... | 52 |
| Tabela 20 Energia de ativação de decomposição térmica dos PEBD, PEAD e PET obtidas pelos métodos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VZK). | 53 |
| Tabela 21 Parâmetros cinéticos isotérmicos. | 58 |
| Tabela 22 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PEBD..... | 58 |
| Tabela 23 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PEAD..... | 58 |
| Tabela 24 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PET..... | 58 |
| Tabela 25 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PEBD, obtido pelo método Coats-Redfern. | 60 |
| Tabela 26 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PEAD, obtido pelo método Coats-Redfern. | 61 |
| Tabela 27 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PET, obtido pelo método Coats-Redfern. | 63 |

| | |
|---|----|
| Tabela 28 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PEBD..... | 67 |
| Tabela 29 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PEAD..... | 68 |
| Tabela 30 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PET..... | 69 |
| Tabela 31 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PEBD..... | 70 |
| Tabela 32 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PEAD..... | 71 |
| Tabela 33 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PET..... | 73 |
| Tabela 34 Fragmentos iônicos da decomposição térmica e catalítica dos PEBD e PEAD..... | 90 |
| Tabela 35 Fragmentos iônicos da decomposição térmica e catalítica do PET..... | 94 |

1

1. Introdução

A partir da segunda metade do século XX, a degradação ambiental, ao lado da estagnação econômica, se tornou um dos grandes problemas comuns aos países. A degradação ambiental vem se acumulando e, se deixada em segundo plano, comprometerá o crescimento econômico. Em tal contexto, a proteção ambiental não é uma preocupação supérflua para os países industrializados, nem para os países em desenvolvimento. Quantificar a degradação do ambiente a partir do desflorestamento, erosão do solo ou poluição do ar é uma atitude equivocada. As manifestações econômicas da degradação ambiental, certamente, são indicadores mais coerentes.

A Environmental Protect Agency (EPA) denomina reciclagem de materiais sólidos como sendo “coleta, processamento, comercialização e uso de materiais considerados lixo”, na qual tal material é utilizado diversas vezes para um mesmo fim e/ou equivalente. De forma geral, a reciclagem de resíduos sólidos baseia-se na conversão de tais materiais em produtos com algum tipo de utilidade (FOOK et al., 1995)

O crescente uso dos polímeros, impulsionado pela diversidade de propriedades e características, tem conduzido cada vez mais à utilização múltipla destes materiais e contribuído, intensivamente, para o agravamento da degradação do ecossistema, devido ao seu elevado tempo de degradação (FOOK et al., 1995).

A ASTM (American Society for Testing of Materials) definiu quatro tipos diferentes de métodos para reciclagem de resíduos plásticos. A *reciclagem primária* pode ser aplicada a plásticos livres de impurezas. Neste método, o resíduo plástico é usado em processos de manufatura de materiais poliméricos da mesma maneira que plásticos virgens são utilizados. Quando o resíduo plástico é constituído do mesmo homopolímero contendo alguma impureza, a *reciclagem secundária* pode ser aplicada para produzir bens com propriedades mecânicas inferiores (ex. sacos plásticos) que as daqueles produzidos por meio da reciclagem primária. Na *reciclagem terciária*, resíduos plásticos são convertidos em produtos químicos básicos ou combustíveis, sendo tal procedimento utilizado quando

os rejeitos apresentam quantidades significativas de impurezas e copolímeros. Empregando a reciclagem terciária, óleo combustível e gás de síntese (mistura gasosa de CO e H₂), têm sido produzidos a partir de resíduos plásticos (SCOTT et al. 1990, ISHIHARA et al. 1989). Técnicas “waste-to-energy” (WTE) constituem a reciclagem de resíduos plásticos *quaternária*. Neste tipo de reciclagem, o lixo plástico é queimado para produzir energia.

Para que um esquema de reciclagem possa ser economicamente viável, os custos da coleta e separação do lixo plástico devem ser recuperados ao longo do processo de conversão. Contudo, o desenvolvimento de novos processos e materiais catalíticos com propriedades físico-químicas adequadas pode reduzir os custos, além de restringir a distribuição dos produtos formados a compostos com alto valor agregado, tornando, assim, a reciclagem terciária economicamente viável, em um futuro próximo.

Desta forma, vários autores têm reportado importantes trabalhos sobre o processo de craqueamento de polímeros sob à ação de diferentes catalisadores ácidos, entre eles, AlCl₃, sílica-alumina amorfa, e as zeólitas HY, MCM-41 e ZSM-5 (IVANOVA et al. 1990, SONGIP et al., 1994).

Zeólitas microporosas, tais como a zeólita ZSM-5, têm apresentado importante ação catalítica devido as suas estruturas porosas características e forte acidez intrínseca. Todavia, como resultado do pequeno tamanho de poro, tais materiais microcristalinos não são capazes de catalisar processos que envolvam substâncias de elevado peso molecular (CORMA et al., 1997). Por outro lado, peneiras moleculares mesoporosas, tais com a MCM-41, demonstram menor ação catalítica devido ao caráter amorfo (KLOETSTRA et al. 1996). Portanto, materiais zeolíticos com distribuição bimodal de poros podem potencializar sua eficiência, uma vez que estes combinam os benefícios de ambos os regimes de poros (KLOETSTRA et al., 1996).

1.1. Polímeros

Dentre os vários tipos de polímeros, largamente descartados nos aterros sanitários municipais, destacam-se os polietilenos (PE), bem como, o polietileno tereftalato (PET).

Os polietilenos de baixa densidade (PEBD) e de alta densidade (PEAD) são os mais utilizados na fabricação de diversos artefatos, entre eles, utilitários domésticos, peças para automóveis, utensílios de uso geral, etc., devido as suas propriedades mecânicas e alta resistência química. De acordo com Fook et al. (1995), o consumo de PEBD e PEAD entre os anos de 1992 e 1996 cresceu 14,7% ao ano, expandindo ainda mais nos anos seguintes.

Atualmente, são quatro os processos de produção do polietileno. Os tipos de polímeros, de acordo com o processo de obtenção utilizado, estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 Processos de produção de polietileno.

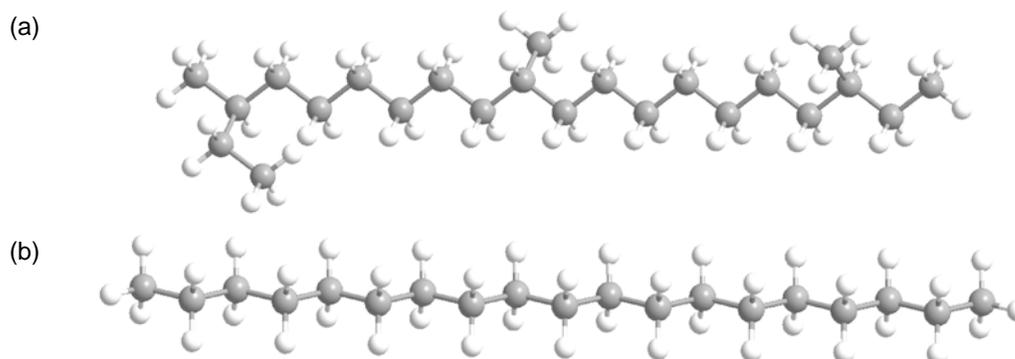
| Processo | Tipo | Símbolo |
|--------------|---------------------------------------|---------|
| Alta Pressão | Polietileno de Baixa Densidade | PEBD |
| | Polietileno de Média Densidade | PEMD |
| Suspensão | Polietileno de Média Densidade | PEMD |
| | Polietileno de Alta Densidade | PEAD |
| Solução | Polietileno Linear de Baixa Densidade | PELBD |
| | Polietileno de Média Densidade | PEMD |
| | Polietileno de Alta Densidade | PEAD |
| Fase Gasosa | Polietileno Linear de Baixa Densidade | PELBD |
| | Polietileno de Média Densidade | PEMD |
| | Polietileno de Alta Densidade | PEAD |

Os polietilenos podem ser caracterizados de acordo com as suas propriedades, Entre elas tem-se a densidade, o índice de fluidez, as características de processamento, a resistência química, a opacidade, e as propriedades superficiais e mecânicas. A American Society for Testing and Materials, segundo norma ASTM D-1248-05, classifica os vários tipos de polietilenos pelas suas densidades, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 Classificação dos polietilenos seguindo ASTM D-1248-05.

| Tipo | Faixa de densidade (g cm⁻³) | Tipo de Polietileno |
|-------------|---|----------------------------|
| I | 0,910 – 0,925 | PEBD |
| | | PELBD |
| II | 0,926 – 0,940 | PEMD |
| III | 0,941 – 0,960 | PEAD |
| IV | > 0,960 | PEAD |

De forma geral, o polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta moléculas com alto grau de ramificação, sendo a forma mais leve e flexível deste tipo de poliolefinas (Fig. 1 a). É utilizado basicamente em filmes, laminados, recipientes, embalagens, brinquedos, isolamento de fios elétricos, etc. Por outro lado, o polietileno de alta densidade (PEAD) é praticamente isento de ramificações (Fig. 1 b). Este polímero é rígido, resistente à tração, com moderada resistência ao impacto, podendo ser utilizado em bombonas, recipientes, garrafas, filmes, brinquedos, materiais hospitalares, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível automotivo etc.

**Figura 1** Representação esquemática do (a) PEBD e do (b) PEAD

Sendo derivado da policondensação do ácido tereftálico e do etilenoglicol, o polietileno tereftalato (PET) apresenta excelentes resistências térmica, mecânica e química, podendo ser aplicado como fibra, filme para embalagens, garrafas para bebidas e reforço em materiais de construção civil, devido a sua temperatura de transição vítrea (~ 70 °C), alta temperatura de fusão (~ 250 °C) e boas propriedades mecânicas em temperaturas superiores a 175 °C (UNGARI, 1999).

O PET é classificado como sendo um material termoplástico, e apresenta características de um material cristalino, devido ao seu arranjo molecular, isto é, a forma e simetria das moléculas. Os polímeros, quando cristalinos, não podem formar um cristal regular, uma vez que os elementos de emparelhamento não são idênticos, devido às variações possíveis de conformação das macromoléculas (Fig. 2). Todos os polímeros cristalizáveis apresentam como características específicas a semicristalinidade, decorrente da presença de frações desordenadas entre os domínios ordenados (UNGARI, 1999).

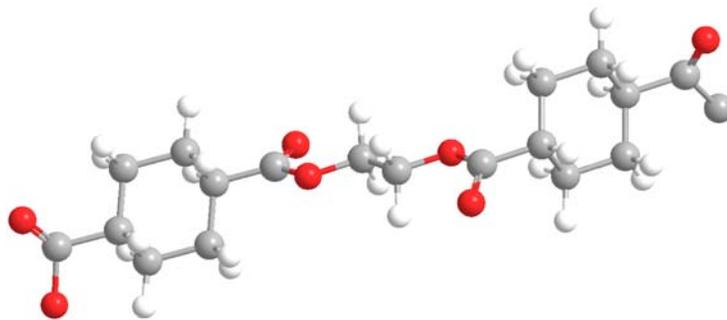


Figura 2 Representação esquemática do PET

No tangente à fração cristalina, ela é caracterizada por uma base (célula), que se repete por toda a estrutura. No caso do PET, esta célula demonstra-se triclinica, possuindo os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,4509$ nm; $b = 0,5882$ nm; $c = 1,0787$ nm; $\alpha = 100,01$ °; $\beta = 118,36$ °; $\gamma = 110,56$ °.

Quando a cristalização ocorre a partir do seu estado fundido (acima da temperatura de fusão), o PET se cristaliza sob a estrutura morfológica esferulítica. Todavia, uma grande variedade de microestruturas pode ser desenvolvida no polímero, mudando-se as condições de cristalização, tais como, tamanho e forma dos cristalitos, sua fração, orientação e organização.

1.2. Peneiras moleculares

Peneiras moleculares estão sendo utilizados nas mais diversas áreas científicas: física, química orgânica, química inorgânica, química de colóides, bioquímica, mineralogia, geologia, química de superfície, oceanografia, cristalografia, catálise e em muitas áreas tecnológicas de engenharia. Assim, estes materiais têm despertado interesse em muitos grupos de pesquisa, tanto em laboratórios acadêmicos como em indústrias. Dentre os vários tipos de peneiras moleculares existentes, destacam-se as zeólitas.

De acordo com a definição clássica, zeólitas são estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados, baseadas no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados um ao outro por compartilhamento de átomos de oxigênio (CIOLA, 1981). A estrutura contém vários canais e vazios interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água. No entanto, é possível estender tal definição para materiais com estruturas análogas, contendo tetraedros de outros elementos, tais como, PO_4 , GaO_4 , etc. (LUNA, 2001).

Materiais zeolíticos são classificados de acordo com suas características morfológicas, diâmetro efetivo do poro, estrutura do cristal, composição química e ocorrência na natureza. (BRECK, 1975).

A classificação das diversas zeólitas é realizada utilizando normas especificadas pela IUPAC, em que as zeólitas são codificadas pela associação de três letras relativas à sua estrutura, não sendo estas dependente da sua constituição química. Na Tabela 3 são apresentadas alguns materiais zeolíticos micro e mesoporosos e suas propriedades (LUNA, 2001).

Tabela 3 Características dos poros de peneiras moleculares.

| Tamanho de microporo | Diâmetro do poro (Å) | Nome | Símbolo estrutural | Dimensionalidade* | Maior molécula adsorvível |
|---------------------------------|----------------------|--------------|--------------------|-------------------|---------------------------|
| Pequeno (<4 Å) | 4,1 | Zeólita A | LTA | 3 | n-hexano |
| Médio (4 - 6 Å) | 5,3 x 5,6 | TS-1, ZSM-5 | MFI | 3 | ciclohexano |
| | 3,9 x 6,3 | ALPO-11 | AEL | 1 | ciclohexano |
| | 5,5 x 6,2 | ZSM-12 | MTW | 1 | - |
| Grande (6 - 8 Å) | 7,3 | ALPO-5 | AFI | 1 | neopentano |
| | 7,4 | Zeólita X, Y | FAU | 2 | tributilamina |
| | ~6 x ~7 | Zeólita β | BEA | 3 | - |
| Supergrande (>8 Å) | 7,9 x 8,7 | ALPO-8 | AET | 1 | - |
| | 12,1 | VPI-5 | VFI | 1 | Tri-isopropilbenzeno |
| | 13,2 x 4,0 | Cloverita | CLO | 3 | - |
| Mesoporoso [‡] (>20 Å) | 15 - 100 | MCM-41 | - | 1 | - |

* Dimensionalidade 1 = canais unidimensionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três dimensões.

[‡] Peneira molecular com paredes amorfas.

Nas zeólitas, a substituição dos átomos de silício pelos de alumínio, conduz à formação de cargas locais (-1) eletricamente neutralizadas pela presença de cátions associados. Três dos quatro sítios ativos encontrados nas zeólitas são associados com tal substituição atômica na rede. Se o cátion associado à compensação da carga do alumínio tetraédrico for o hidrogênio, as superfícies zeolíticas agem como doadores de prótons, embora possam também agir como um ácido de Brønsted. De acordo com Ward et al. (1968) um sítio ácido de Lewis pode ser formado a partir da quebra das ligações Si-O-Al, produzido mediante o aquecimento do material zeolítico a 550 °C. Um terceiro tipo de sítio ácido é gerado pela adição de metais de transição dentro dos poros do sistema, por processo de troca iônica. O quarto tipo de sítio ácido é o átomo de valência zero produzido no poro devido à redução do cátion metálico ou decomposição de complexos metálicos (DODWELL, et al.).

Todos os sítios ativos são intracristalinos e residem na superfície interna dos poros e cavidades das zeólitas. Como consequência, as moléculas que podem ser expostas aos centros ativos são determinadas por sua forma e tamanho.

A eficiência dos materiais zeolíticos em processos catalíticos está associada a determinadas características destes materiais, entre eles (FIGUEIREDO, et al. 1987):

- Alta área superficial;
- Elevada capacidade de adsorção;

- Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a hidrofílicas;
- Estrutura que possibilita a formação de sítios ácidos;
- Tamanho de canais e poros semelhantes à maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas na indústria;
- Seletividade de reagente, de produto e de estado de transição resultantes de sua complexa rede de canais.

O fenômeno de seletividade nas zeólitas pode ser usado para direcionar o mecanismo da reação para o produto desejado, evitando assim, reações paralelas. Tal propriedade pode ser modificada pela criação de sítios ativos estereoespecíficos mediante a introdução de substâncias quirais adsorvidas na superfície.

A zeólita ZSM-5 é a abreviação da Zeólita Secndy-Mobil-5, para a peneira molecular rica em silicato poroso do tipo pentasil, isto é, a rede cristalina do material é formada por oito anéis de cinco membros de átomos de sílica e alumínio tetraédricos, como ilustrado na Fig. 3.

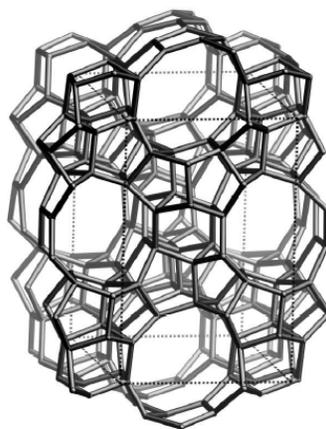


Figura 3 Representação esquemática do plano cristalográfico (0 1 0) da ZSM-5.

Os cristais de ZSM-5 são ortorrômbicos, com grupo espacial $Pnma$ e constantes de latências: $a = 20,090 \text{ \AA}$, $b = 19,738 \text{ \AA}$, $c = 13,142 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,000^\circ$, $\beta = 90,000^\circ$, $\gamma = 90,000^\circ$. Evidências recentes obtidas por RMN de estado sólido, sugerem que $Pn21a$ ou $P21/n$ poderiam ser os grupos espaciais mais apropriados para este material.

Com um canal de tamanho intermediário entre zeólitas de pequenos poros (anéis de 8) e zeólitas de poros grandes (anéis de 12), as propriedades de adsorção e difusão são

exclusivamente devido ao sistema de poros com anéis de 10 membros. Enquanto outros materiais zeolíticos com anéis de 8 membros limitam-se a adsorção de n-parafinas, a ZSM-5 pode adsorver moléculas tais como 1,2,4-trimetil benzeno (6,9 Å), nos anéis de 8 membros, e moléculas maiores, a exemplo do tributilamina (9,1 Å). Todavia, excluem completamente moléculas, tais como 1,3,5 trimetil benzeno (7,8 Å). Tal aspecto está relacionado às dimensões dos sistemas porosos, pois na ZSM-5 os anéis de 10 membros têm a capacidade de adsorver paraxilenos e excluir orto e metaxilenos.

Industrialmente, a ZSM-5 é largamente utilizada na conversão de metanol e/ou outros oxigenados em gasolina de alta octanagem, na alquilação de tolueno em paraxilenos, hidro-desengraxeação de óleos e isomerização de xilenos (CHANG, 1975).

As peneiras moleculares mesoporosas, denominadas M41S, possuem mesoestruturas com arranjos hexagonais de poros monodimensionais (MCM-41), estrutura cúbica tridimensional (MCM-48) e estrutura lamelar (KRESGE et al., 1992). A obtenção destas mesofases inorgânicas depende do surfactante utilizado e da fonte de silício, ainda que exista uma influência de outros ânios presentes na reação ou substituição isomórfica (PASTORE et al, 1999). A peneira molecular MCM-41, é um silicato obtido através do “mecanismo de suporte de cristal líquido. O sistema poroso obtido após a calcinação apresenta canais com tamanho e forma bem definidos, área superficial de até 700 m²/g, elevada estabilidade hidrotérmica e arranjo hexagonal de mesoporos (~15 a 100 Å) de tamanho uniforme (ALVES et al., 2001). A incorporação de átomos de alumínio ou outros metais na rede mesoporosa da MCM-41, resulta na formação de sítios ácidos superficiais (CORMA et al., 1994). Selvaraj et al. (2002) utilizou MCM-41 com baixos teores de alumínio na obtenção de p-cimene a partir de isopropanol e toluenos a temperaturas moderadas, com relativa seletividade catalítica. Walendziewski et al. (2001), mostrou a aplicabilidade de zeólitas para conversão de poliestireno na produção de misturas de hidrocarbonetos insaturados similares as do diesel e gasolina.

1.3. Análise Térmica

Nos últimos anos, técnicas termogravimétricas têm sido aplicadas para elucidar o processo de degradação térmica de resíduos poliméricos, objetivando a obtenção de combustíveis líquidos e gasosos, produtos reciclados com valor agregado e cogeração de energia.

A termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma dada amostra, devido a transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou temperatura.

Pode-se destacar os principais métodos termogravimétricos como:

- Dinâmico: onde a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta.
- Quase isotérmico: a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente.
- Isotérmico: a temperatura é mantida constante, sendo registrada a variação da massa em função do tempo.

A termogravimetria também permite utilizar sistemas simultâneos, dentre os quais pode-se destacar:

- Termogravimetria-cromatografia a gás (TG-GC);
- Termogravimetria-espectroscopia de massa (TG-MS);
- Termogravimetria-cromatografia a gás - espectroscopia de massa (TG-GC-MS).

Observa-se também, que, a utilização de uma única técnica de análise térmica não fornece informações suficientes a respeito de um determinado sistema. Dessa forma, informações complementares ou suplementares, podem ser fornecidas por outra técnica térmica requerida.

Uma avaliação realizada sobre os tipos de técnicas termoanalíticas mais usadas, em diversas áreas de pesquisa destaca as técnicas TG e DTA (WENDLANT, 1986).

1.3.1. Decomposição Térmica

Quando se submete uma amostra sólida a um tratamento térmico ela pode sofrer transformações físicas e químicas, tais como, fusão, recristalização espontânea e decomposição térmica. Em todos os possíveis processos, é evidente a alteração da concentração de defeitos na rede cristalina (BRAGA, 1989).

Pode-se dividir o estudo da decomposição térmica em três etapas principais: isolamento e identificação dos intermediários e produtos finais da reação, determinação das constantes de velocidade e triplete cinéticos que caracterizam as reações de decomposição térmica. O desenvolvimento da reação térmica de sólidos depende de fatores internos e externos (BRAGA, 1989 e IOSHIDA, 1993), cujos principais são:

- 1) Fatores internos:
 - Conteúdos energéticos dos reagentes e dos produtos da reação;
 - Energia de ativação do processo;
 - Estado de dispersão dos reagentes, que influencia a energia superficial e a mobilidade dos elementos na rede cristalina;
 - Defeitos na rede cristalina;
 - Semelhanças entre os reagentes e os produtos da reação.

- 2) Fatores externos:
 - Temperatura que determina a mobilidade dos constituintes da rede;
 - Granulometria da amostra;
 - Razão de aquecimento;
 - Tipo de porta amostra utilizado na experiência;
 - Compactação da amostra dentro do porta-amostra;
 - Presença de aditivos e de catalisadores que, às vezes, podem ser o próprio produto da reação.

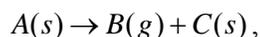
O mecanismo de uma reação no estado sólido geralmente apresenta três estágios consecutivos: nucleação, crescimento nuclear e etapa desaceleratória, porém nem sempre todos eles são observáveis experimentalmente (IOSHIDA, 1993).

No caso dos sólidos, a tentativa de se desenvolver uma expressão matemática geral, relacionando a formação do produto com o crescimento nuclear, em função do tempo, envolve equações complexas. Entretanto, para muitos sistemas particulares, simplificações podem ser introduzidas no tratamento de dados experimentais e na interpretação da cinética da reação.

1.3.2. Cinética de Decomposição Térmica de Sólidos

Para a determinação da expressão cinética apropriada para a decomposição térmica de um sólido é geralmente realizada a determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas, analisando-se os dados experimentais e utilizando a equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. O desvio padrão é muito útil na escolha do melhor modelo cinético, e os parâmetros cinéticos E_a (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial) ajudam na escolha do mecanismo do processo (BORCHARDT et al., 1957).

Em geral, a velocidade de uma reação homogênea do tipo:



é medida pela diminuição da concentração do reagente A ou o aumento da concentração de um dos produtos, à temperatura constante.

A escolha de equações cinéticas que descrevam adequadamente o mecanismo de uma reação de decomposição térmica deve obedecer algumas condições básicas, como descrever a velocidade de reação de maneira menos complexa e da melhor maneira possível e descrever o processo total dentro do intervalo de valores da fração decomposta, α , entre 0 e 1.

A maioria das reações do estado sólido pode ser representada por equações do tipo:

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (\text{Eq.1})$$

Na qual: $k(T)$ = constante de velocidade;

α = fração decomposta no tempo t;

T = temperatura.

De maneira geral, as equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica de sólidos podem ser classificadas em diferentes tipos de processos, que incluem aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação (IOSHIDA, 1993):

1) Processos Controlados por Nucleação

A nucleação é seguida pelo crescimento nuclear, com ou sem superposição de núcleos, e na descrição cinética da decomposição são consideradas as velocidades de ambas as etapas.

Pertencem a este grupo, as seguintes equações (SESTAK et al., 1973):

- Lei da Potência;
- Equação de Avrami-Erofeyev;
- Equação de Prout-Tompkins;
- Equações de Primeira Ordem.

2) Processos Controlados pelos Mecanismos de Difusão

Quando a nucleação é instantânea e o prosseguimento da reação ocorre por interpenetração das partículas reagentes, possivelmente tem-se um dos seguintes mecanismos (TANAKA et al., 1981 e HANDCOCK et al., 1972):

- D1 (Difusão Unidimensional);
- D2 (Difusão Bidimensional);
- D3 (Difusão Tridimensional, equação de Jander);
- D4 (Difusão Tridimensional, equação de Ginstling-Brounshtein).

3) Processos Controlados pelas Reações na Fase Limítrofe

Se o processo de nucleação ocorre de acordo com o modelo da nucleação instantânea e a difusão dos reagentes através da camada de produtos é tão rápida que inviabiliza o equilíbrio na interface, a decomposição segue através da ocorrência de reação química na fase adjacente à reação nucleada. A velocidade da transformação é controlada

pelo movimento da interface, e as relações entre α e t podem ser encontradas a partir de considerações geométricas. Estes modelos são conhecidos também por geometria em contração (PROUT, 1944):

- R1 (Crescimento Nuclear Unidimensional);
- R2 (Crescimento Nuclear Bidimensional);
- R3 (Crescimento Nuclear Tridimensional).

A Tabela 4 sumariza as diferentes equações cinéticas, aplicadas à decomposição térmica de materiais sólidos.

Tabela 4 Equações cinéticas para a decomposição térmica dos sólidos.

| Função | Mecanismo | F(α) |
|---|--|--|
| <u>Curvas α versus t aceleratórias</u> | | |
| P1 | Lei de Potência | $\alpha^{1/n}$ |
| E1 | Lei Exponencial | $\ln \alpha$ |
| <u>Curvas α versus t sigmóides</u> | | |
| A2 | Avrami-Erofeyev | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ |
| A3 | Avrami-Erofeyev | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ |
| A4 | Avrami-Erofeyev | $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$ |
| <u>Curvas α versus t desaceleratórias</u> | | |
| Baseadas nos modelos geométricos | | |
| R1 | ordem 0 (simetria plana) | $1 - (1 - \alpha)$ |
| R2 | ordem 1/2 (simetria cilíndrica) | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ |
| R3 | ordem 2/3 (simetria esférica) | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ |
| Baseadas nos mecanismos de difusão | | |
| D1 | Unidimensional | α^2 |
| D2 | Bidimensional | $(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$ |
| D3 | Tridimensional (Eq. Jander) | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ |
| D4 | Tridimensional (Eq. Ginstling-Brounshtein) | $(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$ |
| <u>Baseadas na “ordem de reação”</u> | | |
| F1 | Primeira ordem | $-\ln(1 - \alpha)$ |
| F2 | Segunda ordem | $1/(1 - \alpha)$ |
| F3 | Terceira ordem | $[1 - (1 - \alpha)^2]$ |

1.4. Determinação do Mecanismo de Reação

Para determinar o mecanismo de reação, deve-se realizar o tratamento matemático das equações cinéticas usadas para a decomposição térmica dos sólidos, escolhendo-se, como o melhor modelo cinético, aquele que apresentar um coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e o menor desvio padrão, entre os valores calculados e experimentais de $g(x)$ (BORCHARDT et al., 1957). As curvas obtidas, para o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais, são utilizadas nos cálculos dos parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial.

Alguns valores de n são coerentes com os modelos que representam o mecanismo da reação, entretanto como o valor de n é determinado a partir de dados experimentais, não se pode afirmar que o método escolhido descreve verdadeiramente a reação (SHUGAR, 1990).

1.5. Estudo Cinético da Decomposição Térmica por Termogravimetria (TG)

A cinética de uma reação de decomposição térmica, de um reagente sólido (meio heterogêneo) pode ser caracterizada pelos valores dos parâmetros cinéticos ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial, calculados para essa reação. Um grande número de modelos matemáticos tem sido desenvolvido para realização dos cálculos desses parâmetros a partir de dados de uma curva termogravimétrica. Os cálculos dos valores dos parâmetros cinéticos não podem ser os mesmos realizados em meio homogêneo (ZSAKÓ, 1996).

Atualmente, um grande número de pesquisadores propõe diversos métodos para determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados termogravimétricos. A forma como a decomposição térmica de reagentes sólidos acontece é, em geral, bastante complexa. Os resultados devem ser expressos em função da fração decomposta $g(x)$, e os modelos que representam essas transformações são baseados em diferentes idéias teóricas ou empíricas (PIMENTEL et al., 1998).

Estudos cinéticos realizados [LIVOV, 1998] revelaram a dependência das medidas dos parâmetros cinéticos com a massa da amostra, granulometria da amostra, razão de aquecimento e determinação da fração decomposta.

A cinética de uma reação de decomposição térmica, no estado sólido, pode ser modificada por pré-tratamentos realizados com a amostra (MURALEEDHARAN et al., 2000), tais como dopagem, pré-aquecimento, etc.

A decomposição térmica é um processo bastante complicado, não havendo, portanto, uma única equação que descreva todos os casos.

1.5.1 Tratamento Matemático das Equações Cinéticas Não-Isotérmicas ou Dinâmicas

Vários são os modelos matemáticos utilizados para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, de acordo com as equações não-isotérmicas, sendo estes classificados em: aproximação, integral e diferencial (WENDLANDT et al., 1973).

Os modelos de decomposição cinética de sólidos são usualmente baseados na eq. (2) (DESHPANDE et al., 2002)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que, t é o tempo (s), T é a temperatura reacional (K), α é a fração decomposta e $f(\alpha)$ é o modelo reacional (Tabela 4).

A dependência da constante cinética k pode ser expressa pela equação proposta por Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 3})$$

na qual, A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$).

O modelo reacional $f(\alpha)$ é expresso como uma função da concentração do material reativo avaliado,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \quad (\text{Eq. 4})$$

na qual, $(1-\alpha)$ refere-se à quantidade de polímero reativo remanescente e n à ordem da reação.

Nos modelos integrais a eq. (4) é utilizada na forma:

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

em que, β é a razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Integrando da condição inicial ($\alpha = 0$) até dado ponto da reação $T = T_0$, tem-se:

$$F(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (\text{Eq. 6})$$

a) **Método Coats-Redfern** (COATS et al., 1964)

O método integral proposto por Coats-Redfern utiliza uma aproximação assintótica para resolver a Eq. (6), na qual, a seguinte equação pode ser obtida:

$$\ln \frac{F(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo a expressão para $F(\alpha)$ dos diferentes mecanismos, mostrados na Tabela 4, e a energia de ativação obtido pelo gráfico de $\ln \left[\frac{F(\alpha)}{T^2} \right]$ em função de $\left(\frac{1000}{T} \right)$.

b) Método Madhusudanan (MADHUSUDANAN et al., 1993)

No modelo integral desenvolvido por Madhusudanan, os parâmetros cinéticos são estimados baseados nas curvas TG/DTG. Neste caso, os parâmetros cinéticos são calculados pelo gráfico derivado da equação (7), em função da temperatura absoluta do sistema. A reta resultante deste apresenta valores de coeficiente angular e curvatura iguais a E_a e A , respectivamente:

$$\ln \left[\frac{1 - \ln(1 - \alpha)}{T^{1,9206} (1 - n)} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} + 0,02 - 1,9206 \ln \frac{E_a}{R} - 0,1204 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 8})$$

Em vários casos, os modelos integrais são os preferidos em relação ao modelos diferenciais, pois não apresentam dispersão de dados, fato este que freqüentemente dificulta ou impossibilita a utilização do segundo grupo de modelos (SESTÁK, 1979 e ZSAKÓ, 1973). Todavia, em sistemas em que os parâmetros cinéticos variam durante o progresso da reação, os métodos derivados são mais empregados (CARROLL et al., 1972).

c) Método Van Krevelen (DESHPANDE et al., 2002)

No modelo de aproximação de Van Krevelen, a temperatura de máxima velocidade, medida pela temperatura de pico da curva DTA (T_{\max}), é utilizada para resolver a equação (6). Na faixa de temperatura de $0,9 T_{\max} < T < 1,1 T_{\max}$, obtém-se a seguinte aproximação:

$$e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} = \left(e^{\frac{-T_{\max}}{T}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} = \left(0.368 \frac{T}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Assim, a Equação (6) pode ser integrada para $n = 1$:

$$\ln F(\alpha) = \ln \left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{1 - n} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

Logo,

$$\ln F(\alpha) = \ln \left[\frac{A_o}{\beta} \left(\frac{0.368}{T_{\max}} \right)^{E_a/RT_{\max}} \left(\frac{1}{\left(\frac{E_a}{RT_{\max}} \right) + 1} \right) \right] + \left(\frac{E_a}{RT_{\max}} + 1 \right) \ln T \quad (\text{Eq. 11})$$

O gráfico de $\ln F(\alpha)$ em função de $\ln T$ fornece uma curva na qual a energia de ativação pode ser calculada. Este método apenas requer que a massa da amostra esteja em função da temperatura de reação, para a determinação da energia de ativação.

d) Método Horowitz-Metzger (HOROWITZ et al., 1964)

Entre os modelos baseados em aproximações, a equação de Horowitz-Metzger apresenta um maior destaque. Os autores partiram da equação (6), assumindo que a função $F(\alpha)$ pode apresentar os seguintes valores:

- $F(\alpha) = (1 - \alpha)$, quando a ordem da reação for igual a 1.
- $F(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, quando a ordem de reação for diferente de 1.

Obteve-se uma função série de aproximação $p(x)$ de valor igual a:

$$p(x) = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\max} + \theta} = \frac{1}{T_{\max} \left(1 + \frac{\theta}{T_{\max}} \right)} = \frac{1 - \frac{\theta}{T_{\max}}}{T_{\max}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{T_{\max}} \ll 1 \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que, $\theta = T - T_{\max}$.

Substituindo a equação (12) em (6), tem-se:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \frac{RT_s}{E_a} e^{-\left[\frac{E_a}{RT_s} \left(1 - \frac{\theta}{T_s} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 13})$$

Neste modelo, o valor referente a $[-\ln(1-\alpha)]$, e plotado em função da razão de aquecimento, resultando em uma reta de curvatura igual a $\left(\frac{E_a}{RT} \right)$.

e) **Método Flynn-Wall-Ozawa** (FLYNN et al., 1966)

Este modelo essencialmente assume que A , $(1-\alpha)^n$ e E_a são independentes da temperatura do sistema, enquanto que apenas A e E_a são independentes de α . Portanto, a eq. (6) pode ser reescrita como:

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{RT}\right) - \log \beta + \log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

Usando a aproximação proposta por Doyle (1961) para a integral com valores de $\left(\frac{E_a}{RT}\right) > 20$, obtem-se uma simplificação da eq. (14), descrita como:

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{RT}\right) - \log \beta + 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 15})$$

f) **Método Vyazovikin** (VYAZOVKIN et al., 1999)

Este modelo utiliza os princípios de isoconversão a múltiplas razões de aquecimento. Inicialmente, assumindo que a equação (6) demonstra valores de $\frac{E_a}{2T} \gg 1$, a temperatura de integração pode ser aproximada para:

$$\int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \cong \frac{R}{E_a} T^2 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 16})$$

Substituindo os valores de temperatura, e aplicando o logaritmo, obtem-se:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_a F(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 17})$$

A expressão anterior é denominada de *Equação Dinâmica*, sendo utilizada para a determinação da E_a , para todos os valores de conversão.

1.5.2. Tratamento Matemático das Equações Cinéticas Isotérmicas

O método isotérmico relaciona a fração decomposta (α) ao tempo de conversão (t), baseado no desenvolvimento da Eq. 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \therefore \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \quad (\text{Eq. 18})$$

Integrando:

$$g(\alpha) = \int_0^t \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 19})$$

Assumindo que, $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, tem-se:

$$g(\alpha) = kt \quad (\text{Eq. 20})$$

Por fim, a função $g(\alpha)$ é ajustada às equações mostradas na Tabela 4, por meio de tratamento estatístico (coeficiente de regressão linear e desvio padrão). Uma vez determinado o modelo cinético mais apropriado para a reação em estudo, utiliza-se a Equação de Arrhenius na forma linearizada (Eq. 21), para a determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial (SILVA, 2005).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 21})$$

Sabendo-se que a função $k(T)$ descreve a constante de velocidade da reação pela Lei de Arrhenius (Eq. 2), a aplicação do método isotérmico é apropriada a reações homogêneas, ainda que seja aplicada a sistemas heterogêneos. Logo, com o intuito de

Introdução

distinguir entre reações decomposição homogêneas ou heterogêneas, utilizar-se-á a nomenclatura “aparente” no segundo tipo de reação (CONCEIÇÃO, 2004).

2

2. Objetivo Geral

Este trabalho tem como intuito avaliar a influência da zeólita ZSM-5, da peneira molecular Al-MCM-41 e do híbrido MCM-41/ZSM-5, nas formas ácida, na degradação térmica de polietileno de baixa e alta densidade e polietileno tereftalato.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores H-ZSM-5, Al-MCM-41 e H-MCM-41/ZSM-5 pelo método hidrotérmico;
- Avaliar a estabilidade térmica dos polímeros;
- Avaliar o efeito catalítico da H-ZSM-5, H-Al-MCM-41 e H-MCM-41/ZSM-5 na degradação térmica do PEBD, PEAD e PET;
- Propor modelos cinéticos para a degradação térmica e catalítica dos polímeros;
- Determinar o mecanismo de decomposição no estado sólido;
- Determinar os produtos de degradação formados durante o craqueamento dos polímeros.

3

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. H-ZSM-5

As zeólitas H-ZSM-5 foram sintetizadas via método hidrotérmico. Inicialmente, foram combinados sílica amorfa (93% SiO₂ - Merck) e hidróxido de sódio (Merck), sob vigorosa agitação mecânica pelo período de uma hora. Em seguida, foi adicionada uma solução aquosa de brometo de tretapropilamônio (BrTPA - Merck). Por fim, foi agregado o hidróxido de alumínio (Reagen), sendo novamente agitado por mais uma hora. As misturas reacionais rapidamente gelatinizam, formando géis de composições molares de:

$$100,00SiO_2 : 14,30Na_2O : 3,33Al_2O_3 : 10,60TPABr : 2000,00H_2O, \left(\frac{Si}{Al}\right) = 15$$

$$100,00SiO_2 : 14,30Na_2O : 1,11Al_2O_3 : 10,60TPABr : 2000,00H_2O, \left(\frac{Si}{Al}\right) = 45$$

Após a obtenção dos hidrogéis, estes foram transferidos para autoclaves de aço inoxidável revestidos com vasos de teflon, e aquecidos à 150 °C por sete dias. Logo após o período de cristalização, os sólidos foram submetidos a banho de ultra-som por 25 minutos para homogeneização das partículas formadas. Em seguida, tais sólidos foram separados das soluções sobrenadantes por filtração a vácuo, lavados com água destilada até pH = 7,0, e secos em estufa à 100 °C por 12 horas.

Por fim, foi realizado o processo de cristalização dos materiais em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram aquecidas à 550 °C sob atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo em tais condições por uma hora. Na segunda etapa, substituiu-se a atmosfera de N₂ pela de ar sintético, na mesma vazão, por mais nove horas.

A forma ácida, H-ZSM-5, foi obtida a partir da troca iônica por refluxo em solução de cloreto de amônio (1,0M), à 70 °C, por duas horas, e subsequente calcinação à 550 °C por 6 horas.

3.1.2. H-Al-MCM-41

As peneiras moleculares H-Al-MCM-41, em diferentes razões Si/Al, foram sintetizados pelo método hidrotérmico, no qual foram misturados sílica gel (SiO₂ - Merck), silicato de sódio pentahidratado (Na₂SiO₃.5H₂O - Vetec), hidróxido de alumínio (Al(OH)₃ - Vetec) e água deionizada, sendo estes aquecidos à 60 °C por duas horas, sob agitação constante. Posteriormente, foram agregadas às misturas reacionais, solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônia (BrCTMA - Vetec), sendo novamente agitadas por mais uma hora à temperatura ambiente. Os hidrogéis obtidos apresentavam composições molares teóricas iguais a:

$$4,00SiO_2 : 1,07Na_2O : 0,13Al(OH)_3 : 1,00CTMABr : 200,00H_2O, \left(\frac{Si}{Al} \right) = 30$$

$$4,00SiO_2 : 1,10Na_2O : 0,03Al(OH)_3 : 1,00CTMABr : 200,00H_2O, \left(\frac{Si}{Al} \right) = 150$$

Tais hidrogéis foram submetidos à temperaturas de 100 °C por períodos de 96 horas, em pressão autogênica. A cada 24 horas, foram ajustados os pHs dos hidrogéis a aproximadamente 9,5, mediante a adição de solução aquosa de ácido acético 50%.

Após a cristalização, os sólidos foram submetidos a banho de ultra-som por 25 min, para homogeneização das partículas sendo, então, filtrados a vácuo, lavados com água destilada à 70 °C e seco em estufa a 100 °C por 2 horas.

O tratamento térmico dos materiais foi realizado em duas etapas. Inicialmente, as amostras foram aquecidas a 550 °C sob atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, permanecendo em tais condições por duas horas. (ARAÚJO et al., 2002). As formas ácidas das Al-MCM-41, foram obtidas por troca iônicas, nas mesmas condições utilizadas para as zeólitas.

3.1.3. H-MCM-41/ZSM-5

A preparação dos compósitos híbridos MCM-41/ZSM-5 foram realizadas utilizando a síntese descrita por Huang et al. (1999).

Inicialmente, foram combinadas soluções aquosas de brometo de tetrapropilamônio (BrTPA – Merck) e aluminato de sódio (NaAlO_2 – Riedel-de Hæn) com solução de silicato de sódio (7,4 % Na_2O , 25,4 % SiO_2 e 67,2 % H_2O). As misturas reacionais foram agitadas por quatro horas, até a obtenção de uma suspensão branca gelatinosa. Em seguida, foi adicionada solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamonia (BrCTMA – Vetec), e as misturas foram agitadas por mais uma hora. O hidrogel obtido apresenta a seguinte composição molar teórica:

$$100,00\text{SiO}_2 : 32,00\text{Na}_2\text{O} : 3,30\text{Al}_2\text{O}_3 : 20,00\text{TPABr} : 16,00\text{CTMABr} : 5500,00\text{H}_2\text{O}, \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right) = 15$$

O processo de cristalização dos materiais foi realizado em duas etapas. A primeira etapa de cristalização foi realizada à 100 °C em pH 11 por 48 horas. A segunda etapa de cristalização (ou recristalização) foi conduzida a 125 °C e pH 9,5, por período de 144 horas. O pH das soluções foi controlado mediante a adição de solução 50% de ácido acético (Vetec). Os materiais sólidos obtidos em suspensão foram dispersos por ultra-som durante 30 min, filtrados, lavados com água deionizada até aproximadamente pH = 7,0, e secos à temperatura ambiente.

A calcinação do material também foi feita em duas etapas. Na primeira etapa, a amostra foi calcinada a 540 °C (10 °C min^{-1}), sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}), por uma hora. Na etapa posterior, a atmosfera de nitrogênio foi substituída pela de ar sintético (100 mL min^{-1}) na mesma temperatura por mais cinco horas. O compósito MCM-41/ZSM-5, na forma ácida, foi preparado a partir da troca iônica anteriormente mencionada.

3.1.4. Polietilenos e Polietileno Tereftalato

Foram utilizados polietilenos de baixa (PEBD) e alta densidades (PEAD) e o polietileno tereftalato (PET), grau industrial na forma de grânulos (pallets), e sem carga inorgânica, visto que tais aditivos poderiam agir como centro de nucleação de cristais.

3.2. Caracterização Físico-química

3.2.1. Composição dos Suportes

A razão silício/alumínio foi determinada via espectrometria óptica de emissão atômica com plasma ICP (ICP-AES) em equipamento da Varian modelo SpectrAA-10, onde foram determinadas as concentrações globais de Al e Si. Para tanto, aproximadamente 50 mg de cada amostra foi dissolvida com 1,0 mL das soluções de HF (40%), HCl (37%) e HNO₃ (63%) durante duas horas, em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 15 mL de solução de ácido bórico, a 65 °C, com a finalidade de estabilizar o excesso de HF existente na solução. Por fim, as soluções foram diluídas a volumes de 25 mL.

3.2.2. Difração de Raios X

As zeólitas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) em equipamento X'Pert PRO (PANalytical), utilizando-se fonte de radiação de CuK_α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Para as zeólitas H-ZSM-5 e híbridos H-ZSM-5/MCM-41, os dados foram coletados na faixa de 1 - 7 °, velocidade de goniômetro de 0,10 °s⁻¹, passo de 0,017 °. No caso das peneiras moleculares, bem como híbrido, foi varrido a região de 2θ entre 7 e 60°, velocidade de goniômetro de 0,15 °s⁻¹, passo de 0,0083 °. Os parâmetros cristalográficos foram determinados via software High Score Plus - PW 3212 (PANalytical).

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura de marca JEOL. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra, sem deposição de ouro. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 300 e 2000 vezes, em baixo vácuo.

3.2.4. Determinação da Área Superficial

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000 a 77 K (-196 °C). Todas as isotermas foram obtidas na faixa de P/P_0 variando de 0,02 a 0,95, sendo, todas as amostras previamente degaseificadas em 200 °C por 24 horas.

3.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier MB 102 (Bomem), usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial por Temperatura Modulada (TMDSC)

O estudo das transições endotérmicas e exotérmicas, que antecedem a degradação térmica dos polímeros, foram obtidas usando um calorímetro exploratório diferencial por temperatura modulado, marca TA Instruments, modelo MDSC-2920, utilizando atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), na faixa de -20 a 350 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com razões de aquecimento

de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, amplitude de modulação de ± 1,0 °C, período de modulação de 60 s e massa de amostra de 0,5 mg, em cadinho de alumínio hermético.

3.2.7. Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa e Espectroscopia de Infravermelho

As curvas termogravimétricas foram obtidas em três termobalanças diferentes, devido à necessidade de obtenção dos posteriores modelos cinéticos e estudos de caracterização dos produtos da degradação. Todavia, em todos os casos, foram utilizados cadinhos de alumina, atmosferas dinâmicas de N₂ ou He (100 mL min⁻¹), razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Com o intuito de reduzir o gradiente térmico e auto-aquecimento térmico, todos os experimentos foram realizados utilizando aproximadamente 0,5 mg da amostra (polímero puro ou mistura 1:1 polímero/catalisador).

Através da termobalança de marca SHIMADZU, modelo TGA-50, foram obtidos os parâmetros cinéticos pelos métodos isotérmicos e não-isotérmico, empregando-se modelos matemáticos diferenciais, de aproximação e integrais.

A degradação catalítica dos polímeros foi realizada em uma unidade TG-DTA (SDT simultâneo 2960 - TA Instruments) usando cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de He.

O perfil geral (classe) dos produtos gasosos envolvidos nos processos térmicos e catalíticos foi avaliado via acoplamento da unidade TG modelo (TA Instruments) a um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier Excalibur (Bio-Rad). Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com tempo de resolução de 16,545 s. Todos os gases formados foram transferidos através de uma coluna capilar de sílica fundida à 200 °C. Os diagramas 3D dos espectros de infravermelho foram obtidos a partir das respectivas curvas de Grame Schmidt (MARCILLA et al., 2005).

A caracterização dos produtos de degradação foi realizada via acoplamento da unidade STD 2960 a um espectrômetro de massa (Balser Thermostar GSD 300T). Os gases formados foram transferidos nas mesmas condições anteriormente mencionadas. O monitoramento dos fragmentos de n-propano foi realizado mediante o sinal m/e = 43, com

o intuito de evitar a forte interferência do CO_2 ($m/e = 44$). Da mesma forma, foi utilizado o sinal $m/e = 27$ para o etileno, devido à interferência proveniente do CO.

Em todos os ensaios espectroscópicos e espectrométricos, foram realizadas pré-purga do sistema com He (100 mL min^{-1}). As misturas polímero/catalisador foram preparadas por mistura física direta e agitação dos dois sólidos até homogeneização das amostras durante 30 minutos, com o intuito de reduzir possíveis contaminações (CO, CO_2 , N_2 etc.).

3.2.8. Estudo Cinético Não-isotérmico

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando as curvas termogravimétricas, em que os valores de energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r) foram obtidos com base nos modelos isotérmicos e não-isotérmicos. Dentre os modelos não-isotérmicos, foram usados aqueles propostos por Coats-Redfern(CR), Madhusudanan (MD), Van Krevelen (VK), Horowitz-Metzger (HM), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovikin (VZK). A determinação dos mecanismos reacionais foi realizada pelo Modelo não-isotérmico sugerido por Coats-Redfern (COAST e REDFERN, 1964).

O estudo cinético do polietileno tereftalato (PET) foi realizado apenas para o primeiro evento de decomposição (cisão randômica da cadeia polimérica), ainda que este apresentasse dois eventos distintos. Por outro lado, os polietilenos apresentaram apenas um único evento de decomposição (SINFRÔNIO et al., 2005).

3.2.9. Estudo Cinético Isotérmico

As curvas termogravimétricas isotérmicas foram obtidas com base no perfil termogravimétrico dinâmico, no intervalo de temperatura que representa o início do processo de decomposição. As isoterms foram obtidas em termobalança SHIMADZU, modelo TGA-50, com fluxo dinâmico de nitrogênio (50 mL min^{-1}), mesma quantidade de amostra do métodos não-isotérmico, e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até as temperaturas pré estabelecidas, permanecendo nestas por 6 horas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Polímeros

4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial por Temperatura Modulada (TMDSC)

A Fig. 4 mostra as curvas de DSC do polietileno de baixa (PEBD) e alta densidade (PEAD), obtidas em três diferentes taxas de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio (5, 10 e 20 °C min⁻¹). As temperaturas de fusão do polietileno de baixa densidade variaram entre 116 e 117 °C (PEBD), nas diferentes razões de aquecimento.

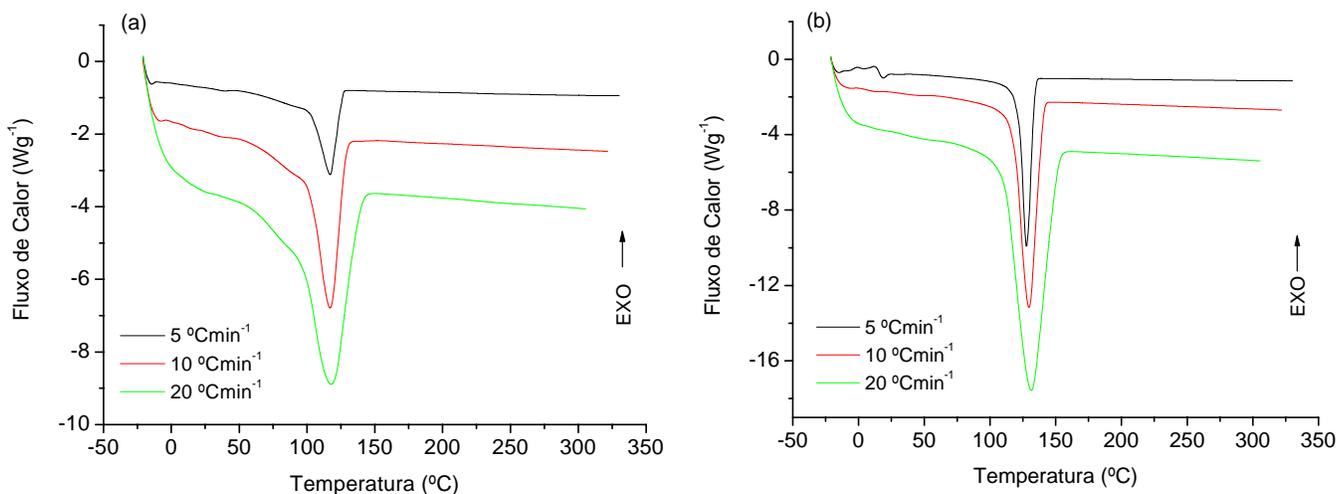


Figura 4 Curvas DSC do PEBD (a) e PEAD (b), em diferentes razões de aquecimento.

A curva DSC do PEAD (Fig. 4 b) indica um maior grau de cristalinidade quando comparado ao PEBD (Fig. 4 a). A temperatura de fusão do PEAD, nas diversas razões de aquecimento, apresenta valores entre 127 e 131 °C.

A Fig. 5 (a), ilustra o comportamento térmico do polietileno tereftalato nas três razões de aquecimento. O evento I, melhor observado pela curva de 10 °C min^{-1} , está relacionado à transição vítrea (T_g) do polímero em 78 °C .

Mesmo sendo a fusão um processo entalpicamente reversível, a presença do pico exotérmico não-reversível nas curvas reversível e não-reversível do PET (TMDSC) confirma que os eventos II (233 °C) e II (242 °C) referem-se a processo de fusão múltipla, uma vez que ao retornar à fase sólida o polímero atingiria uma nova configuração estrutural, diferente daquela anteriormente existente (Fig. 5 b).

As duplas endotermas de fusão (eventos II e III), derivam do fato deste polímero semicristalino, comumente, desenvolver uma série de pequenos picos abaixo da temperatura de fusão principal (DODWELL et al., 1984).

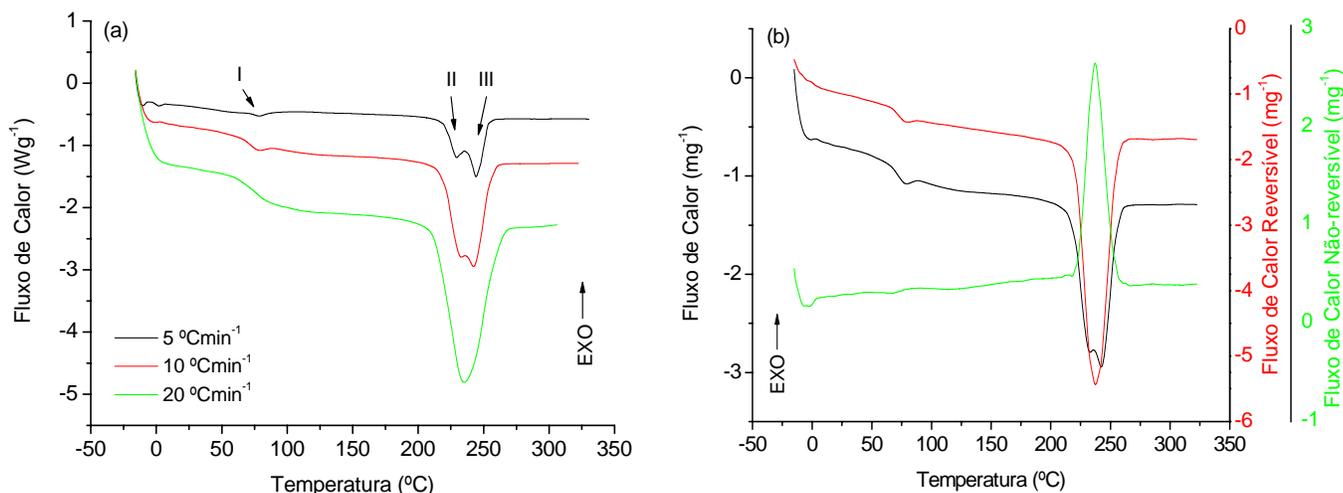


Figura 5 Curva DSC do (a) PET em diferentes razões de aquecimento e (b) deconvolução do PET à 10 °Cmin^{-1} (TMDSC).

Segundo Woo et al. (1996), os picos duplos de fusão decorrem de variações morfológicas ou de processos de recristalização-refusão do material. O mecanismo de morfologia dupla correlaciona os picos de fusão com a presença de duas estruturas esférica diferentes. Entretanto, o mecanismo de recristalização-refusão propõe que cristalização a temperaturas mais baixas produzem cristais melhor estruturados ou de espessura maior, sob aquecimento. Zhou et al. (1988) atribuem o pico de mais baixa temperatura (evento II) à fusão dos cristalitos formados na temperatura de cristalização, enquanto, o evento III é associado à fusão dos cristais recristalizados e aperfeiçoados

durante a varredura do DSC. Segundo Tan et al. (1998), o evento II está relacionado às lamelas menores e mais finas, originadas no processo de cristalização secundária, e o evento III está relacionado com as lamelas primárias originadas no estágio inicial da solidificação.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

4.2.1. Composição dos Catalisadores

As composições químicas dos catalisadores foram determinadas mediante a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES). A concentração dos elementos constituintes mais importantes, dos diferentes materiais zeolíticos estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 Análise elementar.

| Elemento | Amostra | | | | |
|--------------------|--------------|--------------|------------------|-------------------|--------------------|
| | H-ZSM-5 (13) | H-ZSM-5 (41) | H-Al-MCM-41 (26) | H-Al-MCM-41 (119) | H-ZSM-5/MCM-41(13) |
| Concentração (ppm) | | | | | |
| Al | 25900 | 8430 | 12600 | 2850 | 24000 |
| Na | 295 | 970 | 210 | 80 | 697 |
| Si | 346000 | 345000 | 326000 | 339000 | 323000 |

A partir da Tabela 6 constata-se que as zeólitas ácidas H-ZSM-5 demonstram razões Si/Al próximas daquelas propostas para o gel de síntese, indicando a eficiência na incorporação dos átomos de alumínio na estrutura silicosa durante o processo de cristalização. Por outro lado, a H-Al-MCM-41, com maior razão (Si/Al), apresentou uma redução do valor proposto, provavelmente devido à baixa interação entre as micelas do surfactante e espécies inorgânicas em função de variações de pH, durante a nucleação dos géis sob as condições autogênicas. A peneira molecular de baixa razão (Si/Al) e o material híbrido também apresentam boa correlação entre os valores teóricos propostos para os géis e os obtidos experimentalmente nos sólidos.

Tabela 6 Composições químicas das zeólitas.

| Amostras | Razão Molar Teórica (Si/Al) | Razão Molar Experimental (Si/Al) |
|----------------|-----------------------------|----------------------------------|
| H-ZSM-5 | 15 | 13,4 |
| | 45 | 40,9 |
| H-Al-MCM-41 | 30 | 25,9 |
| | 150 | 118,9 |
| H-ZSM-5/MCM-41 | 15 | 13,5 |

4.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando o método das pastilhas de KBr. Na Figura 6 (a) são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para as zeólita ZSM-5, e suas respectivas formas precursoras pós-síntese (TPA-ZSM-5), pós-calcinação (Na-ZSM-5), pós-troca iônica (NH_4 -ZSM-5) e re-calcinada após troca iônica (H-ZSM-5).

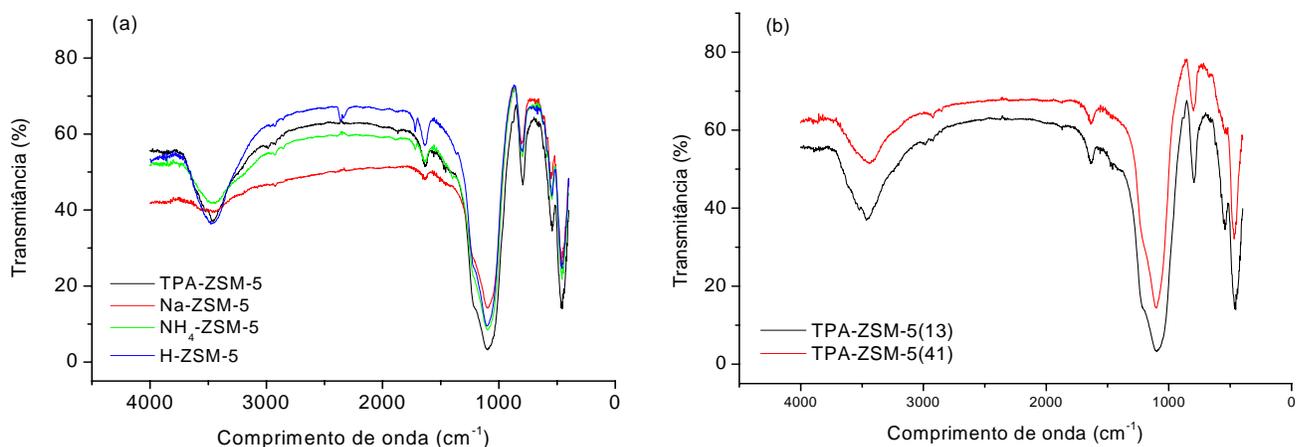


Figura 6 Espectros de infravermelho da zeólita (a) ZSM-5(13) durante o processo de preparação e (b) TPA-ZSM-5, (Si/Al) = 13 e 41.

As amostras de TPA-ZSM-5 (13 e 41) exibiram bandas largas próximas a 3445 cm^{-1} correspondentes aos grupos siloxanos e/ou grupos hidroxil provenientes de moléculas de água fisissorvidas na superfície da zeólita. As absorções próximas à 2920 e 2852 cm^{-1} são atribuídas ao estiramentos (C-H) dos grupos CH_3 e CH_2 do íon TPA^+ . Nas regiões próximas a 1635 cm^{-1} , são observadas bandas de vibração deformacionais de moléculas de água. O estiramento (C-H) do grupo metil do íon surfactante é observado próximo à 1458 cm^{-1} . Bandas nas regiões de 1220 e 1098 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos externos e internos de grupos siloxanos, respectivamente. Neste trabalho, foi observado que tais bandas foram deslocadas para regiões de maior frequência, com o aumento da quantidade de alumínio incorporado, proveniente de rearranjos nas unidades SiO_4 tetraedrais na rede da ZSM-5. Dois estiramentos simétricos são observados próximos à 792 e 540 cm^{-1} .

¹, sendo estes atribuídos a grupos siloxanos. As bandas em 460 cm^{-1} são atribuídas aos modos de ligação tetraedrais. A presença das absorções em 540 e 450 cm^{-1} indicam a estruturação da ZSM-5 cristalina (JACOBS et al., 1981). Na Tabela 7, encontra-se um resumo das bandas mais importantes presentes no espectro IV para a TPA-ZSM-5, em função das razões Si/Al (pós-síntese).

Tabela 7 Frequências e atribuições para a zeolita TPA-ZSM-5.

| Amostra | Região (cm^{-1}) | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| | Atribuição | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta_a(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O})$ | $\delta_s(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | |
| Si/Al = 13 | | 3463 ^(L) | 2920 ^(m) | 2852 ^(m) | 1635 ^(f) | 1458 ^(f) | 1224 ^(m) | 1101 ^(f) | 995 ^(m) | 792 ^(m) | 541 ^(f) | 464 ^(f) |
| Si/Al = 41 | | 3441 ^(L) | 2921 ^(m) | 2852 ^(m) | 1635 ^(f) | 1457 ^(f) | 1220 ^(m) | 1099 ^(f) | 994 ^(m) | 792 ^(m) | 540 ^(f) | 466 ^(f) |

Na Figura 7 (a) são mostrados os espectros de infravermelho para a peneira molecular Al-MCM-41 durante as várias etapas de síntese (Si/Al = 26). Posteriormente, são ilustrados os espectros em função da quantidade de alumínio inserido nestes materiais (Fig. 7 b).

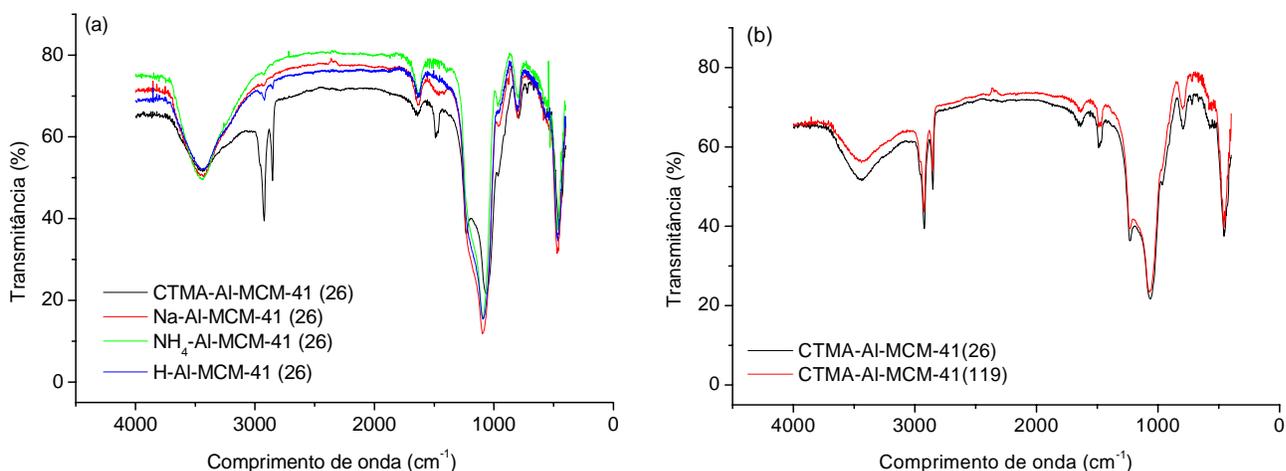


Figura 7 Espectros de infravermelho da zeolita (a) CTMA-Al-MCM-41 (26) durante o processo de preparação e (b) CTMA-Al-MCM-41, (Si/Al) = 26 e 119.

Como esperado, nenhuma modificação importante foi observada nas bandas de absorção da Al-MCM-41, em relação ao material alumínio silicato anteriormente avaliado. As amostras não-calcinadas apresentaram uma banda larga (3440 cm^{-1}) relativa ao grupo silanol e/ou grupo hidroxila (água fisissorvida). Nas regiões próximas a 2920 (CH_3), 2850 e

1480 cm^{-1} (CH_2), podem ser observadas fortes bandas alusivas aos estiramentos (C-H) dos íons surfactantes CTMA⁺. Tais bandas desaparecem após o processo de calcinação (Fig. 7 a), indicando a liberação dos surfactantes, resultando na formação das cavidades porosas. Novamente, a banda em 1630 cm^{-1} está relacionada a vibrações de grupo hidroxila causada pela presença de moléculas de água adsorvidas. Próximo a 1230 e 1080 cm^{-1} , observa-se estiramentos assimétricos externos e internos dos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), respectivamente. Em trabalhos recentes, Seshadri et al. (2003), reportaram que a banda lateral na região 964 cm^{-1} poderia estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais silico-porosos. Todavia, neste trabalho, pode-se observar que a presença da mesma poderia estar relacionada ao estiramento vibracional do grupo Si-O⁻, uma vez que o aumento do teor de Al³⁺ na rede do material não provoca nenhum deslocamento na região de absorção. Tal observação está em concordância com trabalhos recentemente publicados por Eimer et al. (2003). Nas regiões próximas a 796, 720 e 557 cm^{-1} , podem ser observadas bandas relativas aos estiramentos simétricos dos grupos siloxanos. Em regiões próximas a 460 cm^{-1} , observa-se o modo vibracional de ligação Si-O tetraedral. Todos os valores obtidos corroboram com dados espectroscópicos presentes na literatura (VIDYA et al., 2004).

Na Tabela 8 são sumarizadas as atribuições das bandas para os espectros de infravermelho dos catalisadores CTMA-Al-MCM-41, nas diferentes razões Si/Al.

Tabela 8 Frequências e atribuições para a peneira molecular CTMA-Al-MCM-41.

| Amostra | Região (cm^{-1}) | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| | Atribuição | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta_a(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O}^-)$ | $\delta_s(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | $\delta(\text{Si-O-Si})$ | |
| Si/Al = 26 | | 3439 ^(L) | 2921 ^(m) | 2852 ^(m) | 1637 ^(f) | 1467 ^(f) | 1230 ^(m) | 1064 ^(F) | 966 ^(m) | 796 ^(m) | 574 ^(f) | 457 ^(F) |
| Si/Al = 119 | | 3440 ^(L) | 2926 ^(m) | 2854 ^(m) | 1638 ^(f) | 1468 ^(f) | 1232 ^(m) | 1070 ^(F) | 968 ^(m) | 798 ^(m) | 574 ^(f) | 457 ^(F) |

Nas Figuras 8 (a) e (b) são mostrados os espectros de infravermelho dos compósitos ZSM-5/MCM-41, durante as várias etapas do processo de síntese, e em função das razões Si/Al, respectivamente.

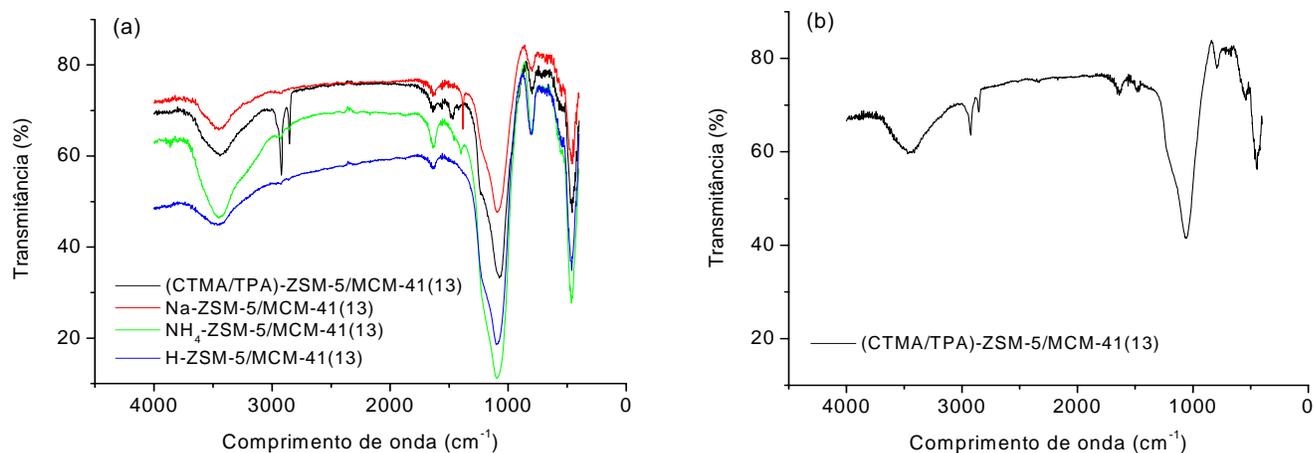


Figura 8 Espectros de infravermelho da zeolita (a) ZSM-5/MCM-41 (13) durante o processo de preparação e (b) (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41(13).

As bandas de absorção, anteriormente citadas para as fases micro e mesoporosas, foram novamente observadas no material híbrido (Tabela 9). As bandas referentes aos estiramentos C-H dos grupos metil e metileno dos íons TPA^+ e CTMA^+ estão novamente presentes nas regiões de 2920, 2850 e 1480 cm^{-1} , sendo observado um aumento da intensidade relativa como resultado da alta concentração de surfactantes usados na preparação dos géis de síntese.

Tabela 9 Frequências e atribuições para o composto (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41

| Amostra | Região (cm^{-1}) | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | | $\delta(\text{O-H})$ | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta_a(\text{Si-O-Si})$ | | $\delta(\text{Si-O}^-)$ | $\delta_s(\text{Si-O-Si})$ | | $\delta(\text{Si-O-Si})$ |
| Si/Al = 13 | 3465 ^(L) | 2923 ^(m) | 2852 ^(m) | 1637 ^(f) | 1481 ^(f) | - | 1058 ^(F) | - | 790 ^(m) | 540 ^(f) | 442 ^(F) |
| Si/Al = 72 | 3456 ^(L) | 2918 ^(m) | 2850 ^(m) | 1940 ^(f) | 1476 ^(f) | 1225 ^(m) | 1030 ^(F) | 970 ^(m) | 788 ^(m) | 541 ^(f) | 443 ^(F) |

4.2.3. Análise Termogravimétrica

A avaliação do processo de remoção dos surfactantes, nas diferentes peneiras moleculares, foi determinada por termogravimetria, em atmosfera de ar sintético e na faixa de 30 a 900 °C, objetivando a otimização da formação dos poros nos sólidos.

Na Figura 9 é mostrado o perfil termogravimétrico para os vários catalisadores, após o processo de síntese hidrotérmica.

Os valores percentuais de perda de massa no primeiro evento de decomposição ilustram a dependência do carácter hidrofílico em relação à razão (Si/Al) dos diversos catalisadores.

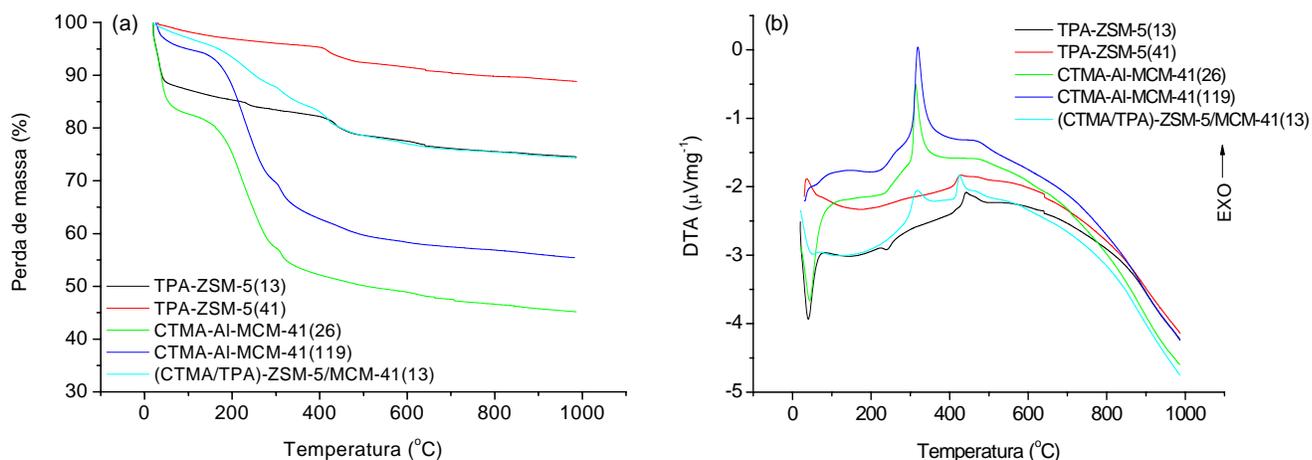


Figura 9 Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTA dos catalisadores pós-síntese.

A Zeólita TPA-ZSM-5(13) demonstrou quatro eventos de perda de massa, todavia a TPA-ZSM-5(41) apresentou apenas três eventos devido à sobreposição dos eventos (I) e (II) durante a evolução térmica. No primeiro evento, é observada a desorção de moléculas de água de cristalização. No segundo evento, tem-se a remoção dos cátions surfactantes fisissorvidos à superfície do catalisador. A decomposição dos íons surfactantes quimissorvidos e a remoção dos compostos compensadores de carga são observados no terceiro evento. Por fim, tem-se a remoção de compostos polinucleares (resíduo) e amínicos, formados durante a decomposição da matéria orgânica presente nos poros.

Semelhança foram constatadas entre as curvas TG e DTA das CTMA-Al-MCM-41 e materiais microporosos, TPA-ZSM-5. Novamente, quatro eventos de decomposição são observados, sendo válidos as atribuições anteriormente feitas.

Comparativamente às zeólitas, as duas peneiras moleculares (CTMA-AlMCM-41) tiveram uma elevação no percentual de dessorção de moléculas de água em função do maior caráter hidrofílico (primeiro evento).

Mesmo que interações entre os íons surfactantes (CTMA⁺ e TPA⁺) e precursores inorgânicos (fontes de silício e alumínio) possam ter ocorrido no gel do híbrido, poucas variações foram observadas nos perfis das curvas TG e DTA. A perda percentual das moléculas de água adsorvidas (primeiro evento) reduziu em comparação aos materiais micro e mesoporosos. Por outro lado, a eliminação dos cátions surfactantes fisisorvidos foi detectado no segundo evento. A eliminação dos cátions TPA⁺ e CTMA⁺ são observadas nos eventos III e IV, respectivamente. O material híbrido mostrou-se pouco hidrofílico.

A quantificação das perdas de massa com a evolução térmica das peneiras moleculares, após processo de síntese, e suas respectivas atribuições, estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10 Quantificação das etapas de perda de massa dos vários catalisadores.

| Composto zeolítico | Evento | Faixa de temperatura (°C) | Perda de massa (%) |
|-----------------------------|--------|---------------------------|--------------------|
| TPA-ZSM-5(13) | I | 30 - 234 | 14,6 |
| | II | 234 - 436 | 3,9 |
| | III | 436 - 641 | 4,0 |
| | IV | 641 - 985 | 2,2 |
| TPA-ZSM-5(41) | I e II | 30 - 419 | 5,3 |
| | III | 419 - 642 | 3,6 |
| | IV | 642 - 985 | 2,2 |
| CTMA-Al-MCM-41(26) | I | 30 - 220 | 29,9 |
| | II | 220 - 313 | 15,0 |
| | III | 313 - 663 | 8,3 |
| | IV | 663 - 985 | 2,6 |
| CTMA-Al-MCM-41(119) | I | 30 - 229 | 17,5 |
| | II | 229 - 316 | 14,2 |
| | III | 316 - 607 | 9,9 |
| | IV | 607 - 985 | 2,9 |
| (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41(13) | I | 30 - 232 | 8,7 |
| | II | 232 - 313 | 4,4 |
| | III | 313 - 419 | 5,3 |
| | IV | 419 - 586 | 4,4 |
| | V | 586 - 985 | 3,0 |

4.2.4. Difração de Raios X

Na Figura 10 (a), é ilustrado o difratograma de raios X da zeólitas Na-Al-MCM-41 e do compósito Na-ZSM-5/MCM-41, na faixa de 1 a 10 °, demonstrando três picos alusivos aos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0). Todavia, nas formas calcinadas, os dois últimos planos não foram observadas, devido à redução da cristalinidade do material. Os processos de calcinação e troca iônica realizados no híbrido, promoveu uma amorfização do mesmo, como observado na Fig. 10 (b). Os planos cristalográficos de ambos os materiais foram comparados com a ficha cristalográfica JCPDS 049 1712 (MCM-41), fornecida pela biblioteca do software High Score Plus .

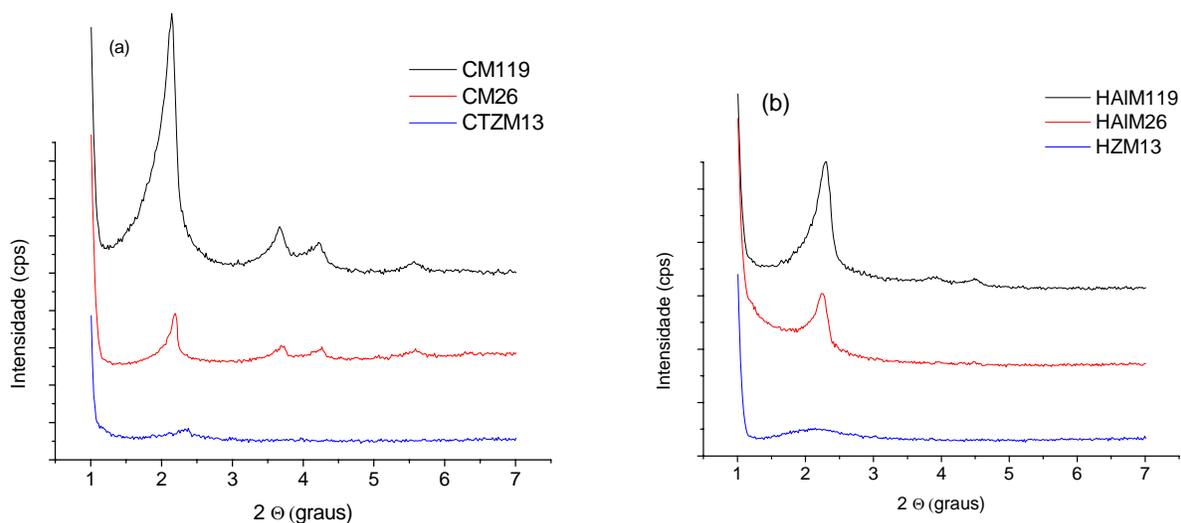


Figura 10 Difratograma de Raios-X dos catalisadores (a) CTMA-Al-MCM-41 e (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41, e (b) H-Al-MCM-41 e H-ZSM-5/MCM-41.

Os resultados de distância interplanar (d_{100}) e raio ao centro do poro (a_0) indicam a formação da fase hexagonal que caracteriza a Al-MCM-41, como reportado por Park et. al. (1998). Para o material híbrido, ocorre um deslocamento de tais planos para região de baixo ângulo, devido a uma reorganização da estrutura cristalina inicialmente formada (MCM-41), possivelmente resultante do crescimento da fase microestruturada nas paredes dos mesoporos, na segunda etapa de cristalização.

Ao comparar os resultados de largura a meia altura (FWMH) da H-Al-MCM-41 (Tabela 11), observa-se que a incorporação dos átomos de alumínio conduz a uma

organização a longo alcance do sistema no plano cristalográfico (1 0 0), decorrente da redução na tensão da rede, uma vez que o Al^{3+} possui menor caráter covalente. Por outro lado, ao confrontar o material híbrido (HZM13) com o mesoporoso (HAIM26) a inserção do alumínio levaria a uma desorganização a curto alcance da rede, já que estes seriam locados em planos diferentes das duas fases.

Tabela 11 Propriedades cristalográficas da H-Al-MCM-41 e do H-ZSM-5/MCM-41.

| Amostra | (h k l) | 2Θ (°) | FWHM (°) | d (Å) |
|--------------------|---------|----------------|----------|----------|
| H-Al-MCM-41(26) | 1 0 0 | 2.3356 | 0.1171 | 37.82767 |
| | 1 1 0 | 4.5072 | 0.2007 | 19.60536 |
| | 2 0 0 | 4.9291 | 0.1004 | 17.92814 |
| | 2 1 0 | 5.1283 | 0.1004 | 17.23246 |
| H-Al-MCM-41(119) | 1 0 0 | 2.2518 | 0.1673 | 39.23496 |
| | 1 1 0 | 3.1103 | 0.1004 | 28.40695 |
| | 2 0 0 | 3.9397 | 0.2007 | 22.42807 |
| | 2 1 0 | 5.5372 | 0.1004 | 15.96075 |
| H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1 0 0 | 2.1985 | 0.3346 | 40.18605 |
| | 1 1 0 | 3.8727 | 0.1004 | 22.81631 |

Nas Figuras 11 (a) e (b) são ilustrados os difratogramas de raios X das zeólitas H-ZSM-5 e do compósito bimodal, durante o processo de síntese e na forma ácida, respectivamente.

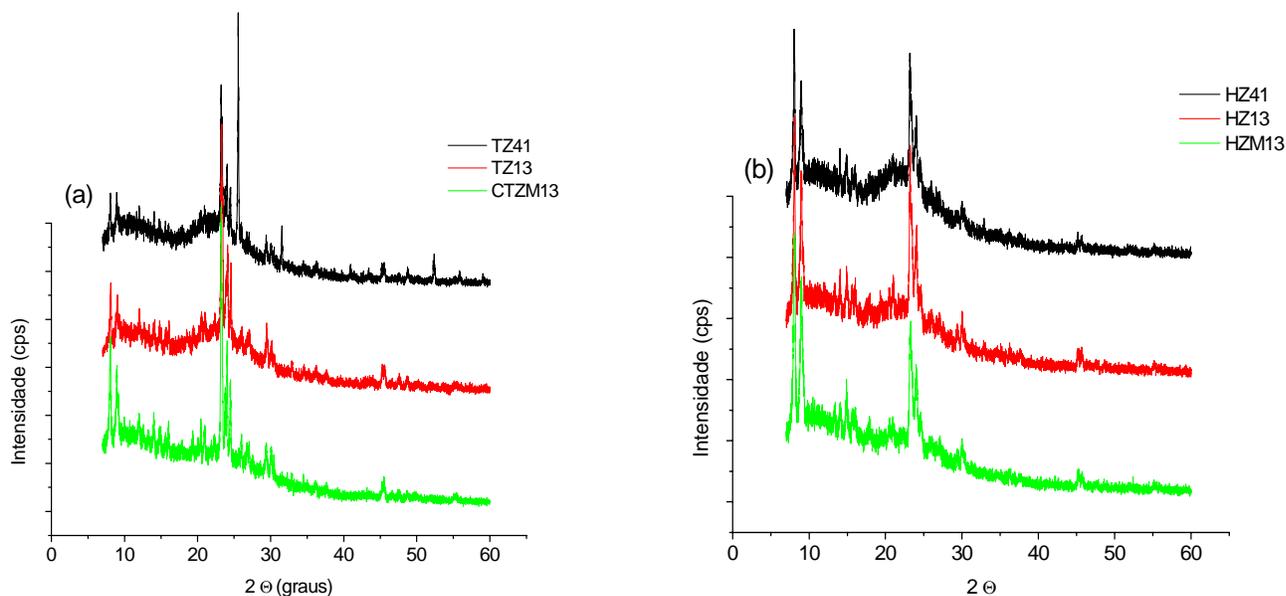


Figura 11 Difratograma de raios X dos catalisadores (a) TPA-ZSM-5 e (CTMA/TPA)-ZSM-5/MCM-41, e (b) H-ZSM-5 e H-ZSM-5/Al-MCM-41.

De forma geral, os difratogramas do híbrido micro-mesoporoso demonstram os picos característicos de ambas as fases precursoras, indicando assim, a ocorrência do crescimento da Zeólita H-ZSM-5 nas paredes da peneira molecular. A impregnação do material microestruturado conduz à formação de uma fase (compósito) termicamente estável, uma vez que os picos (1 0 1) e (2 0 0) ainda podem ser detectados na forma ácida, sendo estes deslocados para regiões de maior ângulo.

Tabela 12 Propriedades cristalográficas da H-ZSM-5 e H-ZSM-5/MCM-41

| Amostra | (h k l) | 2Θ (°) | FWMH (°) | d (Å) |
|--------------------|---------|---------------|----------|----------|
| H-ZSM-5(13) | 1 0 1 | 8.0807 | 0.1574 | 10.94165 |
| | 2 0 0 | 8.9796 | 0.1889 | 9.84823 |
| | 0 0 2 | 13.3673 | 0.1260 | 6.62391 |
| | 1 0 2 | 14.0711 | 0.1260 | 6.29415 |
| | 3 0 1 | 14.9278 | 0.3149 | 5.93480 |
| | 5 0 1 | 23.2091 | 0.1574 | 3.83254 |
| | 0 3 3 | 24.0687 | 0.1889 | 3.69757 |
| | 1 3 3 | 24.6419 | 0.1574 | 3.61285 |
| | 0 5 3 | 30.0338 | 0.1574 | 2.97540 |
| H-ZSM-5(41) | 8 0 4 | 45.1557 | 0.1260 | 2.00797 |
| | 1 0 1 | 8.0537 | 0.1574 | 10.97822 |
| | 2 0 0 | 8.9558 | 0.2204 | 9.87440 |
| | 0 0 2 | 13.3448 | 0.1260 | 6.63500 |
| | 1 0 2 | 14.0354 | 0.1574 | 6.31006 |
| | 3 0 1 | 14.8951 | 0.1889 | 5.94773 |
| | 5 0 1 | 23.1932 | 0.1574 | 3.83514 |
| | 0 3 3 | 24.0571 | 0.1574 | 3.69933 |
| | 1 3 3 | 24.5206 | 0.2204 | 3.63045 |
| 0 5 3 | 30.0164 | 0.1889 | 2.97708 | |
| H-ZSM-5/MCM-41(13) | 8 0 4 | 45.1589 | 0.1889 | 2.00784 |
| | 1 0 1 | 8.0738 | 0.2519 | 10.95099 |
| | 2 0 0 | 8.9749 | 0.2834 | 9.85339 |
| | 0 0 2 | 13.3440 | 0.2519 | 6.63542 |
| | 1 0 2 | 14.0617 | 0.2204 | 6.29833 |
| | 3 0 1 | 14.9110 | 0.2204 | 5.94143 |
| | 5 0 1 | 23.2391 | 0.2519 | 3.82765 |
| | 0 3 3 | 24.0386 | 0.2204 | 3.70213 |
| | 1 3 3 | 24.6082 | 0.3149 | 3.61772 |
| 0 5 3 | 30.0118 | 0.1889 | 2.97753 | |
| 8 0 4 | 45.1448 | 0.1574 | 2.00843 | |

Na Tabela 12, é mostrado que a substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} por Al^{3+} , na H-ZSM-5, também promove uma maior organização a longo alcance do sistema em determinados grupos de planos, não influenciando outros. Desta maneira, variações nos valores

de FWHM para os planos (0 3 3) e (1 3 3) indicariam em posições preferenciais para a inserção nestes planos cristalográficos. O aumento da intensidade de difração no plano (1 3 3), em oposição ao plano (5 0 1), seria um indicativo do crescimento preferencial das partículas zeolíticas nesta direção cristalográfica. Quando comparada a H-ZSM-5/MCM-41(13) ao híbrido com mesma razão Si/Al, tem-se um aumento generalizado em todos os planos decorrentes da melhor acomodação da rede cristalina.

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo morfológico das partículas dos diferentes catalisadores foi realizado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, em alto vácuo. A micrografia da zeólita H-ZSM-5(13), ampliada 1.500 vezes, é mostrada nas Figura 12 (a). Tal imagem indica que tal zeólita é formada por partículas elipsóides, medindo aproximadamente 10 µm, sem a presença de aglomerados. Alguns fragmentos menores também são observados devido ao processo de moagem sofrido pela zeólita durante seu processamento.

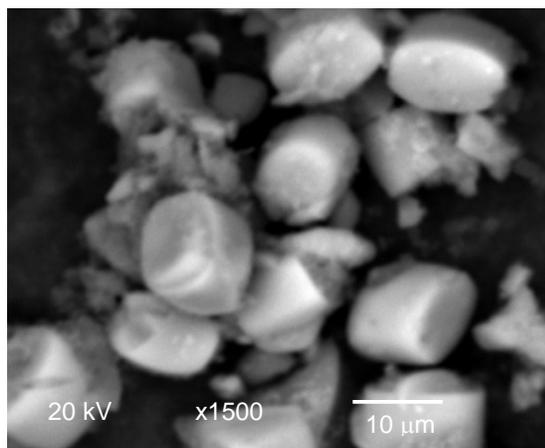


Tabela 13 Composições químicas da H-ZSM-5(13) por EDX

| Elemento | Intensidade (c/s) | Erro | Concentração (%) |
|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|
| O | 94,64 | 1,946 | 57,043 |
| Al | 22,39 | 0,946 | 3,169 |
| Si | 291,56 | 3,415 | 39,788 |
| $\left(\frac{Si}{Al}\right) =$ | | | 13,02 |

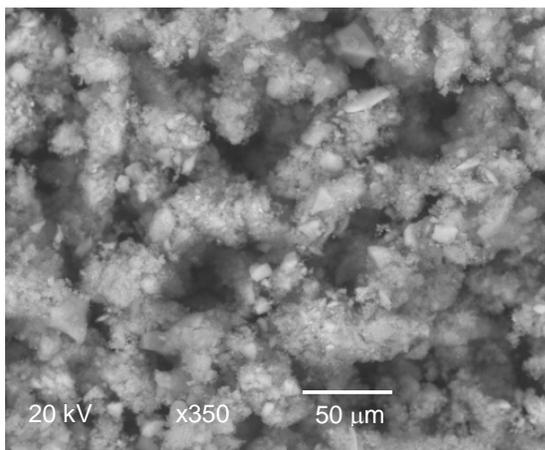


Tabela 14 Composições químicas da Al-MCM-41(26) por EDX

| Elemento | Intensidade (c/s) | Erro | Concentração (%) |
|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|
| O | 79,77 | 1,809 | 49,165 |
| Al | 17,35 | 1,031 | 2,113 |
| Si | 412,66 | 4,101 | 48,722 |
| $\left(\frac{Si}{Al}\right) =$ | | | 23,06 |

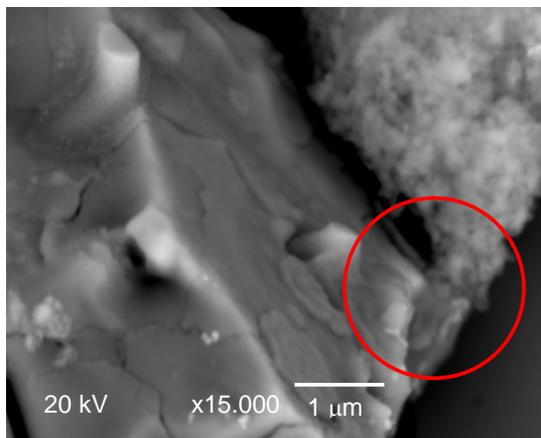


Tabela 15 Composições químicas da H-ZSM-5/MCM-41(13) por EDX

| Elemento | Intensidade (c/s) | Erro | Concentração (%) |
|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|
| O | 94,64 | 1,946 | 57,043 |
| Al | 22,39 | 0,946 | 3,169 |
| Si | 291,56 | 3,415 | 39,788 |
| $\left(\frac{Si}{Al}\right) =$ | | | 12,55 |

Figura 12 Micrografia de varredura das amostras (a) H-ZSM-5(13), (b) Al-MCM-41(26) e (c) H-ZSM-5/MCM-41(13).

A micrografia da peneira molecular Al-MCM-41(26) (Fig. 12 b), mostra a existência de partículas de tamanhos variados, distribuídas sobre uma matriz amorfa. Tal heterogeneidade é atribuída a oscilações durante os processo de nucleação e crescimento das partículas no gel precursor, decorrente de variações de pH e/ou pressão autogênica.

O híbrido H-ZSM-5/MCM-41(13) é formado por partículas homogêneas cilíndricas com diâmetro regulares de aproximadamente 10 µm. Na Figura 12 (c), é observado o processo de difusão entre a fase amorfa da MCM-41 e a superfície dos cristalitos da ZSM-5.

A técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) foi utilizada na determinação da composição química pontual das fases formadas. Nas Tabelas 13 a 15 estão ilustrados os valores percentuais dos átomos constituintes, e conseqüentemente, suas respectivas razões (Si/Al). Nos três casos, os valores de razões (Si/Al) estão de acordo com aqueles determinados pela técnica de ICP-AES (Tabela 6), indicando uma homogeneidade composicional nos sólidos.

4.2.6. Área Superficial

A determinação dos parâmetros estruturais dos poros foi determinada por isotermas de adsorção de nitrogênio à 77 K (Fig. 13), para todos os catalisadores heterogêneos.

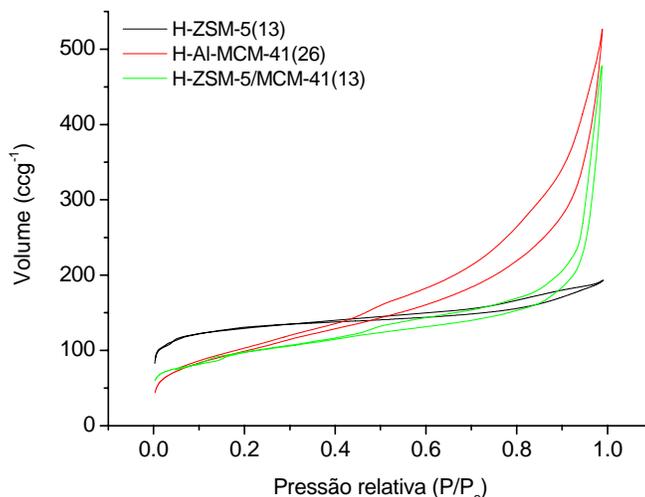


Figura 13 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

As isotermas de adsorção das zeólitas H-ZSM-5(13) apresenta comportamento do Tipo I, característico de matérias microporosos. Entretanto, como neste material o fator limitante para formação de monocamada está fortemente ligado ao volume dos microporos, na região de alto P/P_0 , observa-se o processo de fisissorção em multicamadas, associada à condensação capilar na superfície do adsorbato (SING et al., 1982).

De acordo com classificação da IUPAC (SING et al., 1985) a peneira molecular H-Al-MCM-41(26) apresenta isoterma característica de materias mesoporosos (isotermas do tipo IV). A adsorção em baixa pressão relativa (P/P_0), para a H-Al-MCM-41(26), deriva da formação de monocamada nos mesoporosos. A inflexão na isoterma de adsorção ($P/P_0 \approx 0.46$) reflete o preenchimento em multicamadas e uniformidade na distribuição dos mesoporos (CHEN et al. 1993). As formas das curvas das duas peneiras moleculares, indicam a existência de poros estreitos em forma de fendas (curva do tipo H3), formados por agregados de partículas do tipo placa (SING et al., 1982).

Similarmente, o híbrido H-ZSM-5/MCM-41(13) apresenta isoterma associada a materiais mesoporosos (tipo IV). Entretanto, sua curvatura de histerese indica a presença de poros estreitos com forma de fendas (curva do tipo H4), sendo um indicativo de microporosidade (SING et al., 1982), evidenciando a formação de um sistema bimodal de poros.

Na Tabela 10 são sumarizadas as áreas superficiais e volume de poros para as zeólitas, peneiras moleculares e material híbrido. Os volumes de microporos foram obtidos via método Dubinin-Radushkevich (DR) e Horváth-Kawazoe (HK). A área aparente foi calculada de acordo com o modelo BET. O volume dos mesoporos foi calculado via método Barret-Joyner-Halenda (BJH) aplicados à curva de dessorção.

Tabela 16 Parâmetros superficiais dos catalisadores obtidos via adsorção de N₂.

| Amostra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _{microporo} * (cm ³ g ⁻¹) | V _{mesoporo} (cm ³ g ⁻¹) |
|---------|--|---|--|
| HZ13 | 192 | 0,021 | - |
| HZ41 | 184 | 0,011 | - |
| HAIM26 | 359 | - | 0,389 |
| HAIM119 | 419 | - | 0,456 |
| HZM13 | 346 | 0,010 | 0,270 |

* t-plot (de Boer)

4.3. Degradação Térmica

Com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos polímeros, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 30 a 900 °C, em diferentes taxas de aquecimentos, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂).

As Figuras 14 (a) e (b) ilustram os perfis de decomposição térmica das poliolefinas. O processo de degradação ocorre entre as temperaturas de 387 – 519 e 398 – 518 °C para o PEBD e PEAD, respectivamente, sendo atingida a máxima conversão nas temperaturas de 490 e 492 °C. Observa-se que, para maiores razões de aquecimento, houve um deslocamento no início da perda de massa para temperaturas mais elevadas.

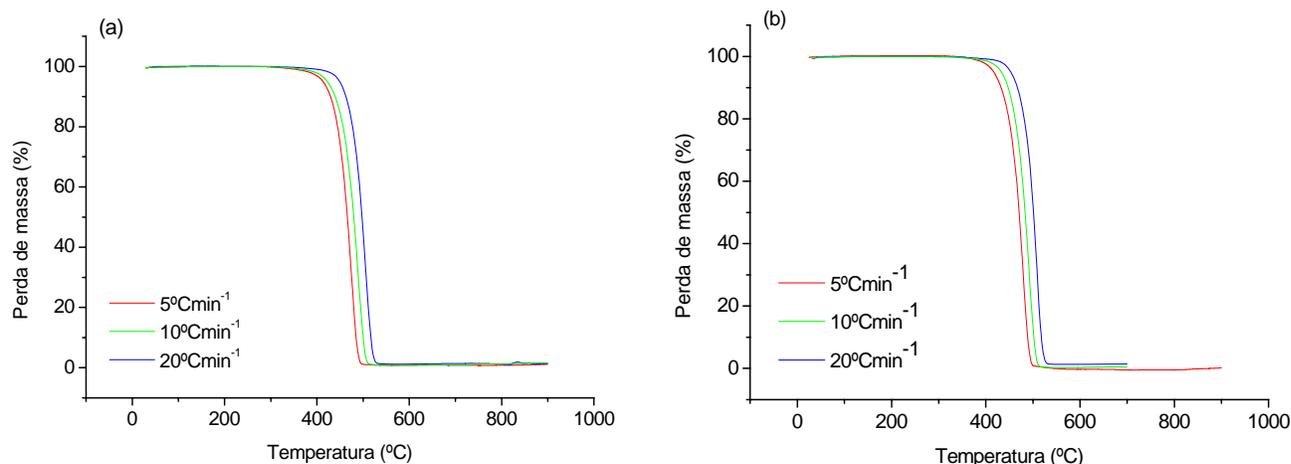


Figura 14 Curvas TG do PEBD (a) e PEAD (b) em atmosfera de N₂.

A menor estabilidade térmica do PEBD em relação ao PEAD está relacionada à maior quantidade de carbonos terciários, uma vez que tais espécies favorecem a formação de radicais livres, embora todos os polietilenos tendam a reagir via processo de cisão randômica.

Na Figura 15, é mostrada a curva TG para o PET, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Constata-se que o PET apresenta alta estabilidade térmica, não iniciando sua degradação até atingir 376 °C, devido à baixa condutividade térmica (YOSHIKAA et al., 2004). Entretanto, tal material é rapidamente decomposto na faixa de 390 a 489 °C em que aproximadamente 87,8% são consumidos, formando oligômeros cíclicos (resíduos). Este resíduo é degradado no segundo evento (571 - 768 °C), resultando numa perda de

massa equivalente a 10,8 %, gerando aldeídos e possíveis oligômeros contendo anidridos (Samperia et al., 2004).

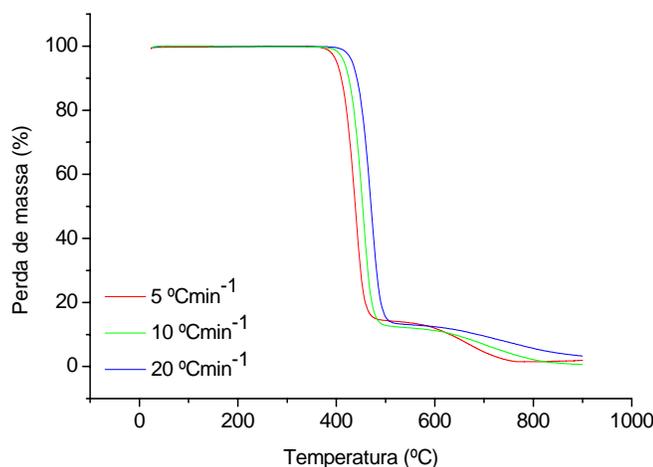


Figura 15 Curva TG do PET em atmosfera de N₂.

O perfil de decaimento da perda de massa no primeiro evento de decomposição do poliéster (Fig. 15) indica uma tendência a reações de primeira ordem, ainda que provavelmente reações paralelas incidam durante o processo (VARHEGYI et al., 1989).

4.3.1. Estudo Cinético Não-Isotérmico

O estudo cinético não-isotérmico é baseado no tratamento matemático de cada curva cinética, em que são determinados os coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção do melhor modelo cinético deriva da análise do desvio padrão entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$.

Os parâmetros cinéticos dos três polímeros analisados e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r), calculados através dos métodos proposto por CR, MD, HM e VK, são mostrados nas Tabelas 17 a 19. Constata-se que a melhor razão de aquecimento para o estudo da decomposição térmica dos três polímeros avaliados é a de 10 °C min^{-1} , visto que os valores de energia de ativação apresentaram bons graus de correlação. Logo, a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho e aqueles presentes na literatura serão baseados nesta razão de aquecimento.

Tabela 17 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PEBD.

| Modelo Cinético | β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | n | E_a (kJ mol^{-1}) | A (s^{-1}) | r |
|-----------------|---|------|--------------------------------|-----------------------|--------|
| CR | 5 | 0,12 | 126,09 | $1,6 \times 10^6$ | 0,9998 |
| | 10 | 0,74 | 212,65 | $2,8 \times 10^{12}$ | 0,9994 |
| | 20 | 0,66 | 235,19 | $8,5 \times 10^{13}$ | 1,0000 |
| MD | 5 | 0,81 | 228,42 | $4,1 \times 10^{13}$ | 0,9988 |
| | 10 | 0,72 | 210,19 | $1,9 \times 10^{12}$ | 0,9994 |
| | 20 | 0,65 | 234,59 | $8,1 \times 10^{14}$ | 0,9999 |
| HM | 5 | 0,84 | 252,07 | $1,6 \times 10^{15}$ | 0,9991 |
| | 10 | 0,79 | 238,07 | $1,6 \times 10^{14}$ | 0,9997 |
| | 20 | 0,89 | 275,81 | $6,4 \times 10^{16}$ | 0,9999 |
| VK | 5 | 0,82 | 238,18 | $1,1 \times 10^{20}$ | 0,9968 |
| | 10 | 0,78 | 226,49 | $1,5 \times 10^{19}$ | 0,9976 |
| | 20 | 0,75 | 247,40 | $3,6 \times 10^{20}$ | 0,9894 |

Tabela 18 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PEAD.

| Modelo Cinético | β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | n | E_a (kJ mol^{-1}) | A (s^{-1}) | r |
|-----------------|---|------|--------------------------------|-----------------------|--------|
| CR | 5 | 0,60 | 202,36 | $3,6 \times 10^{11}$ | 0,9990 |
| | 10 | 0,41 | 208,27 | $9,8 \times 10^{11}$ | 1,0000 |
| | 20 | 0,62 | 247,44 | $5,1 \times 10^{14}$ | 0,9996 |
| MD | 5 | 0,62 | 204,57 | $5,7 \times 10^{11}$ | 0,9990 |
| | 10 | 0,54 | 223,58 | $1,4 \times 10^6$ | 0,9999 |
| | 20 | 0,50 | 238,41 | $1,2 \times 10^{14}$ | 0,9997 |
| HM | 5 | 0,65 | 227,33 | $2,4 \times 10^{13}$ | 0,9994 |
| | 10 | 0,64 | 246,31 | $5,7 \times 10^{14}$ | 0,9999 |
| | 20 | 0,62 | 269,04 | $1,8 \times 10^{16}$ | 0,9998 |
| VK | 5 | 0,62 | 213,62 | $1,3 \times 10^{18}$ | 0,9981 |
| | 10 | 0,60 | 239,67 | $1,0 \times 10^{20}$ | 0,9838 |
| | 20 | 0,53 | 249,64 | $4,1 \times 10^{20}$ | 0,9950 |

Os valores de energia de ativação, obtidas pelos métodos clássicos, variam em média entre 210 e 238 kJmol^{-1} , respectivamente para o PEBD e PEAD, estando estes de acordo com os valores reportados por Park et al. (2000). As ordens de reação demonstram valores entre (0,72 - 0,78) e (0,41 – 0,64) para os mesmos polímeros. Em ambos os casos é observada a influência da razão de aquecimento sobre os parâmetros cinéticos.

De acordo com Denq et al. (1997), a ordem de reação zero indica perda de massa pela cisão das terminações da cadeia polimérica e/ou cisão de moléculas menores da cadeia lateral. Por outro lado, reações de cisão randômica da cadeia principal seriam indicadas por reações de primeira ordem, enquanto reações de transferência intermoleculares

apresentariam segunda ordem de reação. Logo, mesmo sendo constatado que a magnitude deste parâmetro cinético varia com o grau de ramificação, uma vez que, a priori, o PEAD não apresenta ramificações ao contrário do PEBD, pode-se considerar que a quantidade de ligações paralelas da cadeia polimérica não é capaz de modificar o mecanismo de degradação. Assim, para ambas as densidades do polietileno, a degradação térmica ocorre via formação de monômeros e oligômeros, oriundos da cadeia polimérica (Yang et al., 2001).

No caso do poliéster (Tabela 19), os parâmetros cinéticos da decomposição térmica primária mostraram valores de energia de ativação entre 285 e 328 kJmol⁻¹ ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), e ordens de reação entre 1,12 – 1,39, referentes à cisão randômica da cadeia principal com a formação de oligômeros vinil-ésteres (JENEKHE et al., 1983). Novamente, constata-se uma dependência entre tais parâmetros e a razão de aquecimento empregada.

Tabela 19 Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do PET.

| Modelo Cinético | β ($^\circ\text{C min}^{-1}$) | n | E_a (kJ mol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | r |
|-----------------|---------------------------------------|------|-------------------------------|-----------------------|--------|
| CR | 5 | 0,44 | 211,03 | $8,9 \times 10^{12}$ | 0,9818 |
| | 10 | 1,32 | 302,73 | $6,49 \times 10^{19}$ | 0,9996 |
| | 20 | 1,35 | 293,72 | $2,06 \times 10^{19}$ | 0,9994 |
| MD | 5 | 0,02 | 174,17 | $1,3 \times 10^{10}$ | 0,9772 |
| | 10 | 1,12 | 285,27 | $3,2 \times 10^{18}$ | 0,9997 |
| | 20 | 1,30 | 293,84 | $9,3 \times 10^{18}$ | 0,9994 |
| HM | 5 | 0,42 | 217,67 | $3,9 \times 10^{13}$ | 0,9997 |
| | 10 | 1,39 | 328,29 | $4,9 \times 10^{21}$ | 0,9999 |
| | 20 | 1,44 | 326,19 | $1,8 \times 10^{21}$ | 0,9996 |
| VK | 5 | 4,94 | 330,79 | $4,0 \times 10^{28}$ | 0,6093 |
| | 10 | 1,23 | 303,91 | $3,9 \times 10^{25}$ | 0,9999 |
| | 20 | 1,36 | 316,90 | $2,3 \times 10^{26}$ | 0,9861 |

Sabendo que a determinação dos parâmetros cinéticos, mediante os modelos que utilizam apenas uma razão de aquecimento da curva TG, envolve técnicas de regressão linear de baixa confiabilidade, foram utilizados modelos cinéticos baseados em múltiplas taxas de aquecimento, como descrito por Flynn-Wall-Ozawa e Vyazovkin (Tabela 20). Outra razão para o uso do método proposto por Vyazovkin é que, neste método, não é necessário selecionar um valor formal para $f(\alpha)$, tornando possível a determinação da energia de ativação em processos complexos.

A equação 15, proposta por Flynn-Wall-Ozawa, foi utilizada para a determinação das energias de ativação em função do grau de conversão do sistema (Figura 16 a).

Constata-se uma leve discrepância entre os valores médios de energia de ativação e os valores em baixos e altos percentuais de conversão. De maneira análoga, as energias de ativação foram obtidas com base em procedimentos isoconversionais não-lineares, seguindo modelo Vyazovkin (Figura 16 b).

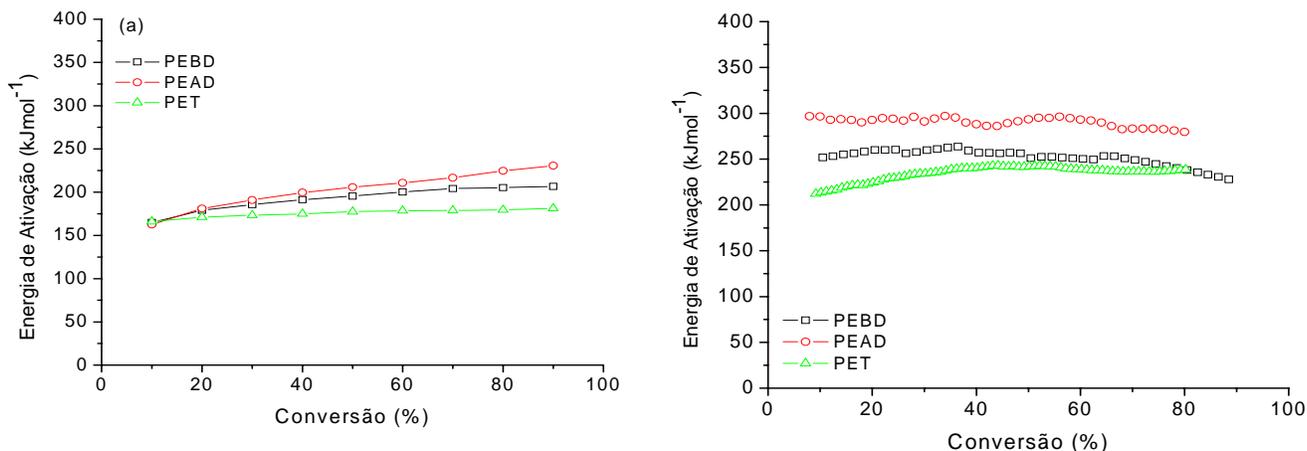


Figura 16 Energias de ativação em função da conversão pelos métodos (a) Flynn-Wall-Ozawa e (b) Vyazovkin para PEBD, PEAD e PET, em atmosfera dinâmica de N₂.

A Tabela 20 resume os resultados de energia de ativação, obtidos pelos métodos Flynn-Wall-Ozawa e Vyazovkin.

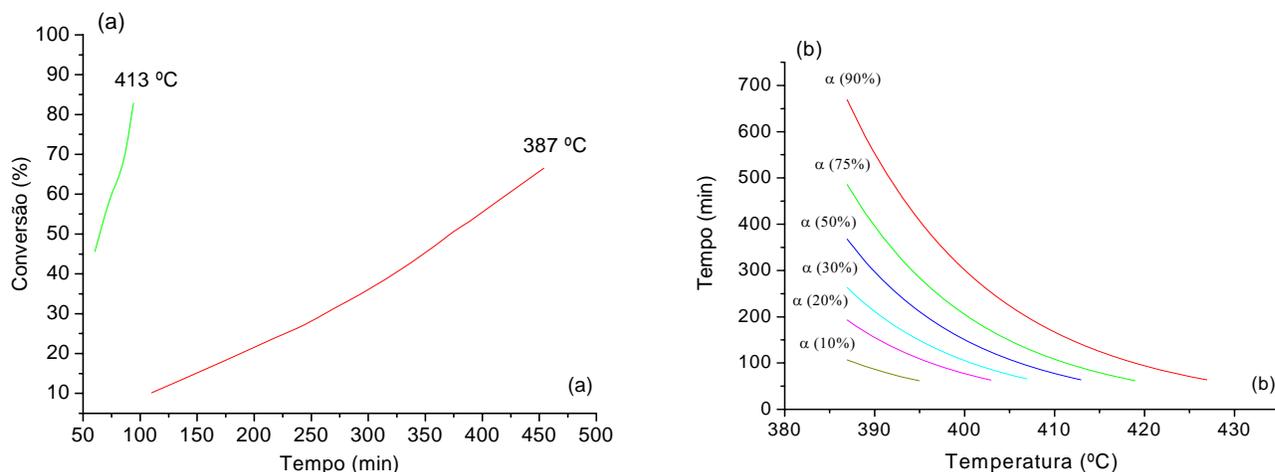
Tabela 20 Energia de ativação de decomposição térmica dos PEBD, PEAD e PET obtidas pelos métodos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VZK).

| Conversão (α) | FWO | | | VZK | | |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | PEBD | PEAD | PET | PEBD | PEAD | PET |
| | E _a (kJmol ⁻¹) |
| 10 | 164,95 | 162,49 | 165,91 | 251,71 | 296,53 | 213,54 |
| 20 | 179,10 | 181,15 | 171,10 | 259,98 | 292,61 | 224,42 |
| 30 | 185,67 | 190,79 | 173,27 | 259,72 | 290,98 | 234,22 |
| 40 | 191,28 | 199,58 | 174,94 | 257,06 | 288,13 | 240,41 |
| 50 | 195,39 | 205,59 | 177,52 | 251,13 | 293,37 | 241,87 |
| 60 | 200,29 | 210,83 | 178,63 | 250,21 | 293,05 | 238,72 |
| 70 | 204,00 | 216,62 | 178,88 | 248,97 | 283,29 | 236,60 |
| 80 | 205,35 | 224,62 | 179,39 | 238,06 | 279,6 | 238,65 |
| 90 | 206,71 | 230,48 | 181,30 | - | - | 273,91 |
| Média | 192,53 | 202,46 | 175,61 | 251,56 | 290,54 | 238,1 |
| Desvio padrão | 13,94 | 21,65 | 4,87 | 8,84 | 5,00 | 16,24 |

Similarmente aos modelos clássicos, os propostos por FWO e VZK mostraram a maior instabilidade térmica dos polietilenos de baixa densidade em relação ao de alta. Comparativamente, os valores médios de E_a , determinados pelos modelos clássicos ($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$), apresentaram valores de 11% (PEBD) e 6% (PEAD) maiores do que aqueles determinados pelo modelo FWO. Todavia, no caso do método VZK, observa-se um aumento de 6 e 18 % para as respectivas poliolefinas.

Os resultados de energia de ativação do PET obtidos pelo método Flynn-Wall-Ozawa, na faixa de conversão de 20 a 90%, estão de acordo com os dados reportados por Wu et al. (2002). Por outro lado, a energia de ativação média obtida pelo modelo VZK apresentou valor próximo aos determinados pelos clássicos.

A curva de conversão em função do tempo (Fig. 17 b) mostra que, na temperatura de 425°C , tem-se uma conversão de aproximadamente 90% do PEBD, quando o sistema é mantido em tais condições por 72 minutos. Entretanto, se aplicado a mesma temperatura sobre o PEAD, são necessários 463 minutos (Fig. 17 d), mostrando que a ausência de ramificações na cadeia eleva fortemente a estabilidade térmica deste polímero.



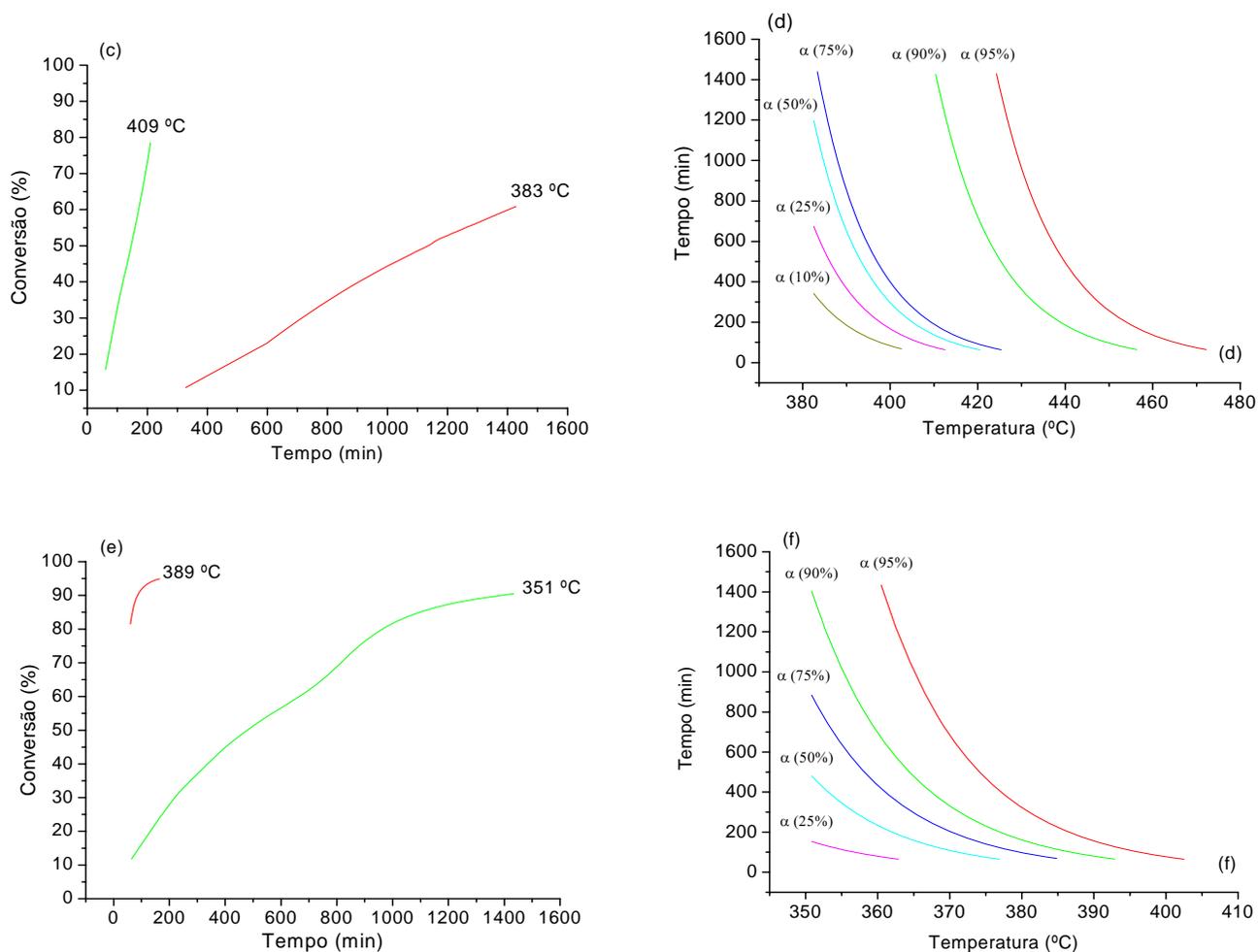


Figura 17 Curvas de conversão em função do tempo (a, c, e) e curvas de isoconversão (b, d, f) obtidas pelo método Vyazovkin para o PEBD, PEAD e PET, respectivamente.

Ressalta-se ainda que, a temperatura anteriormente mencionada (425 °C) é inferior às temperaturas de máxima velocidade de conversão obtidas pelas curvas termogravimétrica derivada (DTG) do PEBD e PEAD, 490 e 492 °C, respectivamente (Fig. 14 a - b). No caso do PET, ainda que a temperatura de pico da DTG seja de 453 °C, obtem-se uma conversão de 95% a apenas 401 °C durante período de 74 minutos (Fig. 15).

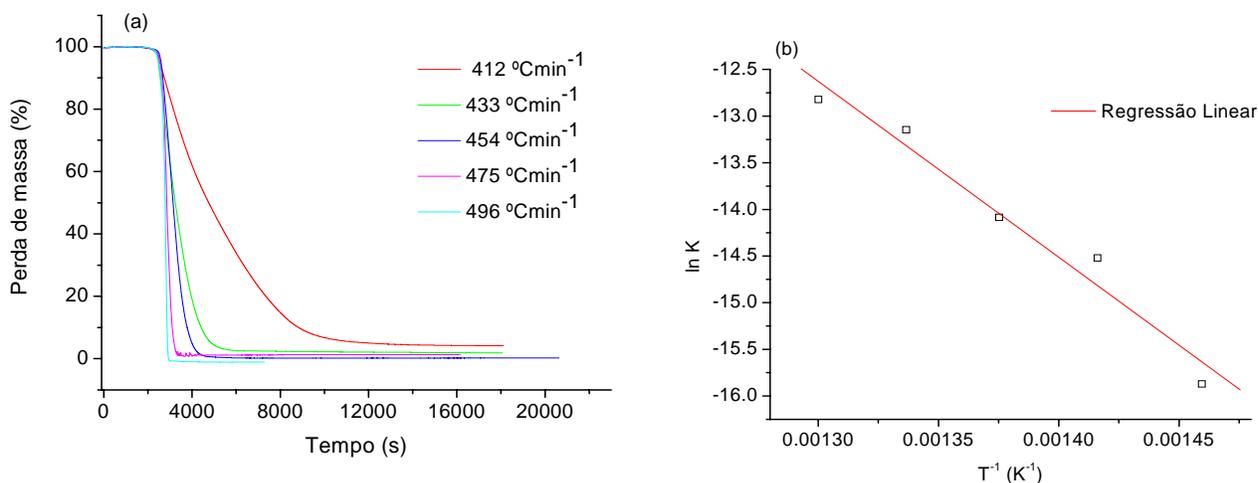
Não tendo sido encontradas grandes variações entre os parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos clássicos (CR, MD, HM e VK) e os com múltiplas taxas de aquecimento (FWO e VZK), nas próximas seções deste trabalho, serão adotados, como metodologia, apenas os modelos clássicos para a determinação de tais parâmetros, nos processos catalíticos.

4.3.2. Estudo Cinético Isotérmico

O intuito do estudo das reações envolvidas na degradação dos polímeros pelo método isotérmico é determinar quais mecanismos estão envolvidos em tal processo, bem como, os parâmetros cinéticos energia de ativação aparente (E_a), fator pré-exponencial aparente (A) e constante de velocidade (k), uma vez que, em alguns casos de reações de decomposição térmica de substâncias complexas, o método dinâmico apresenta baixo grau de confiabilidade (NUNES, 1996).

Tomando-se como referência as diferentes equações cinéticas mostradas na Tabela 4, foram tratados os dados experimentais obtidos por técnicas de regressão linear baseadas na equação $g(\alpha) = Kt + K_0$.

A estabilidade térmica dos polímeros como função da temperatura isoterma são ilustradas nas Figuras 18 (a, c, e), e seus respectivos gráficos de Arrhenius nas Figuras 18 (b, d, f), demonstrando um comportamento similar de degradação acima das temperaturas isotérmicas.



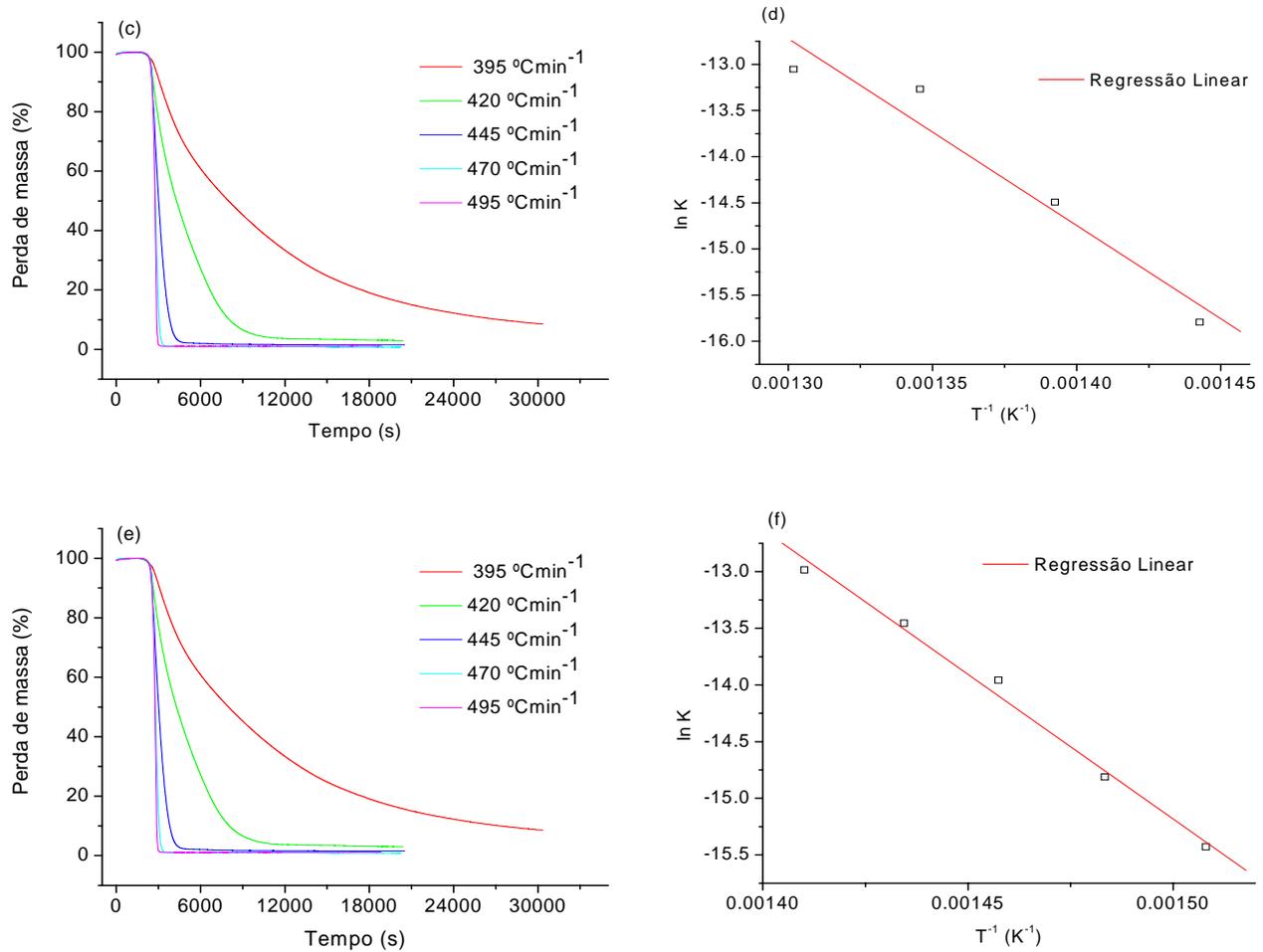


Figura 18 (a, c, e) Curvas isotérmicas e (b, d, f) curvas de $\ln K$ em função da temperatura para o PEBD, PEAD e PET, respectivamente.

As energias de ativação, calculados pelo método isotérmico (Tabela 21), são substancialmente inferiores aos valores médios deduzidos através dos modelos não-isotérmicos (Tabelas 17 a 19), na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Isto se deve às diferentes suposições matemáticas (aproximações) e princípios mecanísticos utilizados. LEVENSPIEL (1972) mostrou que, em processos isotérmicos, os valores de energia de ativação aparente são menores, devido à relação existente entre a energia de ativação difuncional e reacional.

Tabela 21 Parâmetros cinéticos isotérmicos.

| Polímero | E_a (kJmol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | r | Desvio Padrão |
|----------|------------------------------|----------------------|--------|---------------|
| PEBD | 156,75 | $1,4 \times 10^{-5}$ | 0,9818 | 0,2655 |
| PEAD | 168,41 | $8,1 \times 10^{-5}$ | 0,9711 | 0,3694 |
| PET | 212,49 | $1,1 \times 10^{24}$ | 0,9955 | 0,1091 |

Os mecanismos de decomposição térmica no estado sólido, que melhor ajustaram-se aos dados experimentais, estão listados nas Tabelas 22 a 24, sendo também mostrados os respectivos valores de constante de velocidade da reação (K) para cada temperatura isoterma.

Tabela 22 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PEBD.

| Temperatura Isotérmica (°C) | Mecanismo | K (s ⁻¹) | r |
|-----------------------------|-----------|-------------------------|--------|
| 412 | R3 | $1,0070 \times 10^{-7}$ | 0,9880 |
| 433 | R3 | $3,1462 \times 10^{-7}$ | 0,9906 |
| 454 | R3 | $4,7053 \times 10^{-7}$ | 0,9918 |
| 475 | R3 | $1,1900 \times 10^{-6}$ | 0,9917 |
| 495 | R3 | $6,2248 \times 10^{-5}$ | 0,9721 |

Tabela 23 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PEAD.

| Temperatura Isotérmica (°C) | Mecanismo | K (s ⁻¹) | r |
|-----------------------------|-----------|-------------------------|--------|
| 410 | - | - | - |
| 420 | R3 | $8,5363 \times 10^{-8}$ | 0,9854 |
| 445 | R3 | $1,8011 \times 10^{-7}$ | 0,6160 |
| 470 | R3 | $6,2587 \times 10^{-7}$ | 0,9830 |
| 495 | R3 | $7,9102 \times 10^{-7}$ | 0,9061 |

Tabela 24 Mecanismo e constante de velocidade da reação (K) para o PET.

| Temperatura Isotérmica (°C) | Mecanismo | K (s ⁻¹) | r |
|-----------------------------|-----------|-------------------------|--------|
| 390 | F1 | $2,2448 \times 10^{-7}$ | 0,9377 |
| 401 | F1 | $3,9781 \times 10^{-7}$ | 0,9820 |
| 413 | F1 | $6,3471 \times 10^{-7}$ | 0,9680 |
| 424 | F1 | $1,0624 \times 10^{-6}$ | 0,9677 |
| 436 | F1 | $1,2081 \times 10^{-6}$ | 0,9533 |

Com base nos resultados isotérmicos, observa-se que o mecanismo de degradação dos polietilenos assume características de reações controladas pela fase limitrofe com contração de volume (R3) ao invés de contração de área (R2), como mostrado pelos

modelos não-isotérmicos, decorrente da influência do fator tempo sobre dadas reações limitantes, no mecanismo reacional.

Os resultados da Tabela 21 corroboram com aqueles anteriormente obtidos pelo método não-isotérmico, em que a degradação térmica ocorre via reações de nucleação randômica, com um único núcleo por partícula (mecanismo F1), mostrando congruência com o perfil de primeira ordem da curva TG (Fig. 15).

Conclusivamente, os resultados de estabilidade térmica e estudo cinético sugerem a aplicabilidade tanto do método isotérmico quanto não-isotérmico para os polímeros avaliados, ainda que, em ambos os casos, sejam necessárias a análise minuciosa das condições experimentais (massa da amostra, gás de purga, razão de aquecimento etc) e dos parâmetros cinéticos obtidos. Entretanto, do ponto de vista prático, o método não-isotérmico apresenta a vantagem de fornecer o triplete cinético de forma mais rápida e simplificada em comparação ao método isotérmico.

4.3.3. Determinação do Mecanismo de Reação

As equações $F(x)$ foram testadas utilizando os diversos mecanismos estabelecidos para a decomposição térmica de sólidos (Tabela 4), via método não-isotérmico desenvolvido por Coats-Redfern (COAST et al., 1964).

De acordo com a equação 7, as energias de ativação para cada função $F(\alpha)$ (Tabela 4) foram calculadas pelas curvas $\ln(F(\alpha)/T^2)$ em função de $1000/T$. As Tabelas 25 e 26 mostram as energias de ativação, nos diferentes mecanismos, nas diferentes razões de aquecimento (5, 10 e 20 °Cmin⁻¹), em atmosfera de nitrogênio, para os polietilenos de baixa e alta densidades.

Tabela 25 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PEBD, obtido pelo método Coats-Redfern.

| Mecanismo | 5 °C min ⁻¹ | | 10 °C min ⁻¹ | | 20 °C min ⁻¹ | |
|-----------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| | E_a (kJ mol ⁻¹) | r | E_a (kJ mol ⁻¹) | r | E_a (kJ mol ⁻¹) | r |
| A2 | 119,47 | 0,9985 | 115,47 | 0,9982 | 136,07 | 0,9988 |
| A3 | 77,59 | 0,9985 | 74,92 | 0,9982 | 88,60 | 0,9989 |
| A4 | 56,68 | 0,9985 | 54,65 | 0,9982 | 64,86 | 0,9989 |
| D1 | 370,80 | 0,9960 | 358,98 | 0,9965 | 417,87 | 0,9942 |
| D2 | 406,60 | 0,9994 | 393,36 | 0,9956 | 458,89 | 0,9998 |
| D3 | 449,68 | 0,9998 | 435,52 | 0,9997 | 509,40 | 0,9998 |
| D4 | 420,58 | 0,9999 | 407,27 | 0,9995 | 475,51 | 0,9996 |
| F1 | 244,92 | 0,9985 | 237,13 | 0,9982 | 278,47 | 0,9988 |
| F2 | 139,68 | 0,9063 | 135,48 | 0,9039 | 163,76 | 0,9076 |
| F3 | 285,42 | 0,9062 | 277,14 | 0,9038 | 333,56 | 0,9017 |
| P2 | 119,43 | 0,9920 | 115,47 | 0,9929 | 136,07 | 0,9884 |
| P3 | 56,74 | 0,9920 | 54,68 | 0,9928 | 64,35 | 0,9883 |
| R1 | 182,37 | 0,9921 | 176,40 | 0,9929 | 205,76 | 0,9885 |
| R2 | 126,09 | 0,9998 | 212,65 | 0,9994 | 235,19 | 0,9995 |
| R3 | 221,80 | 0,9996 | 214,47 | 0,9994 | 251,23 | 0,9997 |

Tabela 26 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PEAD, obtido pelo método Coats-Redfern.

| Mecanismo | 5 °C min ⁻¹ | | 10 °C min ⁻¹ | | 20 °C min ⁻¹ | |
|-----------|--|--------|--|--------|--|--------|
| | E _a (kJ mol ⁻¹) | r | E _a (kJ mol ⁻¹) | r | E _a (kJ mol ⁻¹) | r |
| A2 | 115,67 | 0,9965 | 126,84 | 0,9982 | 143,61 | 0,9967 |
| A3 | 75,08 | 0,9965 | 82,48 | 0,9982 | 93,62 | 0,9967 |
| A4 | 54,79 | 0,9965 | 60,3 | 0,9982 | 68,63 | 0,9967 |
| D1 | 361,55 | 0,9982 | 391,82 | 0,9962 | 445,68 | 0,9981 |
| D2 | 395,47 | 0,9997 | 429,77 | 0,9995 | 487,64 | 0,9998 |
| D3 | 436,90 | 0,9987 | 476,35 | 0,9996 | 538,93 | 0,9988 |
| D4 | 409,15 | 0,9996 | 445,14 | 0,9999 | 504,67 | 0,9997 |
| F1 | 237,44 | 0,9965 | 259,89 | 0,9982 | 293,58 | 0,9967 |
| F2 | 132,77 | 0,8941 | 150,38 | 0,9051 | 165,66 | 0,8964 |
| F3 | 271,63 | 0,8940 | 306,98 | 0,9050 | 337,68 | 0,8963 |
| P2 | 115,67 | 0,9964 | 126,84 | 0,9924 | 143,61 | 0,9963 |
| P3 | 55,17 | 0,9964 | 60,12 | 0,9924 | 68,98 | 0,9963 |
| R1 | 177,72 | 0,9964 | 192,80 | 0,9924 | 219,66 | 0,9963 |
| R2 | 202,36 | 0,9990 | 208,27 | 0,9909 | 247,44 | 0,9996 |
| R3 | 215,40 | 0,9974 | 235,07 | 0,9993 | 266,28 | 0,9978 |

A comparação dos resultados experimentais com os valores obtidos pelo método Coats-Redfern indica que o mecanismo que melhor descreve a decomposição térmica no estado sólido, para ambos os polietilenos, corresponde ao mecanismo R2 (reação controlada pela fase limítrofe com contração de área), nas diferentes razões de aquecimento (Fig. 19 a e b), indicando ordem de reação (1/2). Logo, a velocidade de decomposição destes polímeros é governada pelos processos instantâneos de nucleação bidimensional e difusão dos reagentes através dos produtos.

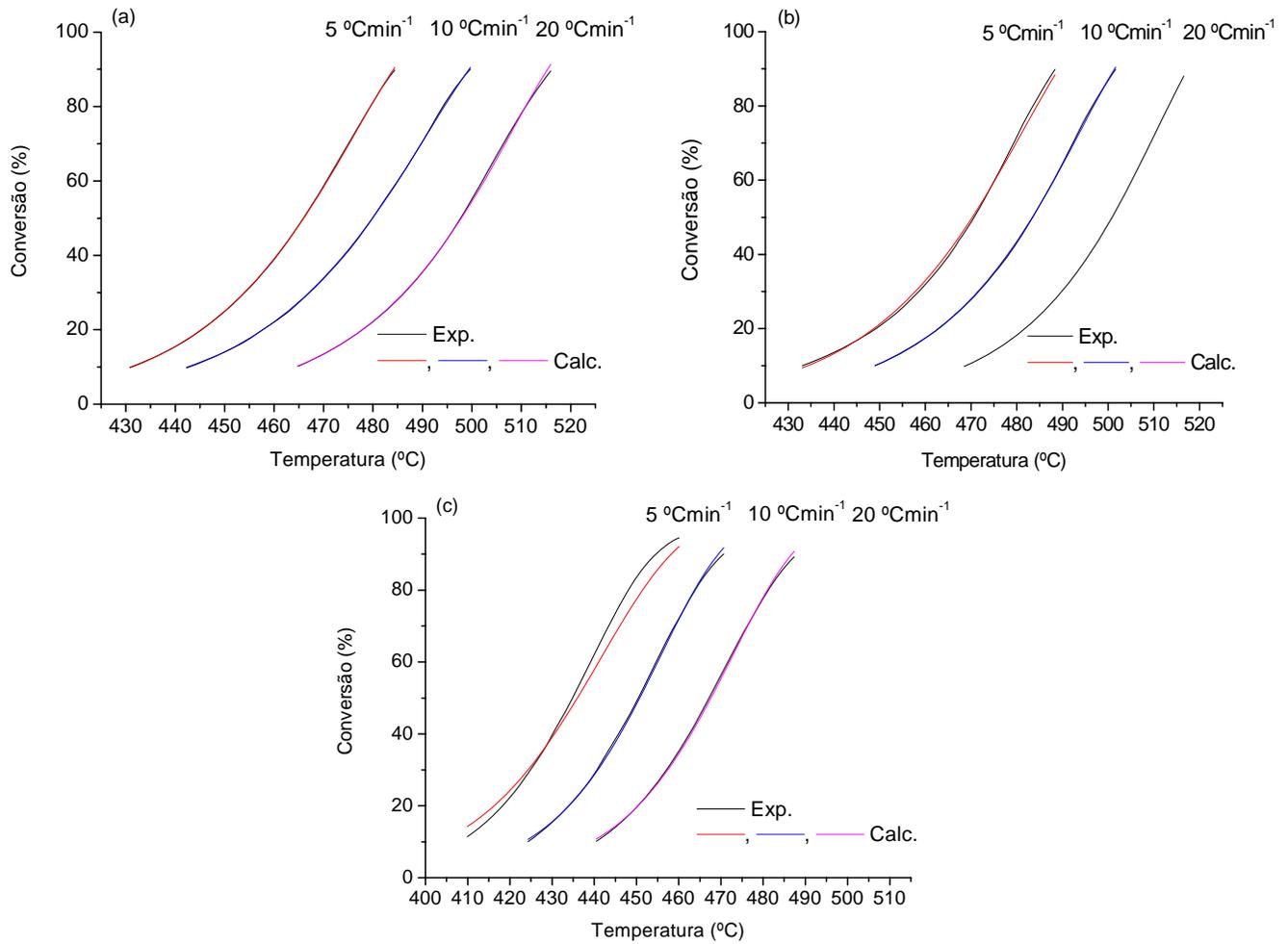


Figura 19 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para (a) PEBD (b) PEAD e (c) PET em diferentes razões de aquecimento para o mecanismo

A Tabela 27 mostra os resultados de energia de ativação para o PET sendo observada uma forte variação dos resultados com os vários modelos cinéticos.

Tabela 27 Energia de ativação e mecanismo de decomposição térmica do PET, obtido pelo método Coats-Redfern.

| Mecanismo | 5 °C min ⁻¹ | | 10 °C min ⁻¹ | | 20 °C min ⁻¹ | |
|-----------|--|--------|--|--------|--|--------|
| | E _a (kJ mol ⁻¹) | r | E _a (kJ mol ⁻¹) | r | E _a (kJ mol ⁻¹) | r |
| A2 | 110,72 | 0,9966 | 137,93 | 0,9997 | 140,09 | 0,9597 |
| A3 | 71,82 | 0,9966 | 89,95 | 0,9997 | 91,35 | 0,9996 |
| A4 | 52,37 | 0,9965 | 65,97 | 0,9996 | 66,98 | 0,9997 |
| D1 | 232,53 | 0,8805 | 409,63 | 0,9795 | 418,08 | 0,9806 |
| D2 | 277,86 | 0,9634 | 454,04 | 0,9921 | 462,85 | 0,9923 |
| D3 | 357,40 | 0,9858 | 509,80 | 0,9978 | 518,78 | 0,9979 |
| D4 | 302,35 | 0,9754 | 472,40 | 0,9950 | 481,27 | 0,9952 |
| F1 | 227,43 | 0,9966 | 281,85 | 0,9997 | 286,31 | 0,9997 |
| F2 | 356,61 | 0,8482 | 183,86 | 0,9321 | 183,74 | 0,9328 |
| F3 | 719,20 | 0,8484 | 373,72 | 0,9321 | 373,60 | 0,9328 |
| P2 | 110,72 | 0,7745 | 137,93 | 0,9592 | 140,09 | 0,9614 |
| P3 | 33,77 | 0,7738 | 63,28 | 0,9590 | 64,57 | 0,9613 |
| R1 | 113,28 | 0,7750 | 201,82 | 0,9592 | 205,98 | 0,9615 |
| R2 | 155,80 | 0,9531 | 238,19 | 0,9919 | 242,57 | 0,9921 |
| R3 | 175,70 | 0,9718 | 251,90 | 0,9956 | 256,33 | 0,9957 |

A comparação dos dados termogravimétricos experimentais e o modelo mecanístico F1, para PET, demonstraram que a quebra da cadeia polimérica ocorre em pontos distintos, levando assim à formação de núcleos reativos em posições randômicas dentro da partícula do polímero, sendo seguido pela difusão da fase reativa sobre todo sólido (Fig. 19 c).

4.4. Degradação Catalítica

Com intuito de avaliar com máxima precisão a degradação térmica dos polímeros frente aos diversos catalisadores, foi substituída a atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), pela de hélio (He), uma vez que, fragmentos poderiam ser ocultos pelo gás de purga. Todavia, todas as condições experimentais anteriormente utilizadas foram mantidas neste estudo. Portanto, a comparação entre os perfis termodinâmicos térmicos e catalíticos baseou-se nos valores puros e de misturas 1:1 (m/m) catalisador/polímero.

Nas Figuras 20 e 21 são ilustrados os perfis de decomposição térmica e catalítica das duas poliolefinas, na faixa de temperatura de decomposição.

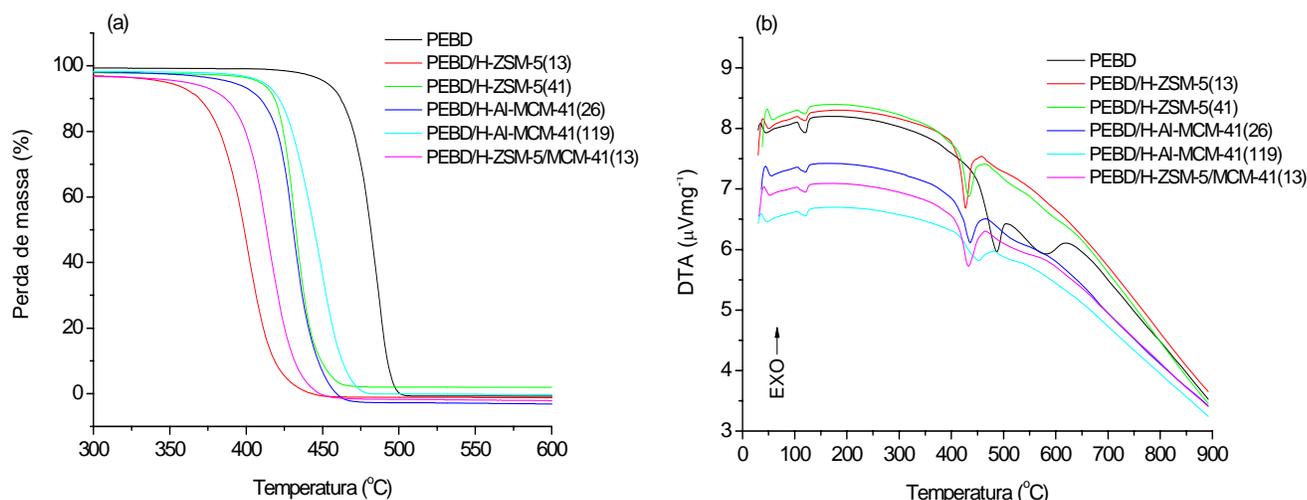


Figura 20 Curvas (a) TG e (b) DTA para PEBD e misturas PEBD/catalisadores.

As curvas termogravimétricas para a conversão térmica e catalítica do PEBD (Fig. 20 a) exibem apenas uma etapa de decomposição, em que todo o polímero é convertido. Nos sistemas polímero/catalisador é observado que as temperaturas iniciais de decomposição são deslocadas em direção a valores menores daqueles obtidos no craqueamento polimérico, passando de 397 °C para 312 [H-ZSM-5(13)], 350 [H-ZSM-5(41)], 366 [H-Al-MCM-41(26)], 376 [H-Al-MCM-41(119)] e 353 °C [H-ZSM-5/MCM-41(13)]. Tal modificação na temperatura de ativação também é observada nas curvas termogravimétricas derivadas, na qual, a temperatura de máxima conversão do polímero

puro reduz de 488 °C para 401, 419, 430, 448 e 413 °C, para a sequência de catalisadores acima mencionada.

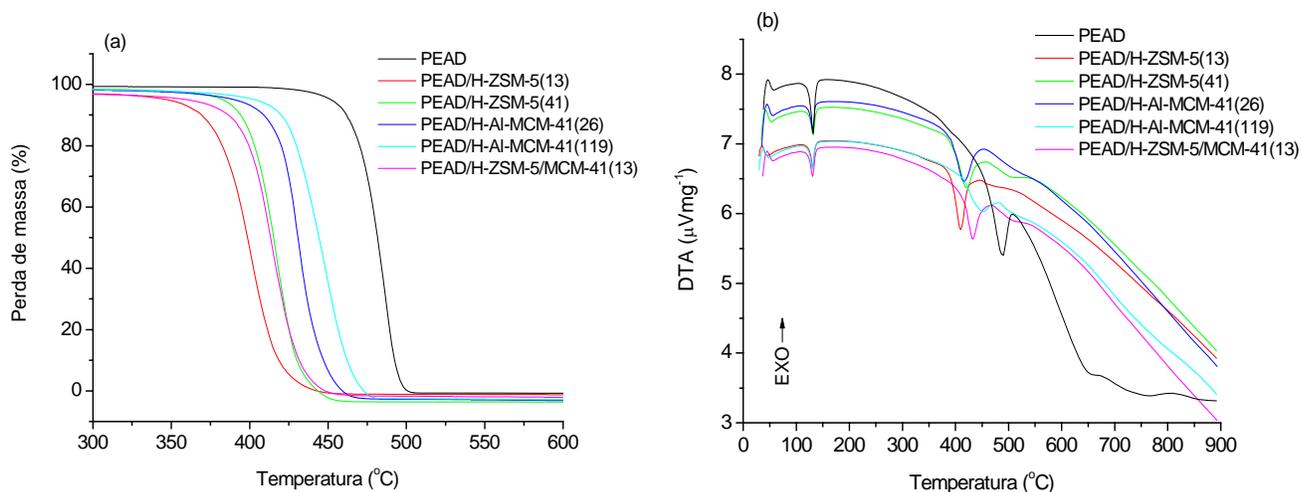


Figura 21 Curvas (a) TG e (b) DTA para PEAD e PEAD/catalisadores.

De maneira análoga, apenas um evento de decomposição foi observado nos processos térmicos e catalíticos de conversão do PEAD (Fig. 21). A temperatura inicial de degradação foi reduzida de 414 °C para 413, 355, 363, 381 e 359 °C, com os catalisadores H-ZSM-5(13), H-ZSM-5(41), H-Al-MCM-41(26), H-Al-MCM-41(119) e H-ZSM-5/MCM-41(13), respectivamente. Por sua vez, as temperaturas de máxima conversão são deslocadas de 488 °C para 399, 402, 420, 430, 449, 414 °C, nos catalisadores anteriormente mencionados. As curvas DTA do PEBD e PEAD (Fig. 18 e 19 b), mostram a presença de apenas um evento endotérmico, referente a cisão da cadeia polimérica, na faixa de temperatura de conversão (T).

As curvas TG (Fig. 20 e 21) demonstram que comportamento de conversão dos polietilenos com o material híbrido varia entre os comportamentos térmicos dos processos catalisados pelas estruturas micro e mesoporosas. Tal resultado indica que as propriedades catalíticas do compósito estão estreitamente relacionadas com a distribuição bimodal dos poros e acidez superficial.

Considerando os resultados de estabilidade térmica para as poliolefinas, pode-se assumir a seguinte seqüência de atividade catalítica:

PEBD: H-ZSM-5(13) > H-ZSM-5(41) > H-ZSM-5/MCM-41(13) > H-Al-MCM-41(119) > Al-MCM-41(26)

PEAD: H-ZSM-5(13) > H-ZSM-5/MCM-41(13) > H-ZSM-5(41) > H-Al-MCM-41(119) > H-Al-MCM-41(26)

Na Figura 22 é ilustrado o perfil termogravimétrico do PET puro e sob a ação dos catalisadores zeolíticos, para o primeiro evento de decomposição, não sendo observadas reduções consideráveis nas temperaturas de degradação, indicando uma baixa atividade catalítica (fator energético). Na faixa de decomposição, a curva DTA (Fig. 22 b) indica a existência de múltiplos picos endotérmicos, sugerindo que a etapa de cisão da cadeia do poliéster ocorre com reações paralelas.

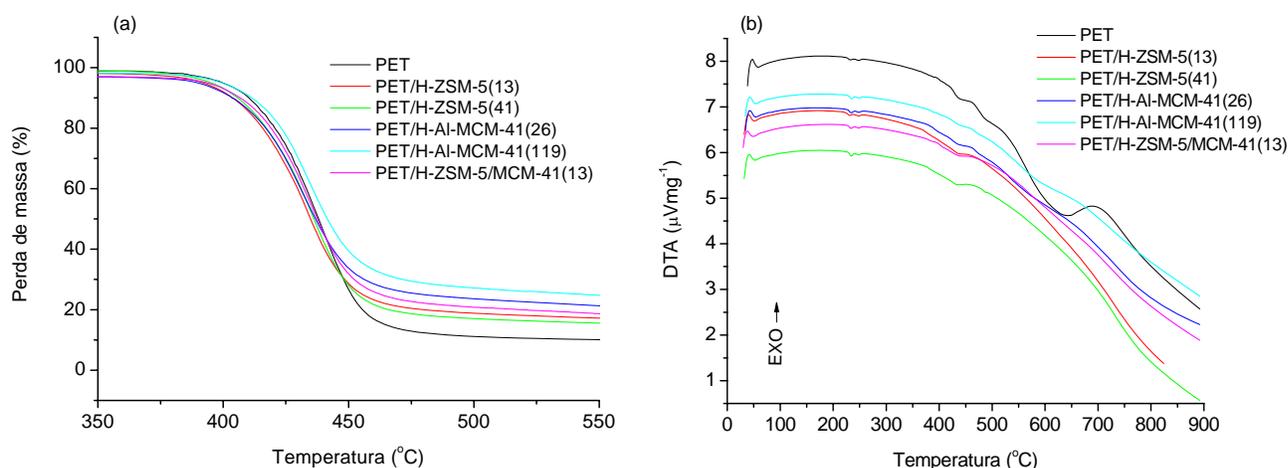


Figura 22 Curvas (a) TG e (b) DTA para PET e PET/catalisadores.

A temperatura inicial de degradação térmica do PET (359 °C) foi reduzida para 352, 354 e 356 °C, nos processos catalisados pela H-ZSM-5(13), H-ZSM-5(41) e Al-MCM-41(26), respectivamente. Quando utilizados os sólidos Al-MCM-41(119) e H-ZSM-5/MCM-41(13), tal temperatura reacional não foi modificada, sugerindo baixo caráter catalítico (fator termodinâmico). Tais resultados indicam uma baixa interação entre os sítios ácidos dos catalisadores e a cadeia polimérica do PET, não sendo atingido assim, um menor nível energético alusivo à formação dos intermediários reativos.

4.4.3. Parâmetros Cinéticos da Decomposição Térmica e Catalítica dos Polímeros

Nas Tabelas 28 a 29 são sumarizados os tripletes cinéticos de decomposição térmica e catalítica das poliolefinas e políéster, calculados pelos dos modelos clássicos de Coats-Redfern(CR), Madhusudanan (MD), Van Krevelen (VK) e Horowitz-Metzger (HM), na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de He. De forma análoga à seção 4.3.1., todos os modelos cinéticos foram testados para reacões de primeira ordem (F1) controladas pela nucleação, uma vez que a decomposição térmica de sólidos é sempre precedida pela formação dos núcleos ativos na superfície dos mesmos.

Tabela 28 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PEBD.

| Modelo Cinético | Amostra | n | E _a (kJmol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | r |
|-----------------|-------------------------|------|---------------------------------------|-------------------------|--------|
| CR | PEBD | 0,58 | 375,10 | 9,2 x 10 ²³ | 0,9999 |
| | PEBD/H-ZSM-5(13) | 1,27 | - | - | 0,9991 |
| | PEBD/H-ZSM-5(41) | 2,46 | - | - | 0,9970 |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(26) | 1,87 | - | - | - |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(119) | 1,45 | 377,82 | 3,6 x 10 ²⁵ | 0,9998 |
| | PEBD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,64 | 500,71 | 2,1 x 10 ³⁵ | 0,9999 |
| MD | PEBD | 0,73 | 391,69 | 1,5 x 10 ²⁵ | 0,9988 |
| | PEBD/H-ZSM-5(13) | 1,54 | - | - | 0,9992 |
| | PEBD/H-ZSM-5(41) | 2,49 | - | - | 0,9960 |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(26) | 2,13 | - | - | - |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(119) | 1,38 | 370,19 | 9,9 x 10 ²⁴ | 0,9994 |
| | PEBD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,64 | 500,71 | 2,1 x 10 ³⁵ | 0,9999 |
| HM | PEBD | 0,65 | 403,40 | 1,04 x 10 ²⁶ | 0,9998 |
| | PEBD/H-ZSM-5(13) | 1,57 | - | - | 0,9981 |
| | PEBD/H-ZSM-5(41) | 2,49 | - | - | 0,9997 |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(26) | 2,05 | - | - | - |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(119) | 1,48 | 399,93 | 1,3 x 10 ²⁷ | 0,9996 |
| | PEBD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,70 | 522,90 | 1,2 x 10 ²⁶ | 0,9996 |
| VK | PEBD | 0,65 | 387,53 | 3,97 x 10 ³⁰ | 0,9943 |
| | PEBD/H-ZSM-5(13) | 1,72 | - | - | 0,9746 |
| | PEBD/H-ZSM-5(41) | 2,44 | - | - | 0,9557 |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(26) | 2,12 | - | - | - |
| | PEBD/H-Al-MCM-41(119) | 1,43 | 412,86 | 7,0 x 10 ³³ | 0,9643 |
| | PEBD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,75 | - | - | 0,9714 |

Tabela 29 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PEAD.

| Modelo Cinético | Amostra | n | E_a (kJmol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | r |
|-----------------|-------------------------|------|------------------------------|----------------------|--------|
| CR | PEAD | 0,49 | 415,77 | $5,3 \times 10^{26}$ | 0,9995 |
| | PEAD/H-ZSM-5(13) | 1,43 | 300,89 | $2,4 \times 10^{21}$ | 0,9994 |
| | PEAD/H-ZSM-5(41) | 1,38 | 389,14 | $3,8 \times 10^{27}$ | 0,9991 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(26) | 1,79 | 502,30 | $3,0 \times 10^{35}$ | 0,9994 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(119) | 1,79 | 416,32 | $2,8 \times 10^{28}$ | 0,9999 |
| | PEAD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,57 | 372,18 | $2,5 \times 10^{26}$ | 0,9990 |
| MD | PEAD | 0,30 | 393,63 | $1,4 \times 10^{25}$ | 0,9985 |
| | PEAD/H-ZSM-5(13) | 1,42 | 299,85 | $2,1 \times 10^{21}$ | 0,9992 |
| | PEAD/H-ZSM-5(41) | 1,46 | 400,09 | $2,9 \times 10^{28}$ | 0,9990 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(26) | 1,89 | 521,04 | $8,4 \times 10^{36}$ | 0,9996 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(119) | 1,59 | 391,32 | $3,8 \times 10^{26}$ | 0,9998 |
| | PEAD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,49 | 352,43 | $7,1 \times 10^{24}$ | 0,9986 |
| HM | PEAD | 0,53 | 443,34 | $5,2 \times 10^{28}$ | 0,9994 |
| | PEAD/H-ZSM-5(13) | 1,46 | 317,56 | $5,8 \times 10^{22}$ | 0,9996 |
| | PEAD/H-ZSM-5(41) | 1,57 | 430,95 | $7,2 \times 10^{30}$ | 0,9997 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(26) | 1,97 | - | - | - |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(119) | 1,70 | 422,24 | $6,5 \times 10^{28}$ | 0,9997 |
| | PEAD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,62 | 392,75 | $1,1 \times 10^{28}$ | 0,9996 |
| VK | PEAD | 0,44 | 417,17 | $3,7 \times 10^{32}$ | 0,9960 |
| | PEAD/H-ZSM-5(13) | 1,49 | 302,01 | $1,4 \times 10^{27}$ | 0,9815 |
| | PEAD/H-ZSM-5(41) | 1,5 | 411,39 | $9,8 \times 10^{34}$ | 0,9997 |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(26) | 1,93 | - | - | - |
| | PEAD/H-Al-MCM-41(119) | 1,70 | 422,24 | $6,5 \times 10^{28}$ | 0,9997 |
| | PEAD/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,55 | 336,05 | $1,8 \times 10^{29}$ | 0,9448 |

Os valores de energia de ativação para E_a do PEAD obtidos pelos métodos MD, HM e VK (Tabela 27) apresentam uma pequena discrpância entre eles, decorrentes das modelagens e aproximações matemáticas aplicadas. Como regra, os parâmetros cinéticos obtidos neste seção são estreitamente maiores do que aqueles anteriormente reportados na literatura (Sinfrônio et al. 2005), em consequência da maior condutividade térmica do hélio (gás de purga), comparado ao nitrogênio. Os modelos integrais propostos por Madhusudanan e Coasts-Redfern melhor predizeram os parâmetros cinéticos, na maioria dos casos.

Os quatro modelos cinéticos clássicos, quando aplicados à conversão catalítica do PEBD, não foram capazes de prever o tripélite cinético, uma vez que as aproximações utilizadas para solucionar a *integral de conversão* não são apropriadas para reação próximas a segunda ordem.

A redução das energias de ativações nos processos catalisados é favorecida pela ocorrência de reações de transferência de hidrogênio no complexo intermediário polímero/catalisador formado.

As energias de ativação obtidas nos processos de conversão catalítica das poliolefinas apresentaram valores superiores daquelas obtidas nos processos puramente térmicos, não estando assim em concordância com o perfil das curvas TG (Fig. 20 e 21). Tal resultado sugere que as reações de decomposição catalíticas, nestes sistemas, não são apenas controladas pela formação dos núcleos reativos, indicando assim a necessidade da aplicação dos demais valores teóricos de $F(x)$, para a avaliação da E_a .

Tabela 30 Parâmetros cinéticos da conversão térmica e catalítica do PET.

| Modelo Cinético | Amostra | n | E_a (kJmol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | r |
|-----------------|------------------------|------|------------------------------|----------------------|--------|
| CR | PET | 1,40 | 310,00 | $7,0 \times 10^{20}$ | 0,9999 |
| | PET/H-ZSM-5(13) | 1,85 | 311,88 | $2,0 \times 10^{21}$ | 0,9999 |
| | PET/H-ZSM-5(41) | 1,57 | 294,31 | $8,1 \times 10^{19}$ | 0,9998 |
| | PET/H-Al-MCM-41(26) | 1,46 | 300,00 | $1,6 \times 10^{20}$ | 0,9998 |
| | PET/H-Al-MCM-41(119) | 1,71 | 341,60 | $2,0 \times 10^{23}$ | 0,9999 |
| | PET/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,41 | 312,70 | $1,4 \times 10^{21}$ | 0,9995 |
| MD | PET | 1,22 | 290,54 | $2,2 \times 10^{19}$ | 0,9996 |
| | PET/H-ZSM-5(13) | 1,63 | 288,51 | $3,2 \times 10^{19}$ | 0,9998 |
| | PET/H-ZSM-5(41) | 1,80 | 319,44 | $7,7 \times 10^{21}$ | 0,9999 |
| | PET/H-Al-MCM-41(26) | 1,29 | 282,80 | $7,9 \times 10^{18}$ | 0,9998 |
| | PET/H-Al-MCM-41(119) | 1,67 | 336,89 | $9,1 \times 10^{22}$ | 0,9984 |
| | PET/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,39 | 311,75 | $1,2 \times 10^{23}$ | 0,9994 |
| HM | PET | 1,28 | 314,25 | $1,3 \times 10^{21}$ | 0,9998 |
| | PET/H-ZSM-5(13) | 1,84 | 324,25 | $1,6 \times 10^{22}$ | 0,9996 |
| | PET/H-ZSM-5(41) | 1,86 | 339,69 | $2,4 \times 10^{23}$ | 0,9997 |
| | PET/H-Al-MCM-41(26) | 1,51 | 319,87 | $5,8 \times 10^{21}$ | 0,9997 |
| | PET/H-Al-MCM-41(119) | 1,83 | 369,06 | $2,4 \times 10^{25}$ | 0,9994 |
| | PET/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,28 | 297,23 | $9,6 \times 10^{19}$ | 0,9998 |
| VK | PET | 1,27 | 323,84 | $3,6 \times 10^{27}$ | 0,9686 |
| | PET/H-ZSM-5(13) | 1,86 | 323,52 | $7,6 \times 10^{27}$ | 0,9943 |
| | PET/H-ZSM-5(41) | 1,77 | 317,20 | $2,4 \times 10^{27}$ | 0,9915 |
| | PET/H-Al-MCM-41(26) | 1,47 | 207,29 | $2,2 \times 10^{24}$ | 0,9525 |
| | PET/H-Al-MCM-41(119) | 1,85 | 374,49 | $3,1 \times 10^{31}$ | 0,9878 |
| | PET/H-ZSM-5/MCM-41(13) | 1,63 | 346,69 | $2,7 \times 10^{29}$ | 0,9980 |

A ampla variação nos valores de fator pré-exponencial é consequência do efeito de compensação ($\ln A = aE_a + b$) alusivos à variações composicionais dos produtos, em função do grau de conversão do sistema (GAO et al., 2003).

4.4.4. Mecanismo de Decomposição Térmica e Catalítica dos Polímeros

Empregando-se o mesmo procedimento adotado na seção 4.3.3., foram determinadas as energias de ativação dos processos de conversão catalíticas das poliolefinas e poliéster, em atmosfera de hélio e sob condições não-isotérmicas (Tabelas 31 - 33).

Tabela 31 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PEBD.

| Mecanismo | PEBD | | PEBD/H-ZSM-5(13) | | PEBD/H-ZSM-5(41) | | PEBD/H-Al-MCM-41(26) | | PEBD/H-Al-MCM-41(119) | | PEBD/H-ZSM-/MCM-41(13) | |
|-----------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| | E_a (kJmol ⁻¹) | r |
| A2 | 201,65 | 0,9994 | 270,84 | 0,9980 | 258,76 | 0,9943 | 233,87 | 0,9985 | 177,21 | 0,9986 | 226,84 | 0,9976 |
| A3 | 132,38 | 0,9994 | 178,63 | 0,9980 | 170,55 | 0,9943 | 153,96 | 0,9985 | 116,18 | 0,9986 | 149,28 | 0,9976 |
| A4 | 97,74 | 0,9994 | 132,53 | 0,9980 | 126,45 | 0,9943 | 114,01 | 0,9985 | 85,66 | 0,9986 | 110,50 | 0,9976 |
| D1 | 696,65 | 0,9998 | 815,75 | 0,9750 | 768,59 | 0,9620 | 751,77 | 0,9865 | 611,66 | 0,9943 | 729,35 | 0,9843 |
| D2 | 736,50 | 1,0000 | 896,47 | 0,9885 | 848,97 | 0,9793 | 811,62 | 0,9921 | 647,29 | 0,9958 | 787,57 | 0,9902 |
| D3 | 780,25 | 0,9998 | 995,42 | 0,9953 | 947,63 | 0,9893 | 880,85 | 0,9965 | 686,40 | 0,9977 | 854,80 | 0,9952 |
| D4 | 751,05 | 1,0000 | 929,14 | 0,9920 | 881,55 | 0,9842 | 834,58 | 0,9943 | 660,30 | 0,9966 | 809,87 | 0,9927 |
| F1 | 409,48 | 0,9994 | 547,47 | 0,9980 | 523,38 | 0,9943 | 473,59 | 0,9985 | 360,31 | 0,9986 | 459,51 | 0,9976 |
| F2 | 131,58 | 0,9574 | 326,07 | 0,9284 | 324,99 | 0,9634 | 218,47 | 0,9563 | 117,19 | 0,9803 | 211,76 | 0,9642 |
| F3 | 269,33 | 0,9574 | 657,92 | 0,9283 | 655,84 | 0,9634 | 442,79 | 0,9563 | 240,27 | 0,9802 | 429,35 | 0,9642 |
| P2 | 201,65 | 0,9996 | 270,84 | 0,9506 | 258,76 | 0,9255 | 233,87 | 0,9732 | 177,21 | 0,9887 | 226,84 | 0,9689 |
| P3 | 110,97 | 0,9996 | 131,14 | 0,9506 | 123,21 | 0,9254 | 120,42 | 0,9732 | 97,03 | 0,9887 | 116,70 | 0,9689 |
| R1 | 345,24 | 0,9996 | 404,98 | 0,9506 | 381,36 | 0,9255 | 372,96 | 0,9732 | 302,88 | 0,9887 | 361,76 | 0,9689 |
| R2 | 376,21 | 0,9999 | 470,46 | 0,9860 | 446,61 | 0,9717 | 420,42 | 0,9899 | 330,57 | 0,9940 | 407,89 | 0,9869 |
| R3 | 387,04 | 0,9997 | 494,82 | 0,9907 | 470,89 | 0,9788 | 437,50 | 0,9930 | 340,26 | 0,9953 | 424,48 | 0,9904 |

Tabela 32 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PEAD.

| Mecanismo | PEAD | | PEAD/H-ZSM-5(13) | | PEAD/H-ZSM-5(41) | | PEAD/H-Al-MCM-41(26) | | PEAD/ H-Al-MCM-41(119) | | PEAD /H-ZSM-/MCM-41(13) | |
|-----------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| | E_a (kJmol ⁻¹) | r |
| A2 | 230,52 | 0,9993 | 134,82 | 0,9999 | 184,20 | 0,9999 | 230,52 | 0,9993 | 217,14 | 0,9992 | 166,25 | 0,9997 |
| A3 | 151,61 | 0,9993 | 88,05 | 0,9999 | 120,91 | 0,9999 | 151,61 | 0,9993 | 142,83 | 0,9992 | 108,96 | 0,9997 |
| A4 | 112,16 | 0,9993 | 64,67 | 0,9999 | 89,27 | 0,9999 | 112,16 | 0,9993 | 105,67 | 0,9992 | 80,31 | 0,9997 |
| D1 | 773,48 | 0,9993 | 482,19 | 0,9997 | 623,15 | 0,9964 | 773,48 | 0,9993 | 720,71 | 0,9948 | 580,53 | 0,9992 |
| D2 | 824,48 | 0,9999 | 505,37 | 0,9999 | 663,20 | 0,9979 | 824,48 | 0,9999 | 770,77 | 0,9970 | 612,10 | 0,9996 |
| D3 | 881,66 | 0,9999 | 530,31 | 1,0000 | 707,83 | 0,9994 | 881,66 | 0,9999 | 827,39 | 0,9987 | 646,59 | 0,9998 |
| D4 | 843,48 | 1,0000 | 513,67 | 1,0000 | 678,04 | 0,9987 | 843,48 | 1,0000 | 789,58 | 0,9980 | 623,58 | 0,9998 |
| F1 | 467,24 | 0,9993 | 275,13 | 0,9999 | 374,07 | 0,9999 | 467,24 | 0,9993 | 440,10 | 0,9992 | 338,13 | 0,9997 |
| F2 | 175,89 | 0,9465 | 72,23 | 0,9715 | 135,93 | 0,9641 | 175,89 | 0,9465 | 175,36 | 0,9457 | 102,60 | 0,9604 |
| F3 | 357,99 | 0,9465 | 149,94 | 0,9715 | 277,53 | 0,9641 | 357,99 | 0,9465 | 356,53 | 0,9457 | 210,84 | 0,9604 |
| P2 | 230,52 | 0,9986 | 134,82 | 0,9995 | 184,20 | 0,9929 | 230,52 | 0,9986 | 217,14 | 0,9896 | 166,25 | 0,9984 |
| P3 | 123,74 | 0,9986 | 75,79 | 0,9995 | 99,13 | 0,9928 | 123,74 | 0,9986 | 115,28 | 0,9896 | 92,06 | 0,9984 |
| R1 | 383,64 | 0,9986 | 238,35 | 0,9995 | 308,74 | 0,9929 | 383,64 | 0,9986 | 357,45 | 0,9896 | 287,45 | 0,9984 |
| R2 | 423,59 | 0,9999 | 256,23 | 1,0000 | 340,04 | 0,9978 | 423,59 | 0,9999 | 396,80 | 0,9964 | 311,93 | 0,9996 |
| R3 | 437,73 | 0,9997 | 262,41 | 1,0000 | 351,08 | 0,9987 | 437,73 | 0,9997 | 410,79 | 0,9974 | 320,48 | 0,9997 |

As Figuras 23 (a - b) ilustram a alteração no mecanismo reacional de R1 (térmico) para A2 (catalíticos), ou seja, a conversão passaria a ser governada pela nucleação em cadeia ramificada com superposição de núcleos, com velocidade de ramificação inversamente proporcional ao tempo. Isto pode ser explicado em termos disfuncionais, assumindo que o polímero entraria na fase líquida instantaneamente, difundindo em seguida sobre a superfície do catalisador (LIN et al., 2001). Em outras palavras, o polímero fundido, quando em contato com as partículas do catalisador, formaria um complexo reativo que posteriormente reagiria via cisão da cadeia polimérica, gerando intermediários olefínicos de cadeia longa e íons carbânios. Uma vez que tais espécies intermediárias são altamente reativas, facilmente reagem via transferência de hidrogênio ou reações paralelas.

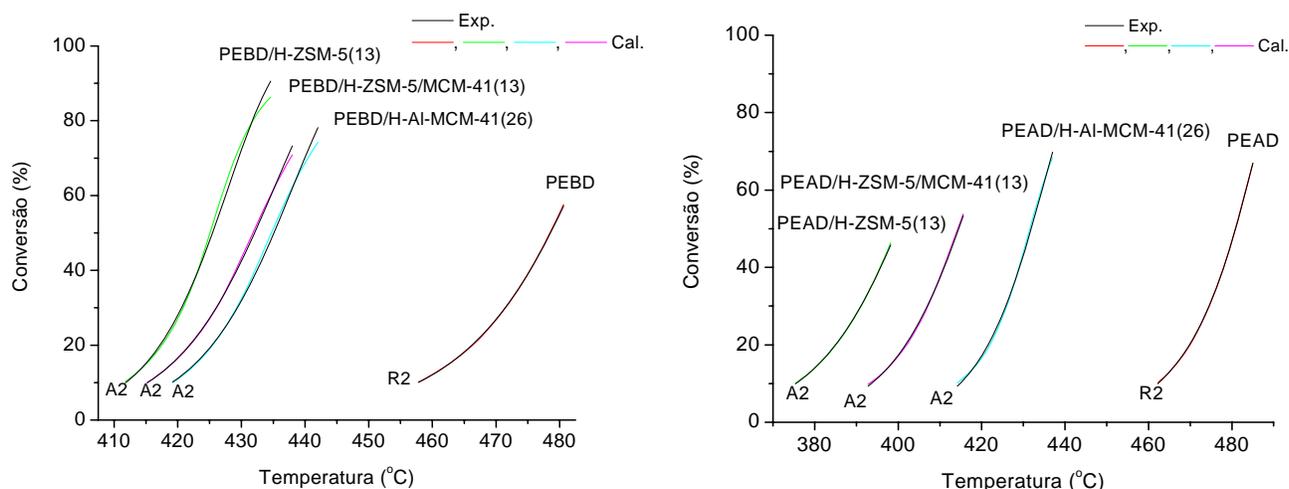


Figura 23 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para o (a) PEBD e (b) PEAD nos diferentes processos.

Os resultados de energia de ativação ilustrados nas Tabelas 31 e 32 apontam uma redução de 28, 31, 38, 69 e 40 %, no valor de E_a assumido para o processo térmico do PEBD. Analogamente, tais catalisadores reduziram 65, 52, 40, 43 e 57 % a energia do sistema PEAD, embasado no modelo mecanístico A2. Logo, pode ser inferido a seguinte ordem de atividade catalítica:

PEBD: H-Al-MCM-41(119) > H-Al-MCM-41(26) > H-ZSM-5/MCM-41(13) > H-ZSM-5(41) > H-ZSM-5(13)

PEAD: H-ZSM-5(13) > H-ZSM-5/MCM-41(13) > H-ZSM-5(41) > H-Al-MCM-41(119) > H-Al-MCM-41(26)

Tais resultados evidenciam uma dependência entre o fator energético e os fatores estéricos dos poros e acidez superficial.

Tabela 33 Energias de ativação obtidas para os diferentes mecanismos de decomposição térmica e catalítica do PET.

| Mecanismo | PET | | PET/H-ZSM-5(13) | | PET/H-ZSM-5(41) | | PET/H-Al-MCM-41(26) | | PET/H-Al-MCM-41(119) | | PET/H-ZSM-/MCM-41(13) | |
|-----------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
| | E_a (kJmol ⁻¹) | r |
| A2 | 140,81 | 0,9998 | 131,20 | 0,9999 | 136,32 | 1,0000 | 135,16 | 0,9999 | 146,55 | 0,9997 | 146,82 | 0,9999 |
| A3 | 91,95 | 0,9998 | 85,56 | 0,9999 | 88,98 | 1,0000 | 88,19 | 0,9999 | 95,78 | 0,9997 | 95,96 | 0,9999 |
| A4 | 67,52 | 0,9998 | 62,75 | 0,9999 | 65,31 | 1,0000 | 64,71 | 0,9999 | 70,39 | 0,9997 | 70,53 | 0,9999 |
| D1 | 505,73 | 0,9989 | 474,69 | 0,9991 | 491,32 | 0,9992 | 493,06 | 0,9996 | 529,79 | 0,9999 | 530,64 | 0,9991 |
| D2 | 529,37 | 0,9993 | 495,98 | 0,9994 | 513,81 | 0,9995 | 513,66 | 0,9998 | 553,15 | 0,9999 | 554,06 | 0,9995 |
| D3 | 554,73 | 0,9996 | 518,73 | 0,9998 | 537,89 | 0,9999 | 535,57 | 0,9999 | 578,11 | 0,9999 | 579,08 | 0,9998 |
| D4 | 537,81 | 0,9994 | 503,56 | 0,9995 | 521,83 | 0,9996 | 520,96 | 0,9998 | 561,46 | 0,9999 | 562,39 | 0,9996 |
| F1 | 287,40 | 0,9998 | 268,10 | 0,9999 | 278,36 | 1,0000 | 276,05 | 1,0000 | 298,87 | 0,9997 | 299,39 | 0,9999 |
| F2 | 73,10 | 0,9802 | 64,92 | 0,9819 | 69,12 | 0,9795 | 62,05 | 0,9822 | 71,65 | 0,9746 | 71,85 | 0,9812 |
| F3 | 151,98 | 0,9801 | 135,55 | 0,9819 | 143,95 | 0,9795 | 129,84 | 0,9822 | 149,06 | 0,9746 | 149,45 | 0,9811 |
| P2 | 140,81 | 0,9978 | 131,20 | 0,9981 | 136,32 | 0,9984 | 135,16 | 0,9992 | 146,55 | 0,9999 | 146,82 | 0,9983 |
| P3 | 79,48 | 0,9978 | 74,36 | 0,9981 | 77,13 | 0,9984 | 77,40 | 0,9992 | 83,49 | 0,9999 | 83,65 | 0,9982 |
| R1 | 249,98 | 0,9978 | 234,49 | 0,9981 | 242,81 | 0,9984 | 243,67 | 0,9992 | 262,01 | 0,9999 | 262,45 | 0,9983 |
| R2 | 268,19 | 0,9990 | 250,87 | 0,9993 | 260,12 | 0,9995 | 259,48 | 0,9998 | 279,98 | 0,9999 | 280,45 | 0,9994 |
| R3 | 274,48 | 0,9993 | 256,52 | 0,9995 | 266,09 | 0,9997 | 264,92 | 0,9999 | 286,17 | 0,9998 | 286,66 | 0,9996 |

Pouca foi a diferença energética entre a conversão térmica e catalíticas para o PET, principalmente no caso da peneira molecular H-Al-MCM-41(119) e o híbrido não conduziram à uma redução da energia de ativação em comparação ao processo puramente térmico (Tabela 33). Todavia, pode-se ainda constituir a seguinte ordem da ação catalítica:

$$\text{PET: H-ZSM-5(13)} > \text{H-ZSM-5(41)} \approx \text{H-Al-MCM-41(26)}$$

A diminuição percentual na energia de ativação do PET nos processos catalisados foi de 7 [H-ZSM-5(13)], 3 [H-ZSM-5(41)] e 4 % [H-Al-MCM-41(26)], pelos valores calculados via modelo mecânico de decaimento unimolecular (F1), como ilustrado pela Fig. 24.

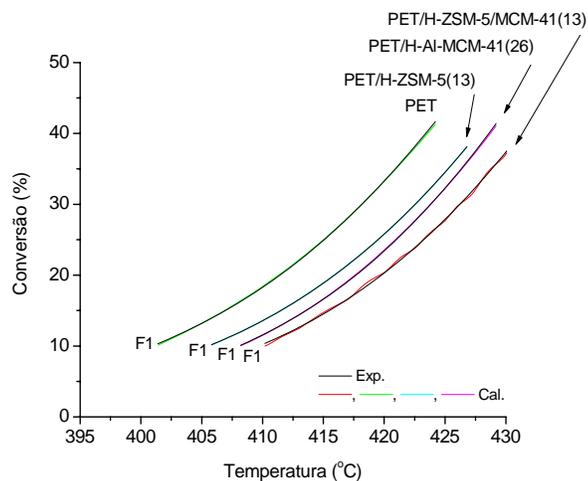


Figura 24 Comparação entre os valores de conversão calculados e experimentais para o PET nos diferentes processos.

4.5. Termogravimetria acoplada a infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR)

Recentemente, Gupta et al. (1995) utilizaram as técnicas de espectroscopia de infravermelho acoplado à termogravimetria, em estudos com poliacrilonitrila. Posteriormente, resultados satisfatórios foram obtidos por Marcilla et al. (2004) em processos de degradação catalítica de poliolefinas com a zeólita HUSY. Neste trabalho, tais técnicas foram utilizadas na avaliação qualitativa dos produtos gasosos de decomposição térmica e catalítica dos polímeros, pelo perfil de fragmentação e classificação dos grupos funcionais. Para tanto, apenas serão utilizados os catalisadores H-ZSM-5(13), H-Al-MCM-41(26) e H-ZSM-5/MCM-41(13), devido aos valores próximos de razões Si/Al, sendo todos os espectros normalizados, objetivando a comparação entre os mesmos.

Com a evolução térmica, os maiores valores de absorbância relativa foram observados nos espectros coletados nas temperatura de máxima conversão, determinadas via DTG. Para ambos os polietilenos (Fig. 25 a – b), as banda de absorção localizadas próximas às regiões de 2927 e 2850 cm^{-1} apresentaram as maiores intensidades relativas com a evolução térmica, sendo estas atribuídas a hidrocarbonetos lineares, ainda que, absorções de aromáticos sejam encontradas em quantidades negligenciáveis, entre as regiões de 650 e 850 cm^{-1} .

A heterogenidade no formato das curvas de Gram-Schmidt (GS), no início e final da decomposição, sugere que a formação dos produtos gasosos está estreitamente ligada às espécies radiculares formadas durante a cisão da cadeia polimérica (Fig. 25 a- b), bem como, a variação na composição das misturas dos produtos durante toda a conversão. Resultados similares foram observados por Sadiki et al. (2004)., em estudos sobre a pirólise de poliacrilatos e propilenos, em leito fixo.

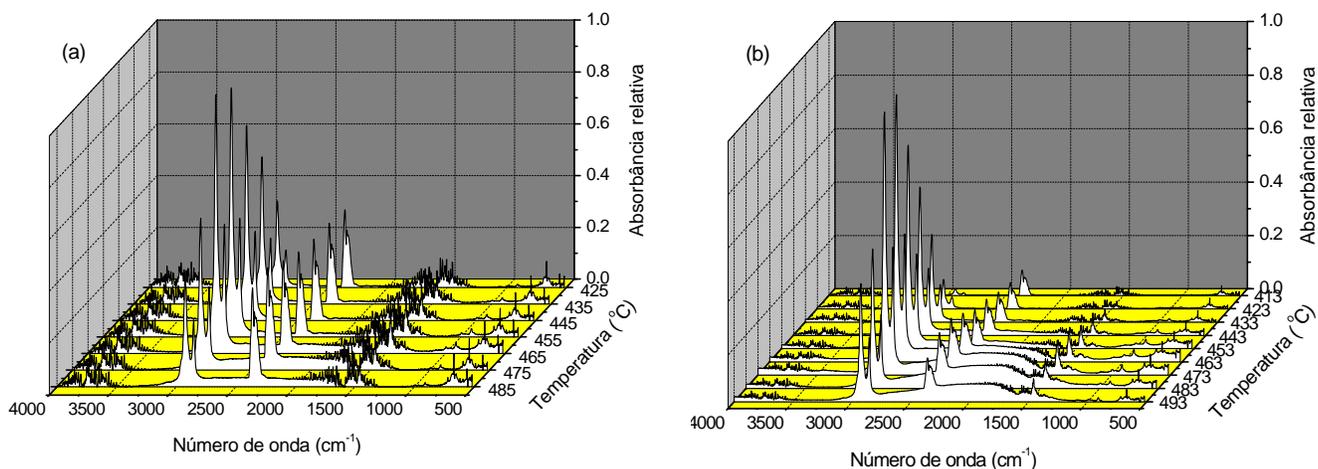
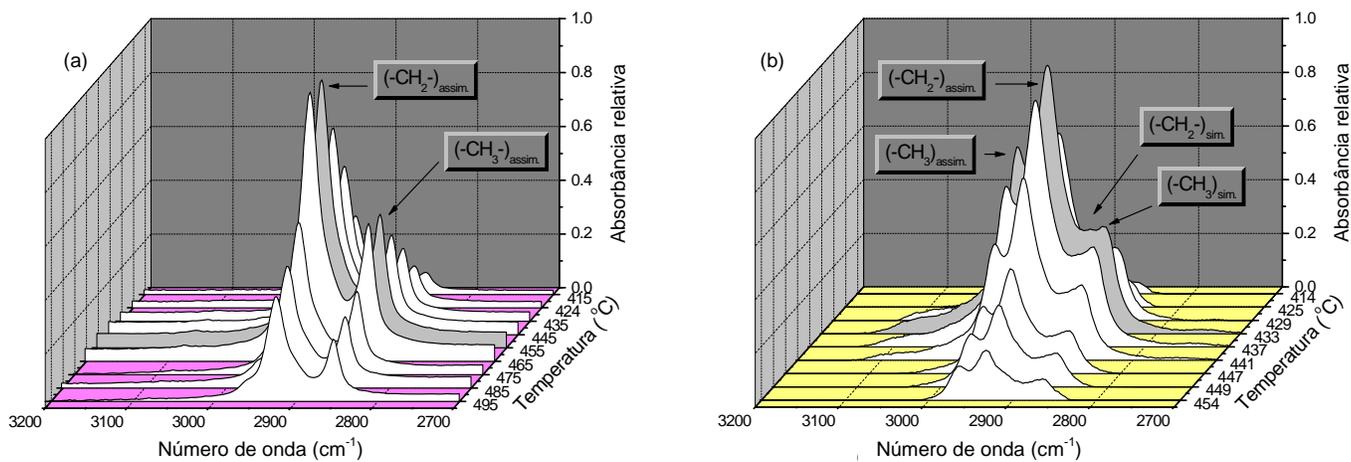


Figura 25 Evolução térmica dos espectros normalizados dos produtos da decomposição térmica do (a) PEBD e (b) PEAD na região de 4000 – 500 cm^{-1}

As Figuras 26 e 27 (a - d) ilustram a magnificação das regiões de 3200 a 2700 cm^{-1} , em que são mostradas as bandas de absorção dos modos vibracionais de hidrocarbonetos lineares como função do comprimento de onda e da temperatura de conversão, em ambos os processos de conversão, para o PEBD e PEAD, respectivamente.



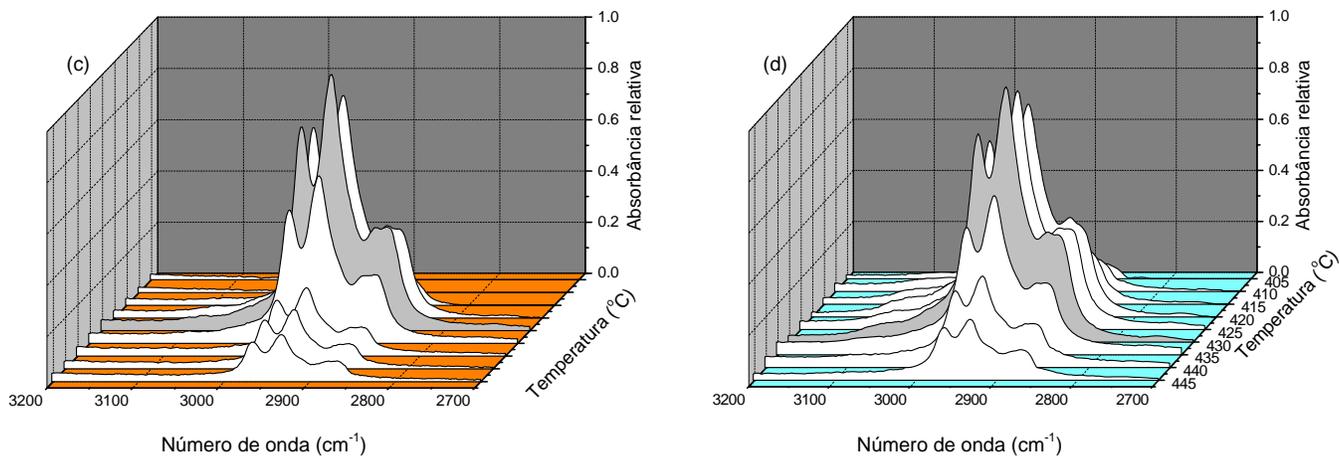


Figura 26 Magnificação das bandas de absorvâncias do (a) PEBD, (b) PEBD/HZ13, (c) PEBD/HAIM26 e (d) PEBD/HZM13, em função da temperatura de conversão, na região de 3200 – 2700 cm^{-1} .

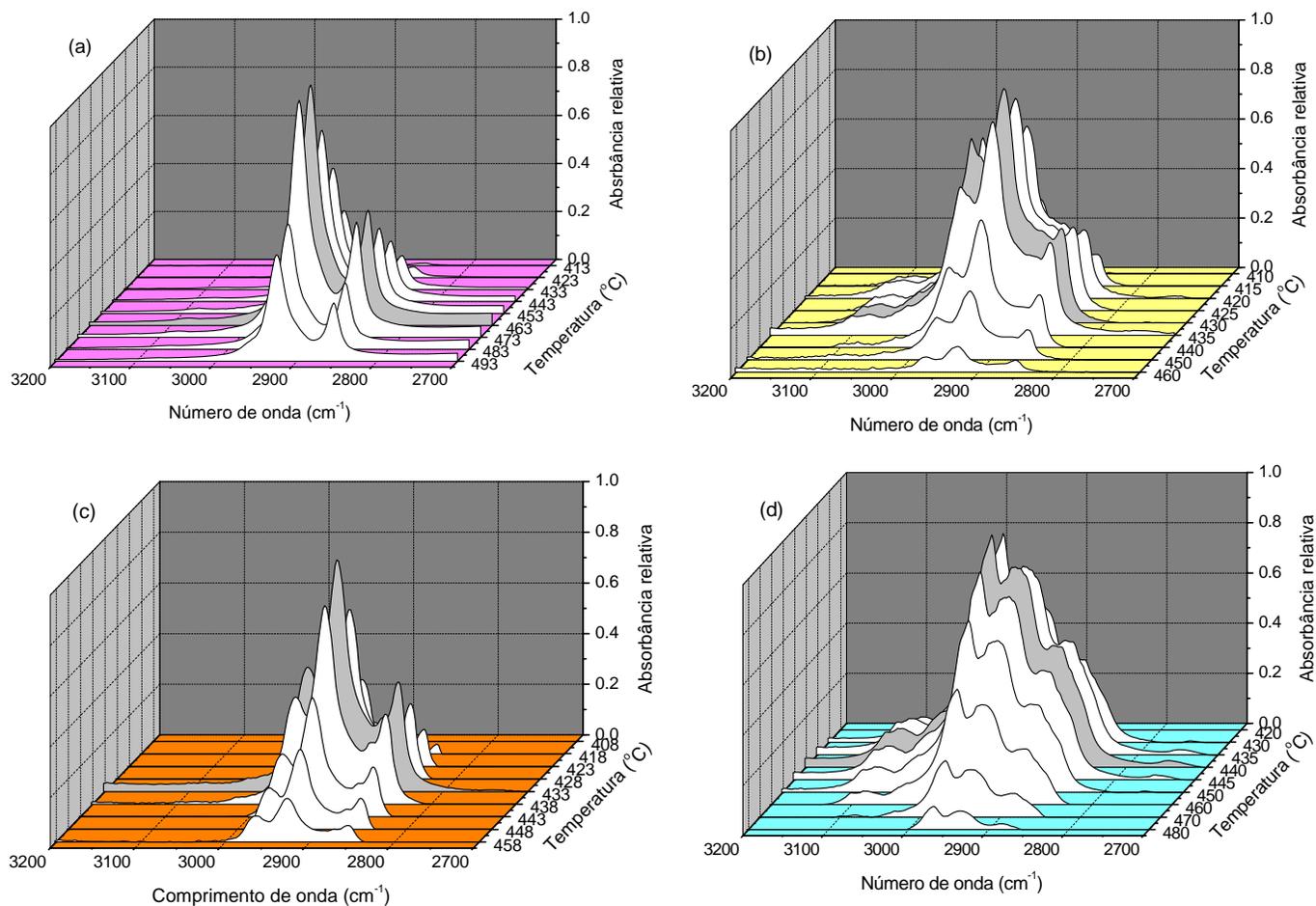


Figura 27 Magnificação das bandas de absorvâncias do (a) PEAD, (b) PEAD/HZ13, (c) PEAD/HAIM26 e (d) PEAD/HZM13, em função da temperatura de conversão, na região de 3200 – 2700 cm^{-1} .

No processo catalítico, a elevação dos valores de absorvância relativa em 2960 cm^{-1} (estiramento assimétrico $-\text{CH}_3$), aliada a uma pequena redução na intensidade da banda em 2926 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), sugerem um aumento na quantidade de hidrocarbonetos menores e mais ramificados.

O perfil de formação de alcanos e 1-alcenos, na faixa de conversão, foi avaliado mediante a razão entre as bandas de absorção dos estiramentos assimétricos C-H parafínicos (3012 cm^{-1}) e olefínicos (2925 cm^{-1}), em função da temperatura de conversão.

No PEBD observa-se que a formação dos 1-alcenos é favorecida pela facilidade na quebra da cadeia devido às ramificações (Fig. 28 a). Por outro lado, mesmo apresentando pouca ramificação, o PEAD, quando catalizado pelo HZM13, produz preferencialmente 1-alcenos, como consequência da mesoporosidade e relativa acidez neste material (Fig. 28 b).

A diminuição da razão das absorvâncias relativas decorre das reações de transferência de hidrogênios intermoleculares, que conduzem a maior formação de compostos saturados (n-alcenos), em todos os processos catalisados.

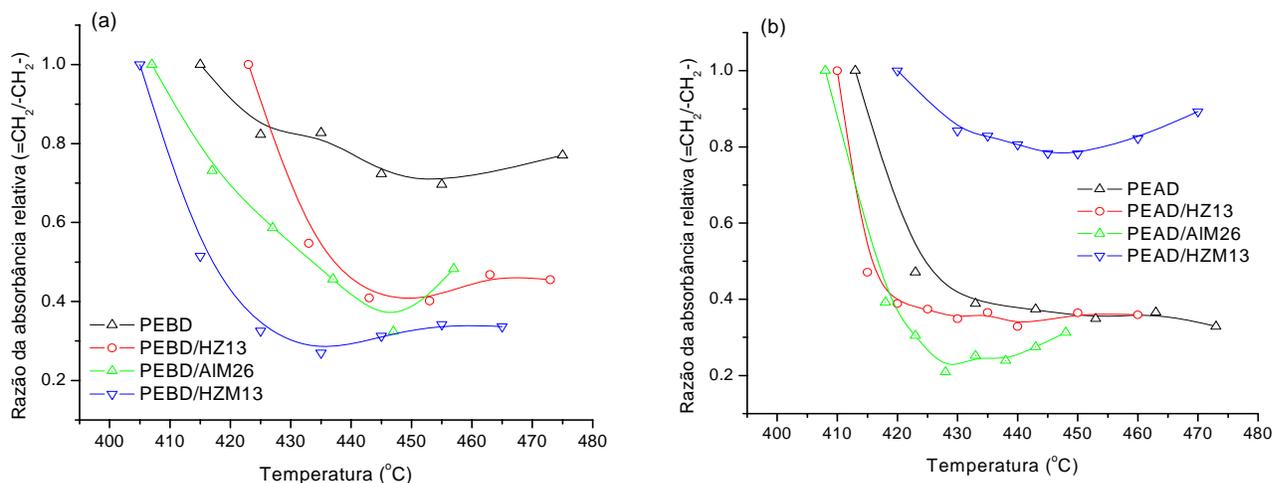


Figura 28 Razão entre as absorvâncias relativas dos grupos ($=\text{CH}_2$) e ($-\text{CH}_2-$) em função da temperatura de conversão para (a) PEBD e (b) PEAD.

Na Fig. 29 é ilustrada a evolução das bandas de absorção do PET em função do aumento de temperatura do sistema (curvas Gram-Schmidt), indicando a existência de diferentes classes de produtos voláteis de decomposição.

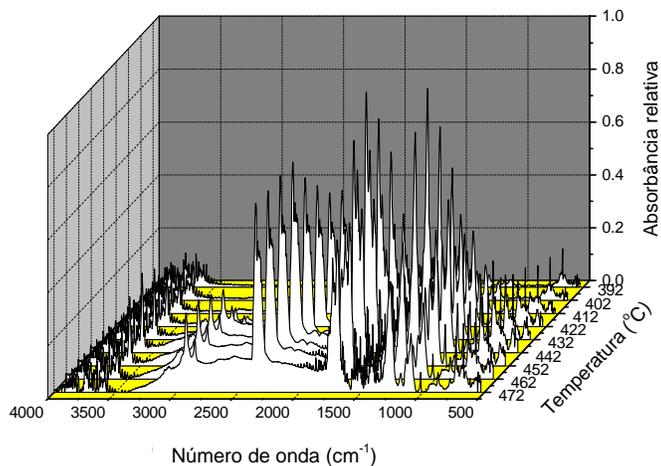


Figura 29 Absorbâncias em função da temperatura de conversão para o PET.

Nas Fig. 30 (a – d) são ilustradas magnificações das regiões com maior ocorrência iônica, para o o polietileno tereftalato, bem como, suas respectivas atribuições funcionais.

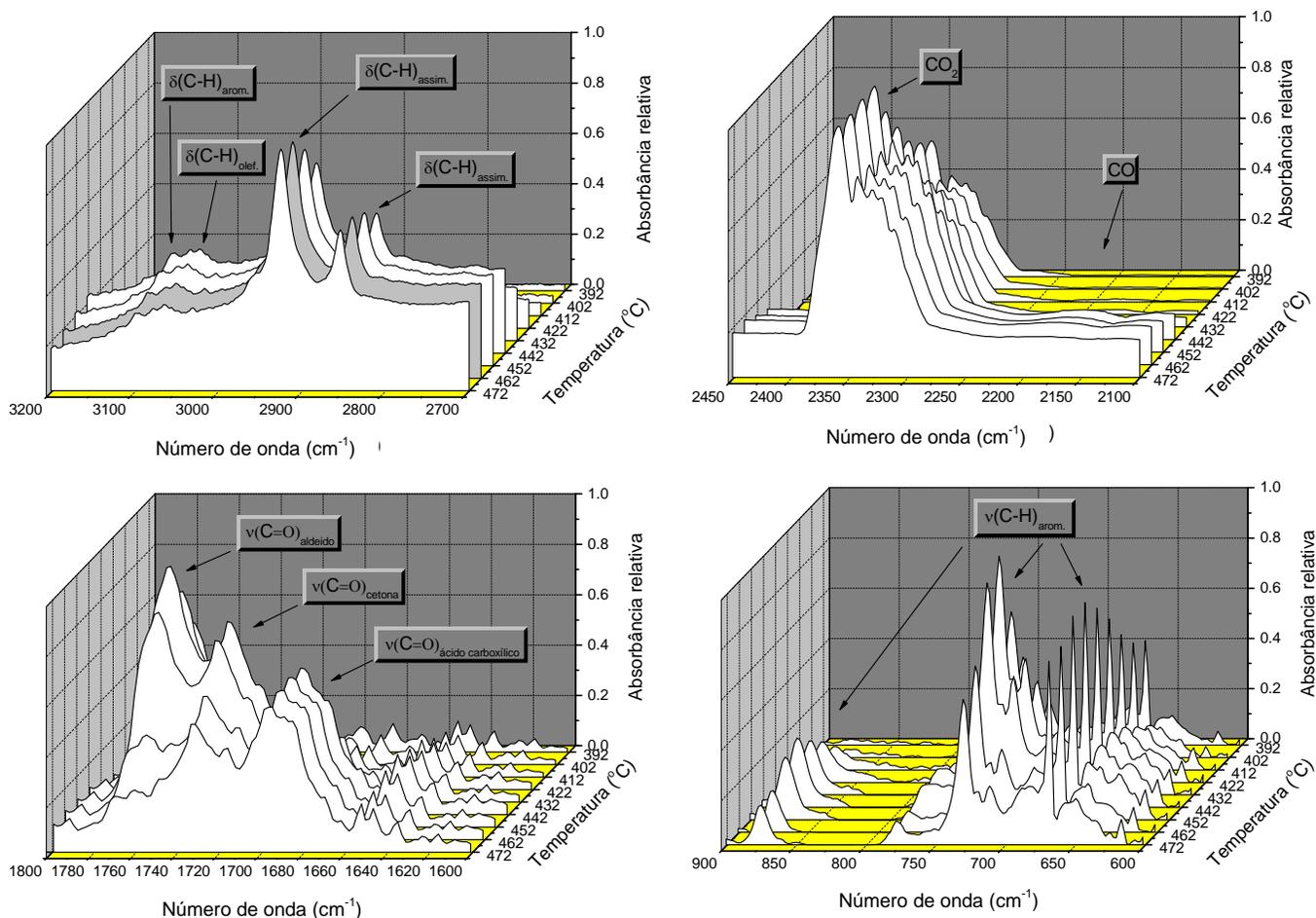


Figura 30 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET, em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} .

As bandas de absorção em regiões próximas de 2855 e 2926 cm^{-1} referem-se a estiramentos assimétricos C-H de grupos alcanos e alcenos alifáticos, ao passo que, as absorções localizadas em 3066 e 3097 cm^{-1} são atribuídas a grupos olefinicos e aromáticos, respectivamente.

MARTÍN-GULLÓN et al. (2001), mostrou que, por mais que exista grande quantidade de oxigênio na estrutura do PET, apenas sutis quantidades de hidrocarbonetos oxigenados estariam presentes nos gases de degradação. Neste trabalho, mediante espectros na região de 2450 a 2100 cm^{-1} , constata-se que o poliéster é fortemente degradado a moléculas de CO e CO₂ por processo oxidativos.

A presença das bandas próximas a 1790 e 1600 cm^{-1} , relativas a estiramentos C=O de grupos carboxílicos, sugere a quebra da cadeia promovendo a formação de aldeídos, ácidos carboxílicos, e ésteres por reações de transferência β C-H.

O aumento na intensidade da banda de deformação C-H fora do plano (740 cm^{-1}), em compostos aromáticos, evidencia a formação de estruturas com cinco hidrogênios vicinais, característicos de anéis fenílicos e compostos aromáticos orto-substituídos, tais como poliaromáticos. A forte absorção próxima a 670 cm^{-1} demonstra a formação de compostos aromáticos meta-substituídos. A variação na intensidade da banda de absorção próxima a 880 cm^{-1} , relativa a deformações C-H de carbonos adjacentes em anéis aromáticos, indica uma mudança estrutural da posição 1,4 para 1,3, como encontrado em produtos de decomposição do polietileno isoftálico (HOLLAND et al., 2002).

Em todos os processos catalisados, ainda que tenham sido repetidas três vezes cada curva TG-FTIR, observou-se forte interferências nos espectros nas regiões de 1800 a 1600 cm^{-1} , devido a baixa intensidade da absorção nesta região, em relação absorção de CO e CO₂ (Fig. 31 – 33 c).

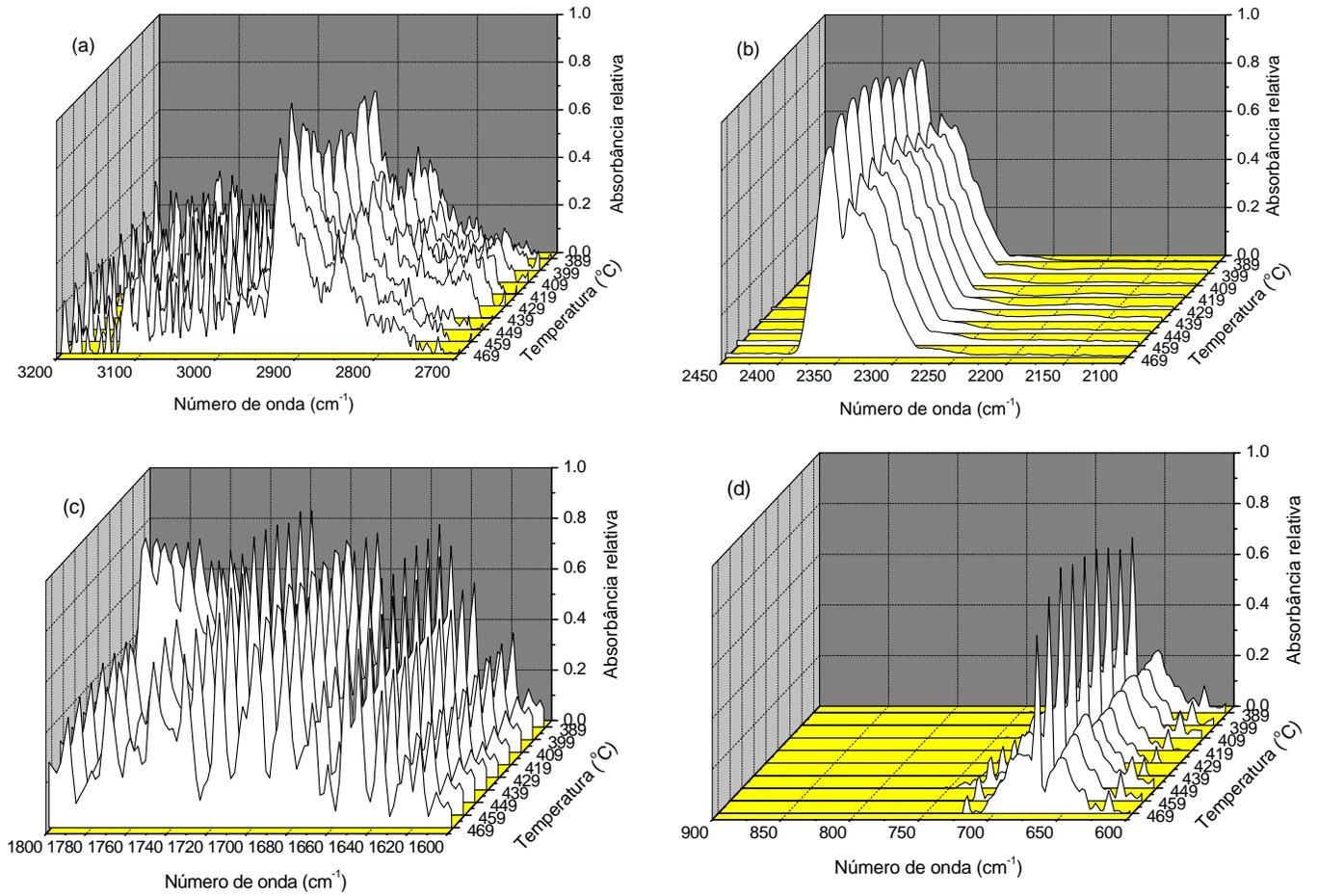


Figura 31 Magnificação das bandas de absorbâncias do PET/H-ZSM-5(13), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm⁻¹.

Resultados e Discussões

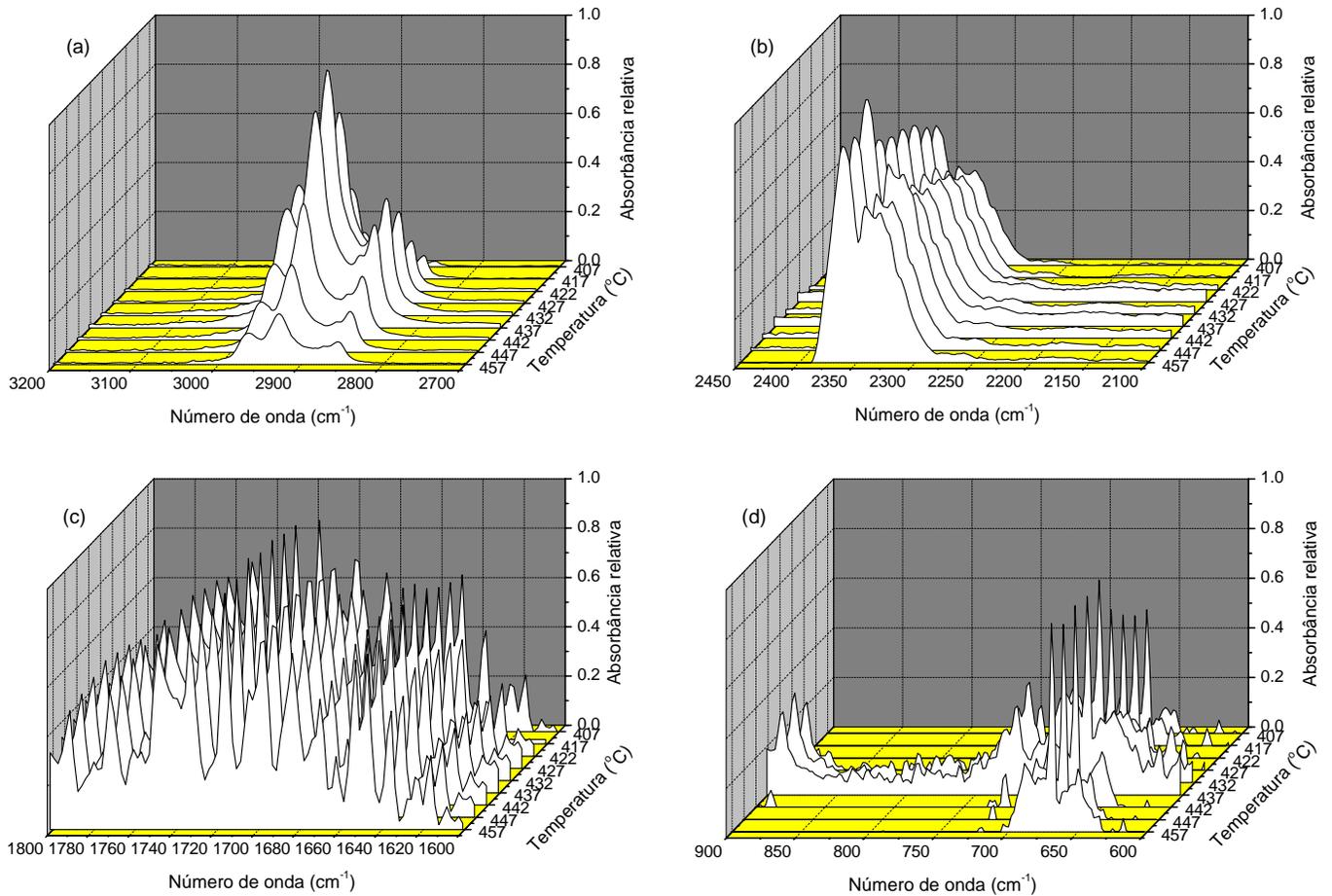


Figura 32 Magnificação das bandas de absorvâncias do PET/H-Al-MCM-41(26), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} .

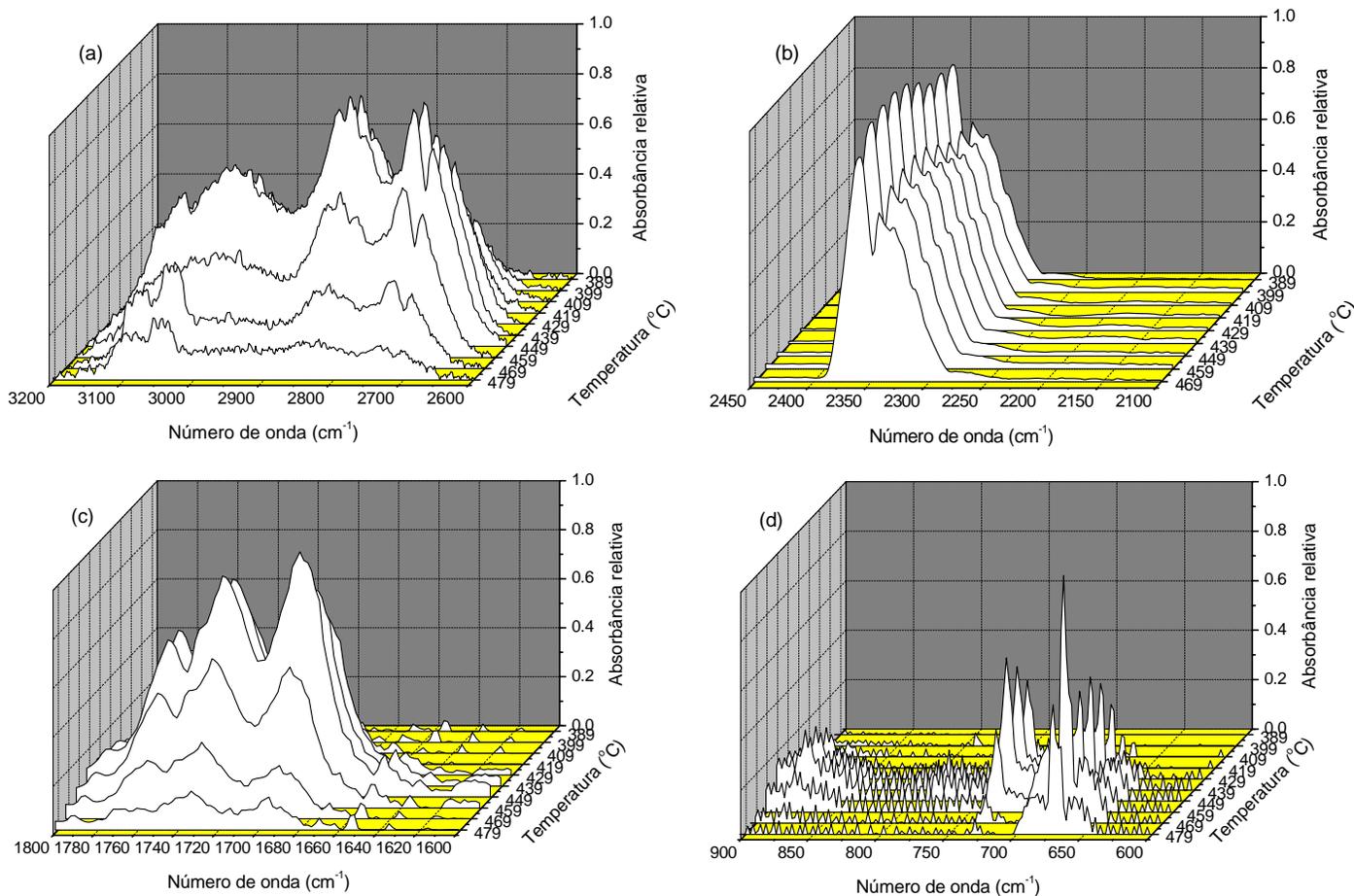


Figura 33 Magnificação das bandas de absorvâncias do PET/H-ZSM-5/MCM-41(13), em função da temperatura de conversão, nas regiões de (a) 3200 – 2700, (b) 2450 – 2100, (c) 1800 – 1600 e (d) 900 – 600 cm^{-1} .

A ausência das bandas em 880 e 740 cm^{-1} , aliada a forte absorção em 670 cm^{-1} , sugere que a H-ZSM-5(13) conduz à formação preferencial de compostos aromáticos nas posições 1,3 do anel.

No caso da peneira molecular HAIM26, a presença de absorções apenas nas regiões próxima a 3097 cm^{-1} (aromáticos) e 3066 cm^{-1} (olefinas) sugerem uma restrição na distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, em relação ao processo puramente térmico (Fig. 32 a), sendo também observada pela redução na intensidade das bandas próximas a 880 e 740 cm^{-1} (Fig. 32 d). Igualmente baixa foi a seletividade à formação de compostos carboxílicos, neste sistema (Fig. 32 c).

De forma geral, o híbrido HZM13 não modificou a intensidade das bandas de absorção nas regiões de 3200 - 2600 e 1800 – 1600 cm^{-1} , indicando baixa ação catalítica

(seletividade química) a hidrocarbonetos alifáticos e compostos carboxílicos (Fig. 33 a – c). Por outro lado, pequena variação na distribuição das bandas de aromáticos (880, 740 e 670 cm^{-1}) foi observada, sendo atribuída a rearranjos ente os fragmentos cíclicos reativos do poliéster.

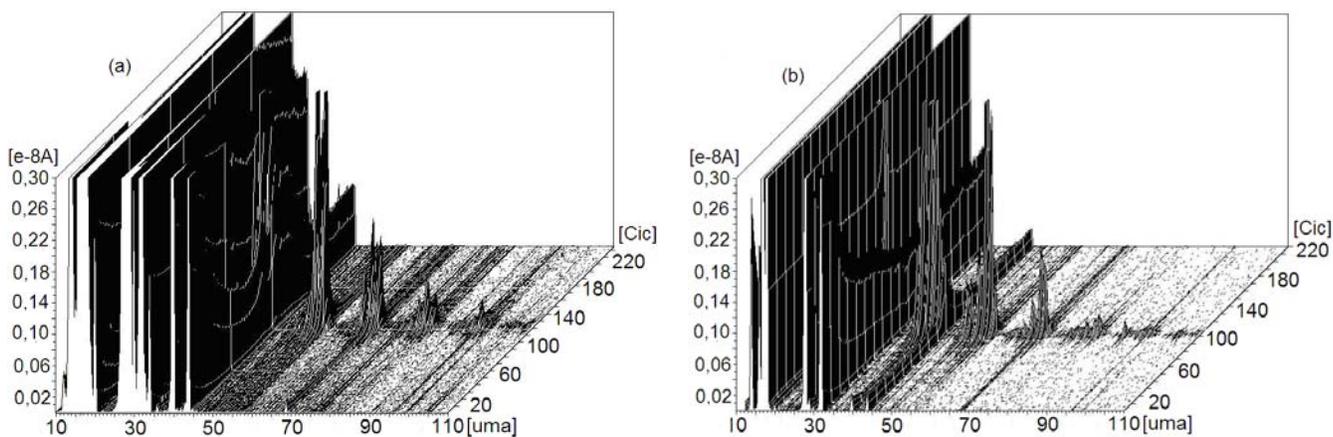
Em todos os sistemas catalisados, ainda é observado a forte presença das bandas de CO e CO₂, sugerindo uma baixa influência dos diferentes catalisadores sobre o processo de oxidação das espécies intermediárias formadas.

4.6. Termogravimetria acoplada a Espectrometria de Massa (TG-MS)

4.6.1. Método SAC

Baseando-se nos perfis de fragmentação, obtidos através das técnicas de TG-FTIR anteriormente apresentados, foram realizados ensaios de espectrometria de massa acoplado a termogravimetria, com o intuito de avaliar a distribuição dos produtos envolvidos na decomposição dos vários polímeros. Para tanto, foi inicialmente medida a evolução dos picos de unidade de massa/carga, em função da temperatura do sistema (método SAC).

De forma geral, a fragmentação ocorreu entre as regiões de 5 a 110 uma, sendo importante ressaltar que as espécies com elevada razão massa específica/carga foram detectados em quantidades muito pequenas, quando comparados aos fragmentos menores.



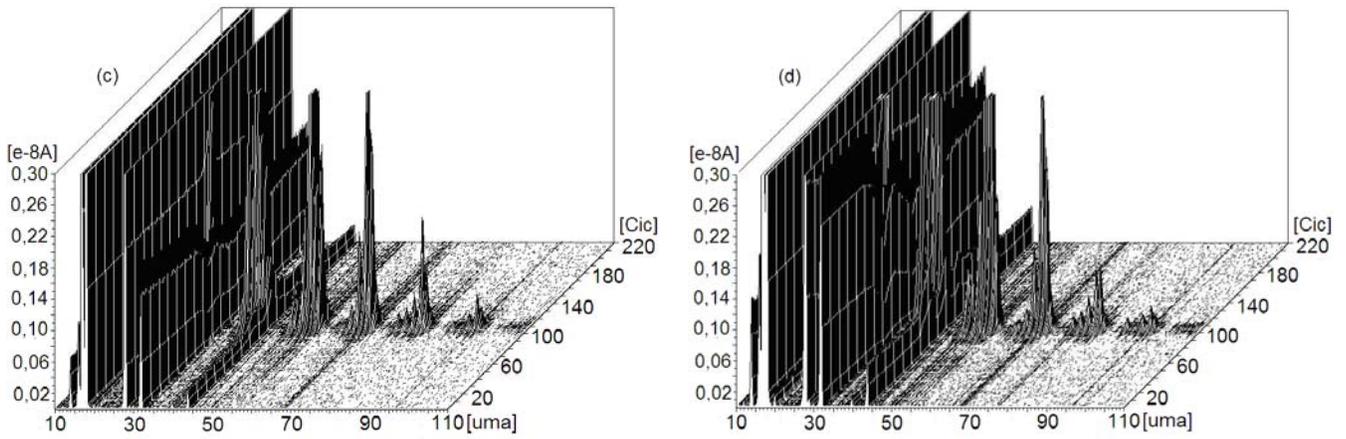


Figura 34 Comportamento de fragmentação do (a) PEAD e misturas com (b) H-ZSM-5(13), (c) H-Al-MCM-41(26) e (d) H-ZSM-5/MCM-41(13).

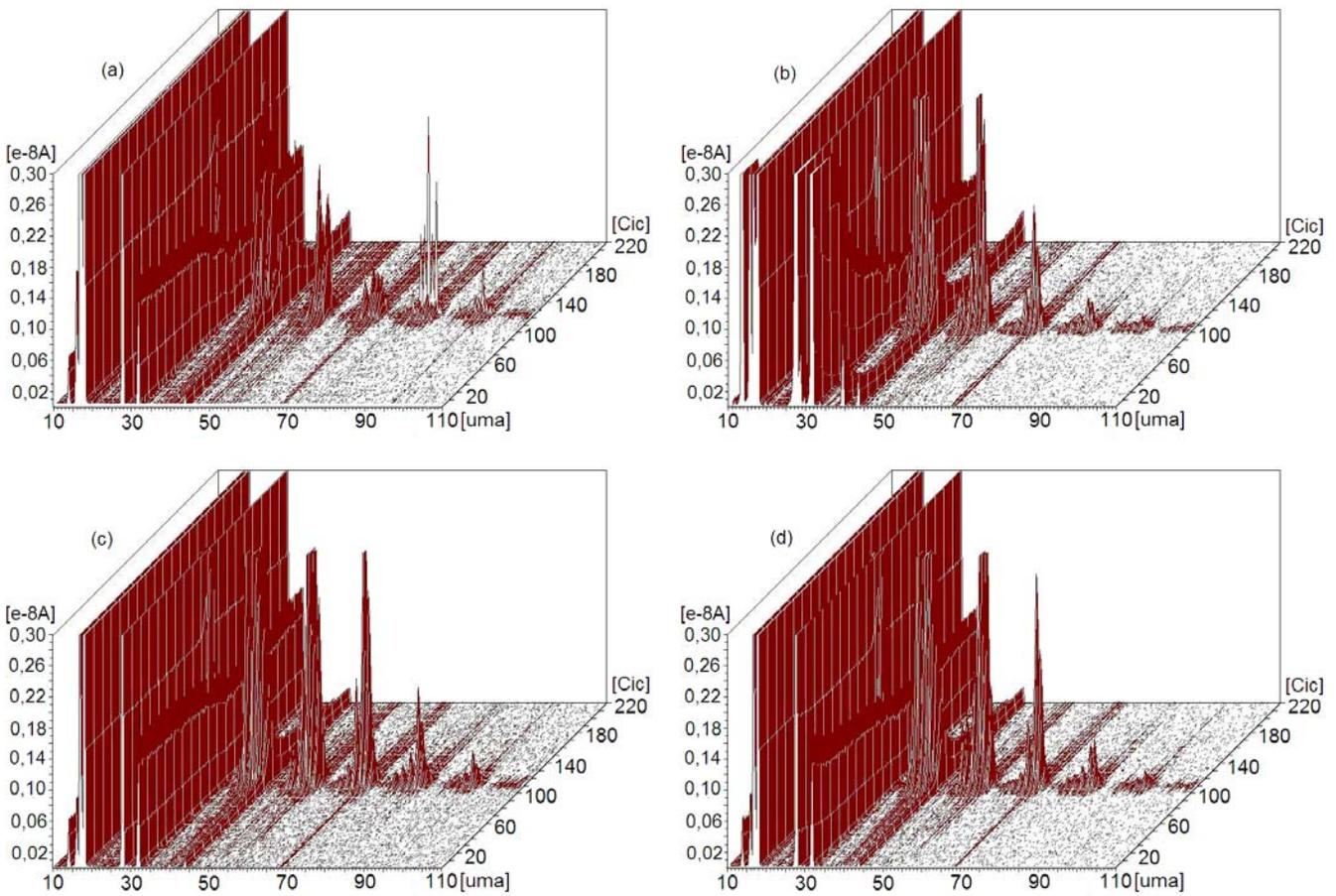


Figura 35 Comportamento de fragmentação do (a) PEBD e misturas com (b) H-ZSM-5(13), (c) H-Al-MCM-41(26) e (d) H-ZSM-5/MCM-41(13).

A presença de séries homólogas de íons indica uma homogeneidade durante o processo de clivagem da cadeia polimérica, conduzindo à formação de grupos de hidrocarbonetos alifáticos insaturados (Fig. 34 e 35 a).

Tanto na degradação térmica quanto catalítica, os picos iônicos, referentes a moléculas de H_2O ($m/e = 18$), CO ($m/e = 28$) e O_2 ($m/e = 32$) são observados devido à difusão de gases atmosféricos e umidade para dentro dentro da termobalança (TG), e consequentemente, para o espectômetro de massa (MS).

As degradações térmica e catalítica das poliolefinas produzem fragmentos concentrados nas regiões de 10 - 20, 25 - 35, 50 - 75, 80 e 102 unidades de massa atômica (amu), indicando que a cisão da cadeia polimérica é pouco favorável nos grupos terminais, ainda que seja observada uma tendência à formação de fragmentos de baixo peso molecular, referentes a hidrocarbonetos lineares e di-olefinas.

Na conversão do PEBD e PEAD com a zeólita H-ZSM-5(13) (Fig. 34 e 35 b), tem-se um sutil aumento na ocorrência dos fragmentos entre 35 e 45 uma, sendo mais pronunciado entre 50 – 60 uma. De maneira oposta, a ocorrência iônica acima de 60 amu decresceu com tal catalisador, se comparado ao processo puramente térmico, devido à seletividade estérica dos canais microporosos interconectados deste catalisador.

O catalisador H-Al-MCM-41(26) (Figuras 34 e 35 c) demonstrou atividade catalítica similar ao material microporoso, na formação dos produtos voláteis, para ambas as poliolefinas. Por outro lado, demonstrou forte seletividade para produtos com unidade de massa atômica entre 50 e 84, em conseqüência do arranjo mesoporoso do mesmo, não modificando significativamente a distribuição dos fragmentos de alto m/e .

Quando o catalisador híbrido foi utilizado (Figuras 34 e 35 d), um significativo aumento quantitativo foi observado para as espécies entre 35 e 45 uma, bem como uma leve redução dos fragmentos maiores, comparativamente ao material mesoporoso. Tal efeito decorre de limitações difuncionais, que impedem que as moléculas reativas atinjam os sítios ácidos da fase microporosa do híbrido.

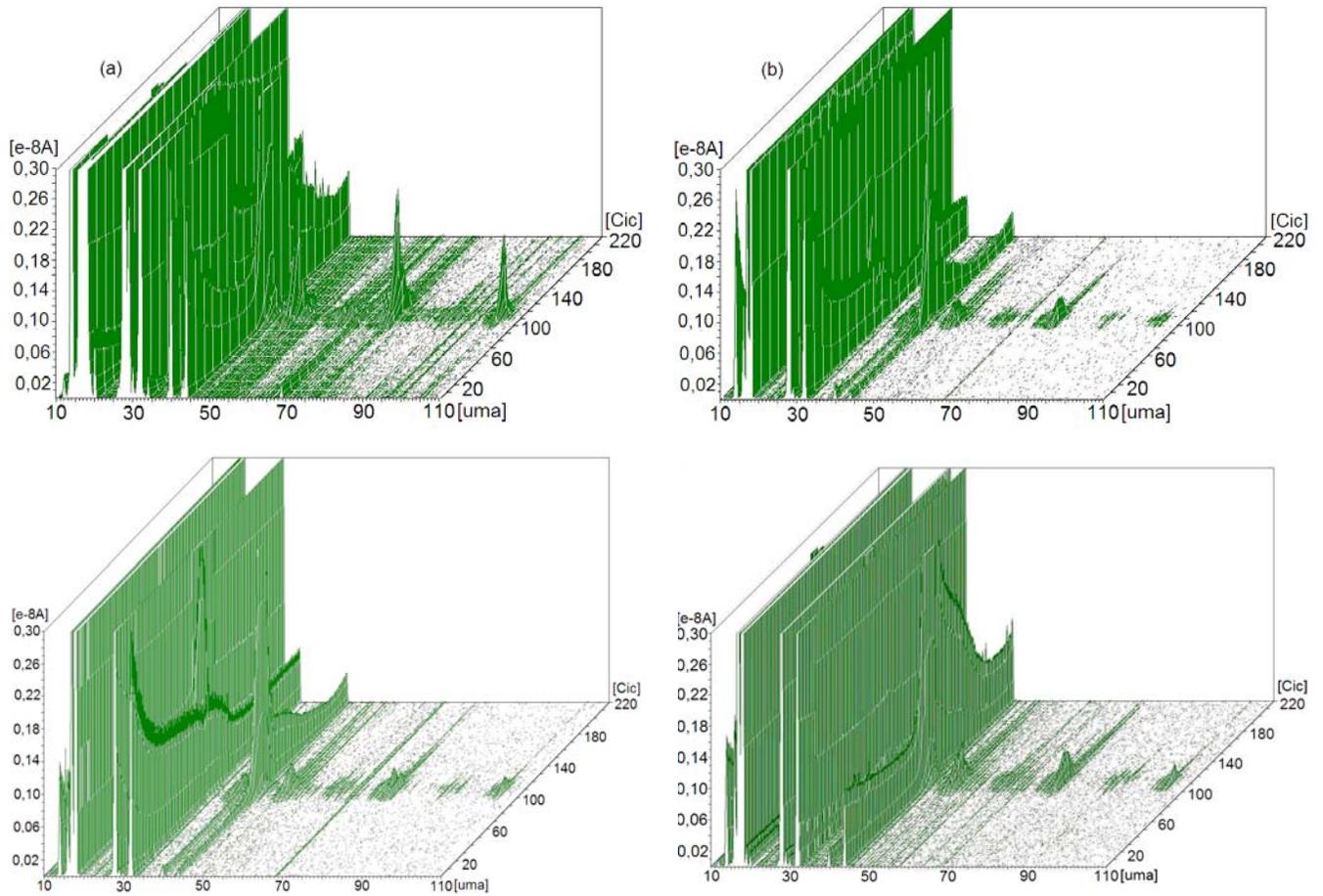


Figura 36 Comportamento de fragmentacao do (a) PET e misturas com (b) H-ZSM-5(13),

(c) H-Al-MCM-41(26) e (d) H-ZSM-5/MCM-41(13).

4.6.2. Método MID

Uma vez tendo sido determinadas quais classes de compostos seriam formadas (TG-FTIR) e qual o tamanho destes compostos (TG-MS/SAC), foram realizados ensaios para caracterização dos produtos de decomposição por espécies química (TG-MS/MID). Para tanto, a ocorrência iônica foi monitorada continuamente em função de um número de massa previamente selecionado (Método MID), a partir das regiões de maior presença iônica previamente obtidos pela técnica SAC.

A fragmentação dos polímeros ocorre de forma simultânea, sendo este fenômeno observado através das curvas SAC (Fig. 37 a - b). Este fato é atribuído à similaridade entre hidrocarbonetos formados durante a clivagem da cadeia polimérica ou reações secundárias nas espécies formadas.

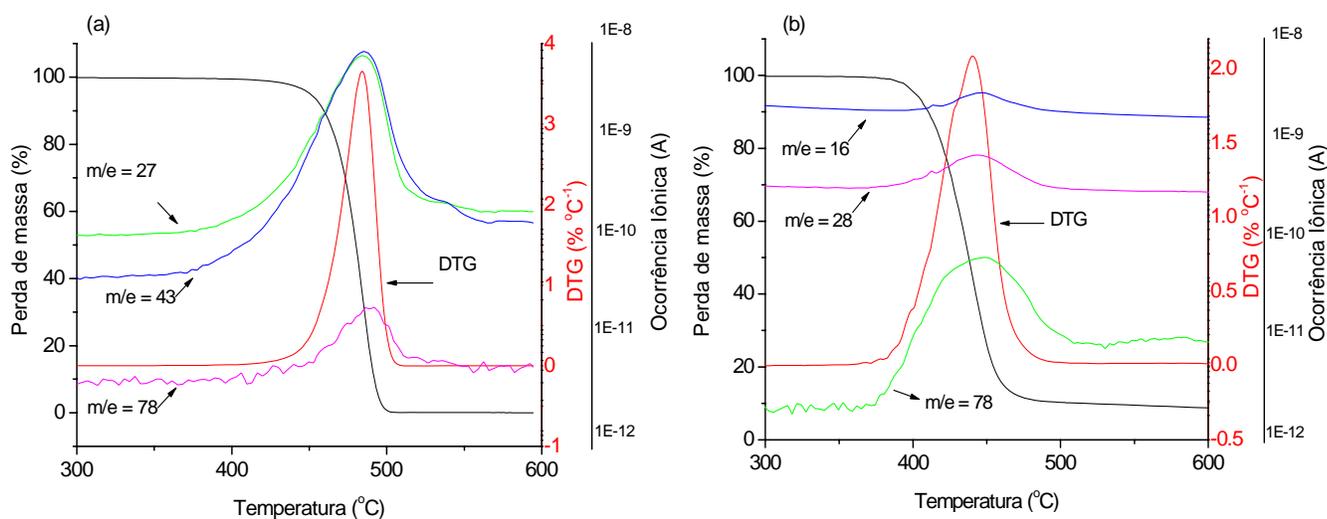
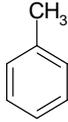
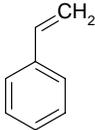
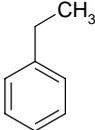


Figura 37 Curvas TG e MID em função da temperatura de conversão para o (a) PEBD e (b) PET.

Uma vez observado que, nas temperaturas de máxima conversão (curvas DTG), têm-se as maiores concentrações de espécies iônicas, e que estas estão em congruência com as temperaturas de máxima concentração das curvas MID, pôde-se avaliar de forma semi-quantitativa as principais espécies envolvidas nos processos de conversão (Fig. 37 a - b). Para tanto, foram utilizados gráficos de distribuição percentual (bargraph) com os principais produtos de decomposição.

A Tabela 32 sumariza as principais espécies iônicas detectadas em ambos os processos de conversão, para os polietilenos, como resultado da análise semi-qualitativa das curvas Gram-Schmidt obtidas pelo método MID (Fig. 38 e 39).

Tabela 34 Fragmentos iônicos da decomposição térmica e catalítica dos PEBD e PEAD.

| PEBD - PEAD | | | |
|---|-------|--|-------|
| Fragmento iônico | (m/e) | Fragmento iônico | (m/e) |
| $[-CH_4]^+$ | 16 | $H_2C=CH=CH_2$ | 54 |
| H_3C-CH_3 | 30 | $H_2C=CH=CH-CH_3$ | 68 |
| $[H_3C-CH_2]^+$ | 43 |  | 78 |
| $H_3C-CH_2-CH_3$ | 58 | CH_3 | |
| $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ | 72 |  | 92 |
| $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 86 | | |
| $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 100 | | |
| $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 114 | | |
| $[H_2C=CH]^+$ | 27 | $CH_2=CH$ | |
| $H_2C=CH-CH_3$ | 42 |  | 104 |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ | 56 | | |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ | 70 | | |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 84 | CH_3 | |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 98 |  | 106 |
| $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | 112 | | |

Ainda que semelhantes, a quantidade dos produtos de conversão do PEBD e PEAD diferem entre si em função da diferente reatividade das espécies intermediárias formadas. Todavia, em ambos os casos, embora reações de hidrogenação e ciclização tenham levado à formação de n-parafinas e aromáticos, respectivamente, observa-se um predomínio das reações de craqueamento com formação de 1-olefinas, como relatado por Mordi et al. em trabalho com reatividade de produtos de termólise em reações de bromação (MORDI et al., 1994). Por outro lado, o elevado grau de formação de hidrocarbonetos alifáticos é explicado pelo baixo grau de isomerização esquelética dos radicais livres formados, uma

vez que a diferença de estabilidade entre radicais terciários e primários está na ordem de apenas $3,0 \text{ kcalmol}^{-1}$ (SEDDEGI et al., 2002).

Utilizando a distribuição dos produtos de degradação proposto por Kyong-Hwan Lee et al. (LEE et al., 2002), a conversão das poliolefinas preferencialmente resulta na formação de produtos gasosos (moléculas com menos de cinco átomos de carbono), predominantemente oligômeros parafínicos e olefínicos, e baixas quantidade de produtos líquidos, como resultado da facilidade na cisão da estrutura polimérica.

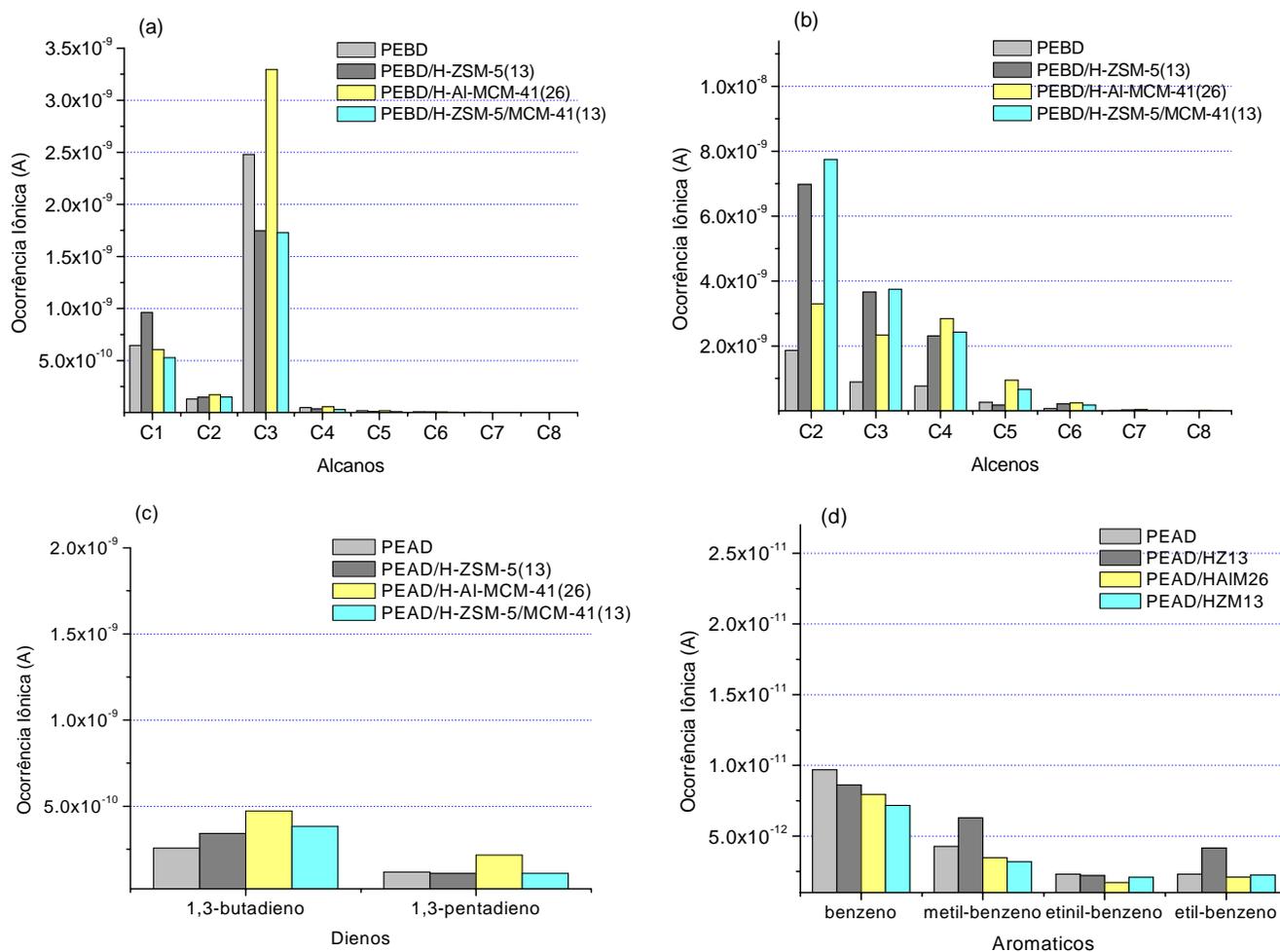


Figura 38 Ocorrência iônica de (a) alcanos, (b) alcenos (c) dienos e (d) aromáticos para o PEBD puro e misturas PEBD/catalisadores.

Resultados e Discussões

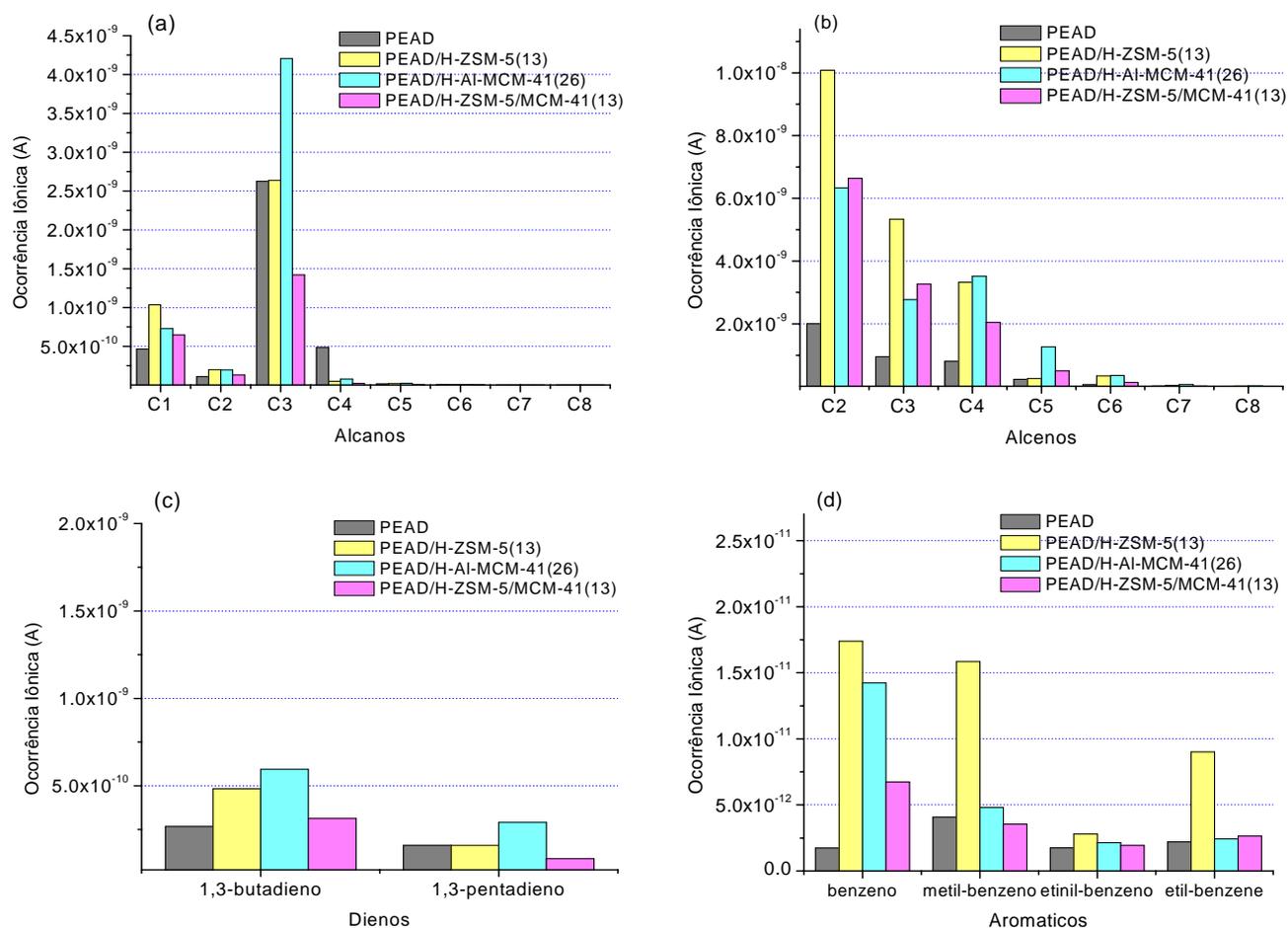


Figura 39 Ocorrência iônica de (a) alcanos, (b) alcenos (c) dienos e (d) aromáticos para o PEAD puro e misturas PEAD/catalisadores.

Devido à menor quantidade de ligações cruzadas no PEAD em relação ao PEBD, observa-se uma maior disposição à formação de fragmentos maiores ainda na primeira etapa do mecanismo reacional (formação de radicais). Isto é observado pela maior ocorrência iônica de fragmentos de n-propano para o primeiro polímero (Fig. 38 e 39 a).

Como resultado do conjunto volume/forma dos canais porosos e maior grau de ramificação do PEBD, tem-se uma maior quantidade dos fragmentos de etileno, n-propeno e n-penteno no PEAD, quando catalisados por H-ZSM-5(13) e H-Al-MCM-41(26). Em relação aos dienos, poucas diferenças foram observadas entre os polímeros, bem como, entre os processos catalisados (Fig. 38 e 39 c).

Os fragmentos alusivos a compostos aromáticos resultam de processos secundários de reforma catalítica (ciclização, isomerização e/ou hidrodesalquilação), nas espécies reativas, antes de atingirem o detector do espectrômetro de massa. Ainda que na

degradação térmica do PEBD, uma maior quantidade de compostos aromáticos seja observada, em comparação ao PEAD, quando utilizados os catalisadores H-ZSM-5(13) e H-ZSM-5/MCM-41(13), é detectada uma elevação do percentual destes compostos no segundo polímero. Isto é explicado em função da maior facilidade de difusão dos espécies reativos do polímero aos sítios ativos, e disposição morfológica dos poros.

Com base nos resultados de distribuição dos produtos de degradação e conversão das poliolefinas, assume-se que a zeólita ácida H-ZSM-5 (Si/Al = 13) e o híbrido ácido H-ZSM-5/MCM-41 apresentam maior seletividade para fins catalíticos.

De acordo com resultados apresentados anteriormente, pode-se assumir que o mecanismo anteriormente proposto por Bockhorn et al. (1999), para a degradação térmica dos polietilenos (Fig. 40), pode ser também extendido para a degradação catalítica. Como consequência, constata-se que a ação catalítica dos materiais zeolíticos empregados está diretamente ligada à formação dos radicais livres, não promovendo importantes modificações na distribuição dos produtos formados, entretanto, reduzindo efetivamente a energia de ativação de formação das espécies radicalares precursoras.

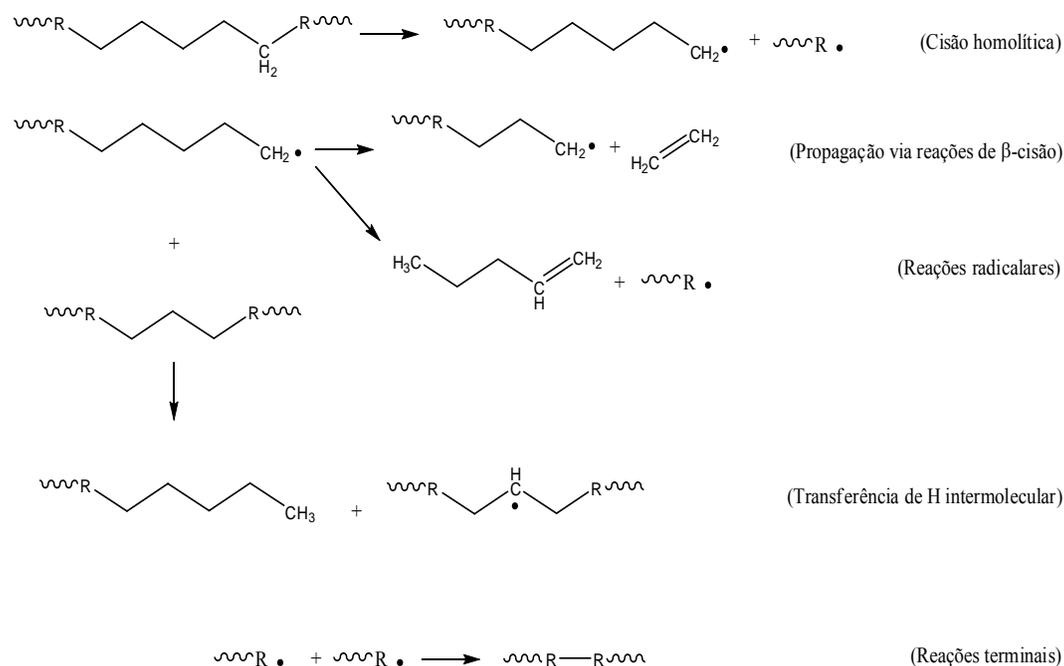
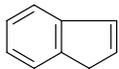
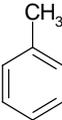
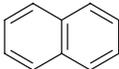
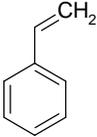
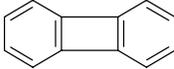
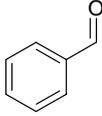
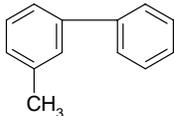


Figura 40 Mecanismo reacional de degradação térmica do polietileno.

Na Tabela 35 são sumarizados os principais fragmentos iônicos e suas respectivas atribuições, com base nos mecanismos reacionais relatados na literatura para poliésteres (SAMPERI et al., 2004), e nos espectros de infravermelho (Fig. 30 – 33 a - d) e curvas MS/SAC (Fig. 36 a - d) obtidos neste trabalho.

Tabela 35 Fragmentos iônicos da decomposição térmica e catalítica do PET.

| PET | | | | | |
|-------------------|-------|---|-------|---|-------|
| Fragmento iônico | (m/e) | Fragmento iônico | (m/e) | Fragmento iônico | (m/e) |
| $[-CH_4]^+$ | 16 |  | 78 |  | 116 |
| $[H_2C=CH]^+$ | 27 |  | 92 |  | 128 |
| $[C\equiv O]^+$ | 28 |  | 104 |  | 152 |
| H_3C-CH_3 | 30 | | | | |
| $O=C=CH_2$ | 42 | | | | |
| $[H_3C-C(=O)]^+$ | 43 |  | 106 |  | 168 |
| $[O-C\equiv O]^+$ | 44 | | | | |

Observa-se que o mecanismo seguido pelo PET, durante a degradação, apresenta caráter eletrocíclico, com predominância de *reações concertadas do tipo McLafferty* (Fig. 41). Simultaneamente, reações térmicas de alquil éteres conduzem à formação de acetoaldeídos. Por outro lado, reações de clivagem e rearranjos secundários entre fragmentos benzílicos originam compostos aromáticos polinucleares (KELSEY et al., 2005). Fragmentos menores, também derivados da quebra da cadeia principal, por sua vez, sofrem subsequente oxidação. Outro fator importante para a formação de elevados teores de CO e CO₂ é a alta reatividade da seqüência de dimetilenos, para reações oxidativas em temperaturas acima de 280 °C, sendo tal reatividade influenciada pelo grupo ester vizinho (COLIN et al., 2006).

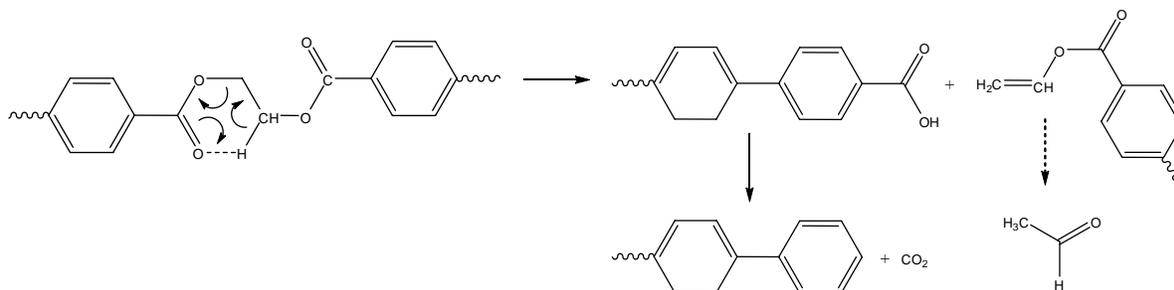
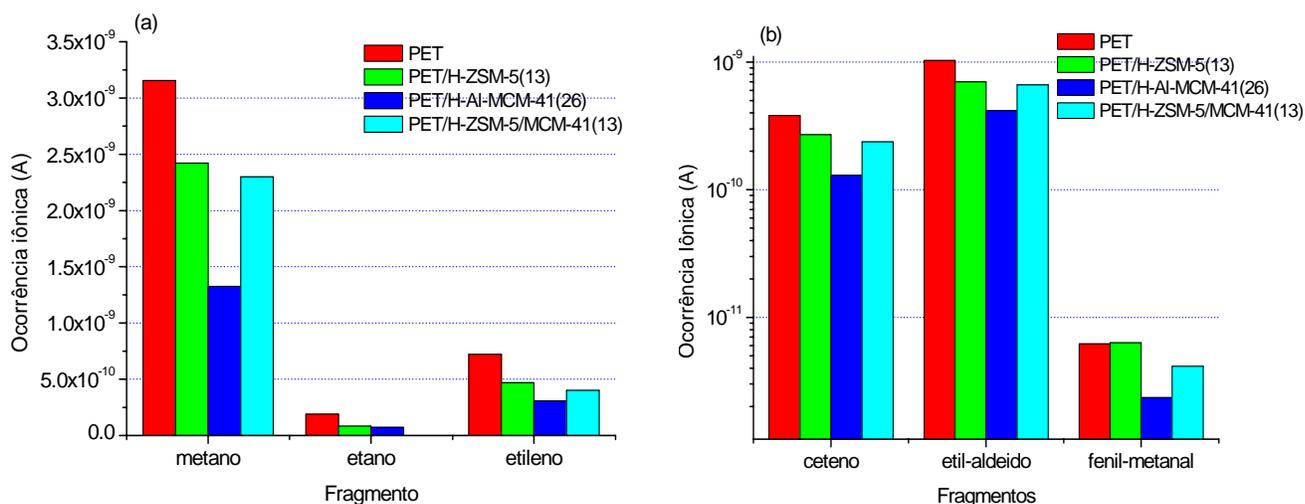


Figura 41 Reações de reforma oxo-retro-ene para a degradação térmica do PET.

Os fragmentos iônicos detectados na degradação térmica e catalítica do PET não indicaram mudanças na distribuição composicional, na qual, óxidos de carbono, compostos oxigenados e hidrocarbonetos alifáticos foram formados. A primeira classe de produtos deriva da oxidação de fragmentos menores. As substâncias do segundo grupo provêm da parte carboxílica da cadeia. Por outro lado, o grupo terciário de compostos resulta de duas fontes: alifáticos resultam dos fragmentos C_2H_4 decorrentes do etileno glicol, e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e derivados, bifenil etc) são formados por reações de reforma oxo-retro-ene (reações de *Mclafferty*) de fragmentos oriundos do ácido tereftálico.



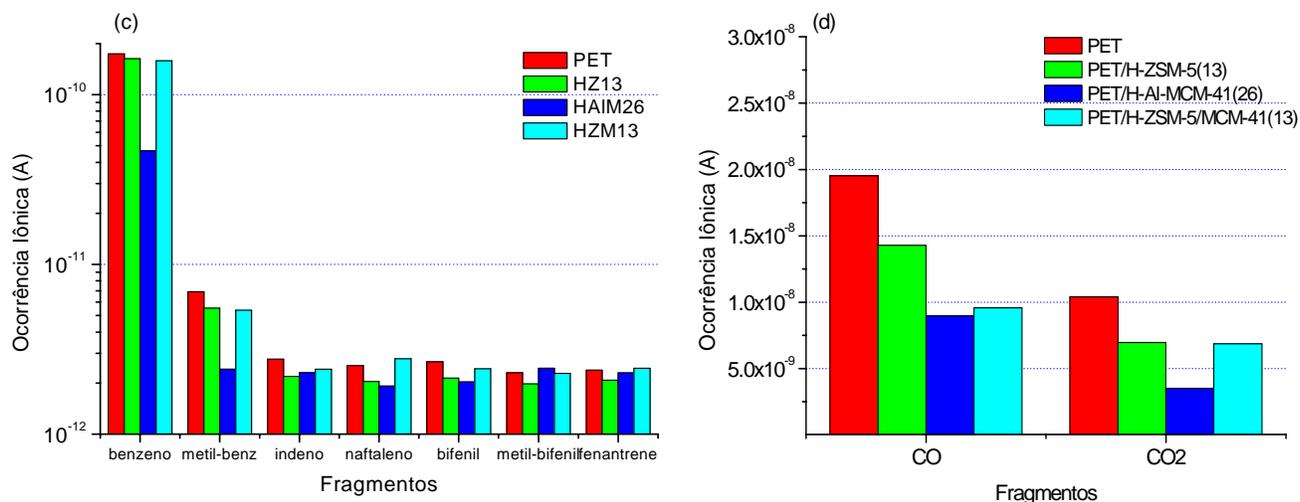


Figura 42 Ocorrência iônica de (a) hidrocarbonetos lineares, (b) carboxilados, (c) aromáticos e (d) CO e CO₂ para o PET puro e misturas PET/catalisadores.

Ainda que os resultados de infravermelho tenham indicado a presença de possíveis espécies relacionadas a ácidos carboxílicos, não foram detectados tais fragmentos no espectrômetro de massa, em consequência de rearranjos ocorridos antes da chegada dos mesmos ao detector do espectrômetro de massa.

Objetivando comparar a atividade catalítica em função da razão (Si/Al) nos materiais zeolíticos, foram confrontadas a ocorrência iônica dos principais fragmentos ($A \geq 1 \times 10^{-9}$) para três polímeros (Fig. 43 e 44).

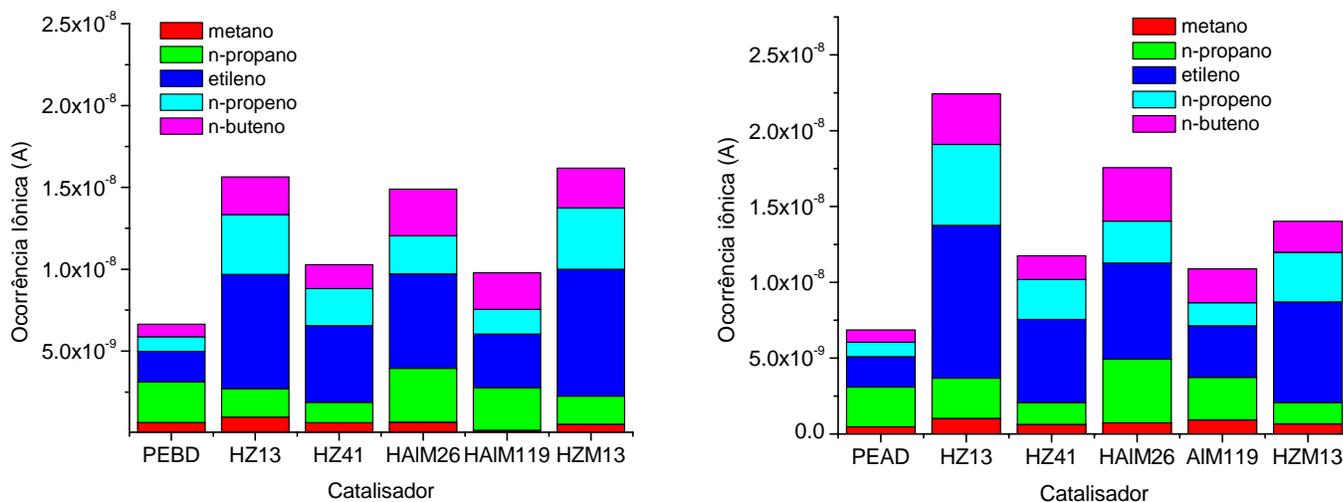


Figura 43 Perfil de fragmentação do (a) PEBD e (b) PEAD em função da razão Si/Al.

Na Figura 43 é mostrado o aumento na quantidade de fragmentos de etileno, n-propano, n-propeno e n-butenos em todos os sistemas catalisados, em comparação ao processo térmico. Todavia, quanto maior o percentual de alumínio incorporado, menor é a seletividade devido à redução na acidez total dos catalisadores.

Para a conversão dos polietilenos de baixa e alta densidades, tem-se que os catalisadores HZ13 e HZM13 apresentam maior eficiência catalítica, uma vez que estes promovem uma sensível redução das energias de ativação e melhor seleção dos produtos formados, como resultados de suas características estruturais (volume e arranjo dos micro e mesoporos e área superficial) e acidez superficiais.

No caso do PET, a degradação catalítica não desmostrou-se hábil, pois além da pouca redução na energia de ativação do sistema, baixa seletividade de fragmentação foi constatada. Por outro lado, sutis variações na distribuição dos fragmentos de conversão foram detectadas com a variação da quantidade de alumínio no catalisador heterogêneo H-Al-MCM-41, sendo um indicativo de que peneiras moleculares com alto valor da razão (Si/Al) poderiam converter melhor o PET (Fig. 44).

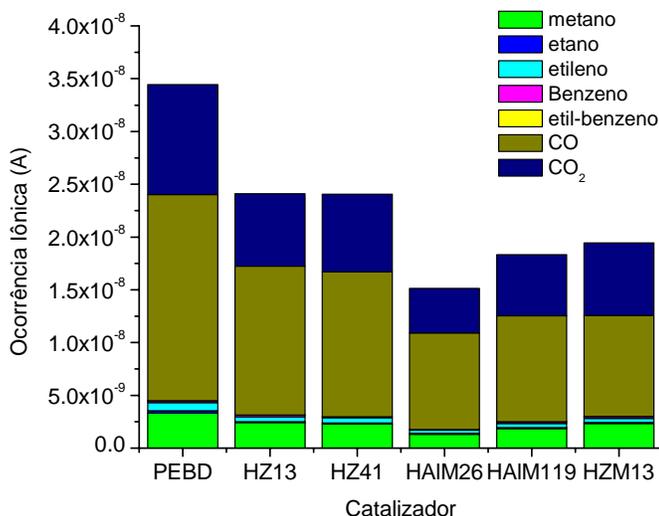


Figura 44 Perfil de fragmentação do PET em função da razão Si/Al.

Por fim, tomando-se com o base a aplicabilidade dos catalisadores na reciclagem dos diversos polímeros, pode-se inferir que, do ponto de vista comercial, os catalisadores HSM-5 e H-ZSM-5/MCM-41 podem ser empregados como alternativa na obtenção de misturas de hidrocarbonetos para o enriquecimento de frações de petróleo e/ou na

recuperação parcial dos monômeros precursores. Por outro lado, embora H-Al-MCM-41 não tenha apresentando elevada seletividade frente à fragmentação dos polietilenos, sua aplicação pode ser viabilizada na produção de frações de gás propano, com fins energéticos.

A aplicação dos referidos catalisadores na degradação do PET ainda que não conduza à formação de produtos de valor agregado, demonstra aplicabilidade em questões ambientais, pois sua utilização reduziria a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) (MARTÍN-GULLÓN et al. 2001). Tais compostos demonstram alta toxicidade ao homem por apresentarem caráter cancerígeno ou carcinogênico. Por outro lado, tais catalisadores reduziriam a liberação de monóxido de carbono para a atmosfera, quando comparado o processo de combustão deste poliéster.

5

5. Conclusões

- Os materiais zeolíticos ZSM-5, Al-MCM-41 e o híbrido ZSM-5/MCM-41, foram sintetizados via método hidrotérmico, com razões silício/alumínio próximas as propostas nos géis de síntese.
- As características físico-químicas dos catalisadores foram determinadas pelas técnicas de FTIR, ICP-OES, TG/DTA, DRX, EDX, MEV e isotermas de absorção de N₂, sendo confirmado a formação das fases micro (HZ) e mesoporosas (HAIM) e híbrida (HZM).
- O processo de decomposição dos PEBD e PEAD ocorre em apenas um evento, com temperaturas iniciais de 387 e 398 °C, respectivamente. No PET, dois eventos de decomposição são observados, com temperaturas iniciais de degradação de 390 e 571 °C.
- Os valores de energia de ativação do PEBD e PEAD variam em média entre 210 e 238 kJmol⁻¹, quando calculados pelos métodos cinéticos não-isotérmicos clássicos. No caso do PET, tais energias apresentaram valores entre 285 e 328 kJmol⁻¹.
- Os valores de energias de ativação calculados pelos modelos FWO e VZK (múltiplas razões de aquecimento) apresentam valores superiores àqueles determinados pelos métodos não-isotérmicos clássicos (única razão de aquecimento).
- As energias de ativação obtidas pelo método isotérmico, são inferiores aos valores médios calculados através dos modelos não-isotérmicos, apresentando valores de 156 (PEBD), 168 (PEAD) e 212 kJmol⁻¹ (PET).

- O mecanismo de decomposição no estado sólido dos PEBD e PEAD foi modificado de R3 (método isotérmico) e R2 (método não-isotérmico) para A2 nos processos catalíticos (método não-isotérmico).
- O emprego dos catalisadores H-ZSM-5, H-Al-MCM41 e H-ZSM-5/MCM-41, demonstraram elevado potencial na redução das temperaturas de conversão, redução do tempo de craqueamento e estreitamento da distribuição dos produtos gasosos formados, para os PEBD e PEAD.
- Os produtos de degradação térmica e catalítica das poliolefinas são hidrocarbonetos leves, substancialmente, metano, etileno, n-propano, n-propeno, e pequena quantidade de aromáticos C₆-C₈.
- A acentuada redução na energia de ativação, aliada à formação de elevadas quantidades de produtos leves, indicam a alta aplicabilidade das zeólitas ácidas H-ZSM-5 (13) e H-ZSM-5/MCM-41(13), no craqueamento das poliolefinas.
- Embora, neste trabalho, não tenha sido possível a conversão direta de PE em frações de hidrocarbonetos similares às da gasolina, tais matérias podem ser convertidas em produtos para o enriquecimento de processo de conversão FCC.
- Ainda que os diferentes catalisadores não tenham conduzido a degradação do PET à formação de produtos de valor agregado, estes demonstraram aplicabilidade na redução de PAH emitidos durante a degradação térmica do polímero, para o meio ambiente.

6

6. Referências Bibliográficas

ALVES, M., PASTORE, H. O., Micropor. Mesopor. Mat., 47 (2001) 397.

ARAÚJO, A.S., SOUZA, C.D.R., SOUZA, M.J.B., FERRNANDES JR., V.F., PONTES, L.A.M.; Stud. Surf. Sci. Catal. 141 (2002) 467.

ASTM D1248-05 Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials For Wire and Cable. American Society for Testing and Materials (1989).

BELTRAN, R. NAVARRO; J. Anal. Appl. Pyrol., 76 (2006).

BENDAS, M. E., DAY, M., SANDER, K., HO, R., WILES. D. M.; J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981) 277.

BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING U., SCHWALLER, D.; J. Anal. Appl. Pyrol., 48 (1999) 93.

BORCHARDT, H. J., DANIELS, F.; J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41.

BRAGA, M. M.; Estudo do comportamento térmico no estado sólido de alguns complexos de Cr(III), Fe(III), e Co(III) – Teste de modelos cinéticos; Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (1989).

BRECK, D. W.; Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley & Sons, New York, 65 (1975)

CARROLL, B., MANCHE, E. P.; Thermochem. Acta, 449 3 (1972).

CHANG, C. D., SYLVESTRI, A. J.; U.S. Patent. # 3.928.483 (1975).

CHEN, C., LI, H., DAVIS, M.E.; *Microporous Mater.*, 2 (1993) 17-26.

CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*, Editora Moderna LTDA., São Paulo, 1981.

COAST, A., REDFERN, J.; *Nature*, 201 (1964) 68.

COLIN, X., VERDU, J.; *C. R. Chimie* 9 (2006), in press.

CONCEIÇÃO, M. M., Estudo de degradação térmica de adoçante com aspartame; Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa (2004).

CORMA, A., FORANCE, V., NAVARRO, M. T., PEREZ-PARIENTS, J.; *J. Catal.*, 148 (1994) 569.

CORMA, A.; *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.

DENQ B. L., CHIU W. Y., LIM K. F.; *J. Apply. Polym. Sci.*, 66 (1997) 1855.

DESHPANDE, G., REZAC, M. E.; *Polym. Degrad. Stabil.* 76 (2002) 17–24

DODWELL, G. W., SAND L. B.; Particle synthesis and properties of zeolite catalysts for synthesis gas-gasoline conversion, Department of Energy, Washington, DC, (1984) 403p.

DOYLE, C.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 5 (1961) 285 – 292.

EIMER, A., PIERELLA, L. B., MONTI, G. A., ANUNZIATA, O. A.; *Catal. Comm.*, 4 (2003) 118 – 123.

F. SAMPERI, C. PUGLISI, R. ALICATA, G. MONTAUDO; *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 3–10.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; Catálise Heterogênea, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FLYNN, J. H., WALL, L. A., OZAWA, T.; J. Res. Nat. Bur. Stand., 70(A) 6 (1966) 487.

FOOK, M. V. L., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., SOUZA, N. A., SANTOS, Z. I. G.; Coleta seletiva de resíduos urbanos – Conscientização e importância da reciclagem. II Encontro de Extensão da UFPB. João Pessoa (1995).

FREEMAN, E. S., CARROL, B.; J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).

GAO, Z., AMASAKI, I., NAKADA, M.; J. Anal. Appl. Pyrol., 67 (2003) 1.

GUPTA, A. K., PAILWAL, D. K., BAJAJ, P.; J. Appl. Polym. Sci., 58 (1995).

HANDCOCK, J. D., SHARP, J. H.; J. Am. Ceram. Soc., 55, 2 (1972) 74.

HOLLAND, B. J., HAY, J. N.; Polymer 43 (2002) 1835.

HOROWITZ, H. H. METZGER, R.; Anal. Chem., 35 (1963) 1964.

HUANG, L., CHEN, H., LI, Q.; Chin. Pat. Appl. 981109349 (1999).

IOSHIDA, M. I.; Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: influência de variações estruturais no ligante, sobre os parâmetros cinéticos; Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (1993).

ISHIHARA, Y., NAMBU, H., IKEMURA, T., TAKESUE, T.; J. Apply. Polym. Sci., 38 (1989) 1491-1501.

IVANOVA, S. R., GUMEROVA, E. F., MINSKER, K. S., ZAIKOV, G. E., BERLIN, A. A.; Prog. Polym. Sci., 15 (1990) 193.

JACOBS, P. A., BEYER, H. J., VALYON, J.; Zeolites, 1 (1981) 161.

JENEKHE, S. A., LIN, J. W., Thermochim. Acta, 61 (1983) 287 – 299.

KELSEY, D. R., KIIBLER, K. S. , TUTUNJIAN, P. N.; Polymer, 46 (2005) 8937.

KLOETSTRA, K. R., ZANDBERGEN, JANSEN, J. C., VAN BEKKUM, H.;
Microporous Mater., 6 (1996) 287-293.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULLI, J. C., BRCK, J. S.;
Nature, 359 (1992) 710.

LEE, K. H., NOH, N. S., SHIN, D. H., SEO, Y.; Polym. Degrad. Stabil., 78 (2002) 539-
544.

LEVENSPIEL, O.; Chemical Reaction Engineering, New York: John Wiley & Sons
(1972).

LIN, Y. H., HWU, W. H., GER., M. D., YEN, T. F., DWYER., J.; J. Molec. Catal. A -
Chem., 171 (2001) 143-151.

LIVOV, B. V.; Thermochim. Acta, 315 (1998) 145.

LUNA, F. Jr.; Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova, 24 (2001) 885-
892.

MADHUSUDANAN, P. M., KRISHNAN, K., NINAN, K. N.; Thermochim. Acta., 221
(1993) 13.

MARCILLA, A. BELTÁN, M. I., HERNÁNDEZ, F., NAVARRO, R.; Appl. Catal. A -
Gen., 278 (2004) 37.

MARCILLA, A., GÓMEZ, A., MENARGUES, S.; Polym. Degrad. Stabil. 89 (2005) 454 -
460

MARTÍN-GULLÓN, I., ESPERANZA, M., FONT, R.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 58–59 (2001) 635–650.

MORDI, R. C., FIELDS, R., DWYER, J.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 29 (1994) 45-55.

MURALEEDHARAN, K., KANNAN, M. P.; *Thermochim. Acta*, 359 (2000) 161.

NUNES, L. M., OLIVEIRA, M. M., SANTOS, I. M. G., CONCEIÇÃO, M. M., SOUSA, A. G., MACHADO, J. C.; *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 359.

OLLIS, W. D., RAMSDEN, C. A.; *Adv. Heterocycl. Chem.*, 19, 1 (1976).

PARK, S. E., KIM, D. S., CHANG, J. S., KIM, W. Y.; *Catal. Today* 44 (1998) 301- 308.

PARKS, J. W., OH, S. C., LEE, H. P., KIM, H. T., YOO, K. O.; *Polym. Degrad. Stabil.* 67 (2000) 535 – 540.

PASTORE, H. O., MUNSIGNATTI, M., BITTENCOURT, D. R. S., RIPPEL, M. M.; *Microp. Mesopor. Mat.*, 32 (1999) 211.

PIMENTEL, A. S., ARBILLA, G., *Química Nova* 21 (3), 263 (1998).

PROUT, E. G., TOMPKINS F. C.; *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 485.

ROQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T.; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.

SADIKI, A.; *Polym. Stabil.*, 85 3 (2004) 1045.

SAMPERIA, F., PUGLISIA, C., ALICATAB, R., MONTAUDOB, G.; *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 3–10.

SANTOS, J. C. O., Parâmetros termoanalíticos, cinéticos e reológicos de óleos comestíveis comerciais; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa (2001).

SCHULZ-EKLOFF , G., RATHOUSKY, J., ZUKAL, A.; Micropor. Mesopor. Mat. 27 (1999) 273–285.

SCOTT, D. S., CZERNIK, S. R., PISKORZ, J., RADLEIN, D.; Energ. Fuel, 4 (1990) 407 - 411.

SEDDEGI, Z. S., BUDRTHUMAL, U., AL-ARFAJ, A. A., AL-AMER, A. M., BARRI, S. A. I.; Appl. Catal. A – Gen. 225 (2002) 167–176.

SELVARAJ, M., PANDURANGAN, A., SESHADRI, K. S., SINHA, P. K., KRISHANAEAMY, V., LAL, K. B.; J. Mol. Catal. A, 186 (2002) 173.

SESHADRI, K. S., SINHA, P. K., LAL, K. B.; Appl. Catal. A – Gen., 242 (2003) 347–364.

SESTAK, J., TALANTA; J. Thermal. Anal. Cal., 13, 567 (1966).

SESTÁK, J.; J. Thermal. Anal. Cal., 16 (2), 503 (1979).

SESTÁK, J.; SATAVA, V., WENDLANT, W. W.; Thermochim. Acta, 7, 332 (1973).

SHUGAR, G. J., The Chemist's Ready Handbook, Mcgraw-Hill Inc., USA, 1990.

SILVA, M. C. D., Obtenção e avaliação do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (*Bixa orellana*, L.); Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa (2005).

SINFRÔNIO, F. S. M., SANTOS, J. C. O., PEREIRA, L. G., SOUZA, A. G., CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES JR., V. J. , FONSECA, V. M.; J. Therm. Anal. Cal., 79 (2005) 393 – 399.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIROTTI, R. A., ROQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T.; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.

SING, K. S. W.; *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 2201.

SONGIP, A. R., MASUDA, T., KUWAHARA, M., HASHIMOTO, K.; *Energ. Fuel.*, 8 (1994) 136.

TAN, S., SU, A., LI, W., ZHOU, E.; *Macromol. Rapid Comm.*, 19 (1998) 11.

TANAKA, H., OHSHIMA, S. C., ICHIBA, S., NEGRITA, H.; *Thermochim. Acta*, 48, 137 (1981).

UNGARI, M. B.; Estudo da Influência do grau de cristalinidade nas propriedades mecânicas do polietileno tereftalato (PET) processado a baixas taxas de resfriamento; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba (1999).

VAN KREVELEN, W. C., VAN HEREDEN, HUTJENS; *Fuel*, 30 (1951) 253.

VARHEGYI, G., ANTAL, M. J., SZEKELY, T. JR., SZABO, P.; *Energ. Fuel.*, 3 (3) (1989) 329–335.

VAUGHAN, D. E. W.; Industrial uses of zeolite catalysts. Chemical Society. Specific Publication, 33 (1978) 294.

VIDYA, K., GUPTA, N.M., SELVAM, P.; *Mater. Res. Bull.*, 39 (2004) 2035 - 2048.

VYAZOVKIN, S. , WIGHT, C. A.; *Thermochim. Acta.*, 340 (1999) 53 – 68.

WALENDZIEWSKI, J., STEININGER, M.; *Catal. Today*, 65 (2001) 323–330.

WARD, J. W; *J. Catal.*, 11 (1968) 238.

WENDLANDT, W. W., SESTAK, J., SATAVA, V.; *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 333.

WENDLANDT, W. W.; *Thermal Analysis*, Third Edition. New York, John Wiley and Sons, (1986).

WOO, E. M., KO, T. Y.; *Colloid. Polym. Sci.*, 274 (1996) 309.

WU, B., WANG, Y. Z., WANG, X. L., YANG, K. K., JIN, Y. D., ZHAO, H.; *Polym. Degrad. Stabil.*, 76 (2002) 401–409.

YANG, J., MIRANDA, R., ROY, C.; *Polym. Degrad. Stabil.*, 73 (2001) 455.

YOSHIOKAA, T., GRAUSEB, G., EGERB, C., KAMINSKY, W., OKUWAKI, A.; *Polym. Degrad. Stabil.*, 86 (2004) 499-504.

ZHOU, C., CLOUGH, S. B.; *Polym. Eng. Sci.*, 28 (1988) 65.

ZSAKÓ, J.; *J. Therm. Anal. Cal.*, 46 (1996) 1845.

ZSAKÓ, J.; *J. Therm. Anal. Cal.*, 5, 2 (1973) 239.

Anexos