



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THEREZA HELENA AZEVEDO SILVA

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLICLORETO DE VINILA
PÓS CONSUMO UTILIZANDO CATALISADORES
MICRO/MESOPOROSOS DO TIPO ZSM-35/MCM-41**

São Cristóvão (SE)

2019

THEREZA HELENA AZEVEDO SILVA

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLICLORETO DE VINILA
PÓS CONSUMO UTILIZANDO CATALISADORES
MICRO/MESOPOROSOS DO TIPO ZSM-35/MCM-41**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

São Cristóvão (SE)

2019

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586p Silva, Thereza Helena Azevedo
Pirólise térmica e catalítica de policloreto de vinila pós consumo
utilizando catalizadores micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-
41 / Thereza Helena Azevedo Silva ; orientador Marcelo José
Barros de Souza - São Cristóvão, 2019.
100 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Pirólise. 3. PVC (cloreto de polivinila).
4. Catalisadores. I. Souza, Marcelo José Barros de orient. II.
Título.

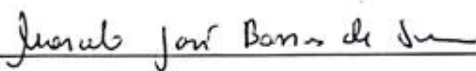
CDU 66.092-977:678.743.2

THEREZA HELENA AZEVEDO SILVA

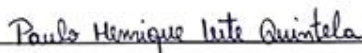
**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLICLORETO DE VINILA PÓS
CONSUMO UTILIZANDO CATALISADORES MICRO/MESOPOROSOS DO TIPO
ZSM-35/MCM-41**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

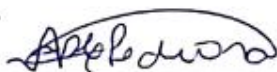
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza (Presidente– Orientador – PEQ/UFS)



Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (Membro Externo–DEQ/UFS)



Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa (Membro Externo–DQI/UFS)



Prof. Dr. José Jailton Marques (Membro Interno – PEQ/UFS)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Elisabete e Almir, cujo esforço e
dedicação fizeram com que
eu chegasse até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Quando um ciclo se fecha, é hora de agradecer. Gostaria de começar agradecendo a Deus e à Maria Santíssima por me guiarem todos os dias nos objetivos que traço na minha vida.

Quero agradecer também aos meus pais, Elisabete e Almir, que enfrentaram tudo e a todos para que a educação fosse minha melhor arma para vencer os obstáculos impostos a mim.

Agradeço aos meus irmãos, Natália e Gabriel, pelo incentivo, pelo carinho e pelo apoio de sempre.

Agradeço a Ícaro, meu parceiro de vida, pela paciência, pelo companheirismo e por estar ao meu lado em todas as horas.

Agradeço às minhas amigas-irmãs, Poliana e Isabela, pela amizade de todos esses anos, por me ouvirem sempre que foi preciso, e por me mostrarem que não estou só.

Aos amigos que fiz no mestrado, Raí, Thaís, Washington, Dani, Mayara, Hariel e Thiago, por compartilharem da mesma angústia, das mesmas preocupações, da mesma rotina e também da sensação de dever cumprido no final de tudo.

À família Skill, por sempre entenderem a importância do Mestrado para mim. Em especial, à Deise, por flexibilizar, sempre que possível, meus horários, para que os compromissos do mestrado e da Skill fossem cumpridos.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza e Prof. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza, pela paciência, organização e orientação impecáveis e pelo conhecimento transmitido, que me possibilitaram cumprir com todas as etapas desse ciclo.

Ao LABCAT e ao LSCAT pelo apoio durante as análises experimentais deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS pelo apoio durante a realização deste trabalho. Em especial à Kathyanne, pela amizade durante esses dois anos e pela ajuda, sempre que preciso.

À coordenação de Aperfeiçoamento de pessoas de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

A todos, o meu muito obrigada!

RESUMO

O policloreto de vinila (PVC), tem sido amplamente utilizado para diversas finalidades devido ao seu baixo preço e boa durabilidade, sendo este um dos materiais sintéticos mais importantes e comercializados atualmente. Entretanto, seu descarte de forma incorreta contribui para uma alta geração de resíduos. Na perspectiva de valorização energética e reciclagem desses resíduos, a pirólise de resíduos de PVC tem se mostrado um dos métodos mais promissores de reciclagem e valorização energética. O presente trabalho estudou a pirólise térmica do PVC pós-consumo bem como sua pirólise catalítica utilizando catalisadores micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41. O MCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, a zeólita ácida HZSM-35 foi obtida através de troca iônica a partir de um material comercial e os catalisadores micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41 foram desenvolvidos pelo método da mecanissíntese nas proporções mássicas de 25/75, 50/50 e 75/25. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Os testes de pirólise foram realizados em uma termobalança na faixa de temperatura de 30 a 900 °C e utilizando as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Os difratogramas de raios X do ZSM-35/MCM-41 mostraram os picos característicos do MCM-41 e da zeólita ZSM-35 com boa cristalinidade. Os resultados da adsorção de N₂ a 77 K mostraram que o MCM-41 apresenta isoterma tipo IV e a zeólita ZSM-35 apresenta isoterma tipo I e os materiais ZSM-35/MCM-41 apresentaram isotermas com características do tipo I e IV. A área total dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 diminuiu à medida que a proporção MCM-41 diminuiu no catalisador. Os resultados da pirólise térmica mostraram que o PVC se decompõe em dois eventos principais, entre 200 e 400 °C, e entre 400 e 600 °C. A decomposição catalítica do PVC ocorreu em dois estágios, e os parâmetros taxa de aquecimento e composição do catalisador influenciam no processo de pirólise. Nas condições estudadas, os catalisadores ZSM-35/MCM-41 promoveram diminuição nas temperaturas médias dos eventos de decomposição do PVC e apresentaram valores de conversão satisfatórios.

Palavras-chave: pirólise, PVC, catalisadores micro/mesoporosos.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC), has been widely used for various purposes due to its low price and good durability, this being one of the most important and commercialized materials currently. However, incorrect its disposal contributes to high waste generation. In the perspective of energy recovery and recycling, the pyrolysis of PVC waste has proved to be one of the most promising methods of recycling and energy recovery. The present work studied a thermal pyrolysis of post-consumer PVC as well as its catalytic pyrolysis using micro/mesoporous catalysts type ZSM-35/MCM-41. The MCM-41 was synthesized by the hydrothermal method, the HZSM-35 acid zeolite was obtained by ion exchange and the micro/mesoporous catalysts ZSM-35/MCM-41 were developed by the mechanical method in the following mass proportions: 25/75, 50/50 and 75/25. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption/desorption of N₂ at 77 K. The pyrolysis tests were performed in a thermobalance in the temperature range of 30 to 900 °C and using heating rates of 5, 10 and 20 °C min⁻¹. The ZSM-35/MCM-41 X-ray diffractograms showed the characteristic peaks of MCM-41 and ZSM-35 zeolite with good crystallinity. The adsorption of N₂ at 77 K showed that the MCM-41 presents type IV isotherm and the ZSM-35 zeolite presents type I isotherm and the ZSM-35/MCM-41 materials presented isotherms with type I and IV characteristics. The total area of the ZSM-35/MCM-41 catalysts decreased as the MCM-41 ratio decreased in the catalyst. The thermal pyrolysis results showed that PVC decomposes into two main events, between 200 and 400 °C, and between 400 and 600 °C. The catalytic decomposition of PVC occurred in two stages, and the parameters heating rate and catalyst composition influence the pyrolysis process. Under the studied conditions, the ZSM-35/MCM-41 catalysts promoted a decrease in the average temperatures of the PVC decomposition events and showed satisfactory conversion values.

Keywords: pyrolysis, PVC, micro/mesoporous catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema bidimensional de canais da ZSM-35.	22
Figura 2: a) estrutura unitária FER; b) Conglomerado de unidades; c) Estrutura ortorrômbica em 3D.	23
Figura 3: Família M41S: MCM-41 (estrutura hexagonal); MCM-48 (estrutura cúbica) e MCM-50 (estruturalamelar).....	24
Figura 4: Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41.	25
Figura 5: Fórmula estrutural e tridimensional do monômero da molécula de PVC.....	28
Figura 6: Aplicações do PVC mundialmente.	29
Figura 7: Distribuição global da produção de PVC.....	30
Figura 8: Aplicações do plástico por tipo de resina.....	31
Figura 9: Gestão de resíduos plásticos (Tipos de reciclagem)	34
Figura 10: Processo de desidrocloração	40
Figura 11: Principais etapas para a síntese do MCM-41	43
Figura 12: Principais etapas para a síntese da zeólita ácida (HZSM-35)	44
Figura 13: Difrátogramas de raios-X do MCM-41 calcinado e não calcinado.	48
Figura 14: Difrátogramas de raios-X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 25/75.....	50
Figura 15: Difrátogramas de raios-X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 50/50.....	50
Figura 16: Difrátogramas de raios-X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 75/25.....	51

Figura 17: Difrátogramas de raios-X a baixo ângulo do MCM-41 e dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções.	52
Figura 18: Difrátogramas de raios-X a alto ângulo da zeólita HZSM-35.	53
Figura 19: Difrátogramas de raios-X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 25/75.	54
Figura 20: Difrátogramas de raios-X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 50/50.	54
Figura 21: Difrátogramas de raios-X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 75/25.	55
Figura 22: Difrátogramas de raios-X a alto ângulo da zeólita HZSM-35 e dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções.	56
Figura 23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra de ZSM-35.	57
Figura 24: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra de MCM-41.	58
Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 75/25 ZSM-35/MCM-41.	59
Figura 26: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 50/50 ZSM-35/MCM-41.	60
Figura 27: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 25/75 ZSM-35/MCM-41.	60
Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para as amostras de MCM-41, ZSM-35 e para os catalisadores ZSM-35/MCM-41.	61
Figura 29: Curvas de conversão para a pirólise térmica do PVC em diferentes taxas de aquecimento.	64

Figura 30: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC usando a zeólita ZSM-35 em diferentes taxas de aquecimento.	65
Figura 31: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC usando o MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	67
Figura 32: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	68
Figura 33: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	68
Figura 34: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	69
Figura 35: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	71
Figura 36: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	72
Figura 37: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	73
Figura 38: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	74
Figura 39: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	75
Figura 40: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	76
Figura 41: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento	77
Figura 42: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.	78

Figura 43: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento. 79

Figura 44: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75 à taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. 80

Figura 45: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ 81

Figura 46: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 à taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades estruturais do MCM-41.....	49
Tabela 2: Propriedades texturais dos materiais microporosos, mesoporosos e micro/mesoporosos.....	63
Tabela 3: Temperaturas necessárias para 90% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.....	83
Tabela 4: Temperaturas necessárias para 80% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.....	85
Tabela 5: Temperaturas necessárias para 70% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BHJ – Barrett-Joyner-Halenda

D_p – diâmetro de poro

DRX – Difractometria de Raios X

DTG – Termogravimetria Derivada

FCC – Fluid Catalytic Cracking

FER – Ferrierita

HDPE – High Density Polyethelene

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LDPE – Low Density Polyethelene

MCM-41 – Mobil Composition of Matter 41

MCM – 48 Mobil Composition of Matter 48

MCM-50 – Mobil Composition of Matter 50

MEV – Microscopia Eletrônica de varredura

m_i – massa inicial da amostra

m_f – massa remanescente (final)

PE – Polietileno

PET – ostereftaslato de polietileno

PP – polipropileno

PS – poliestireno

PVC – policloreto de vinila

S – área superficial específica

TG – Análise Termogravimétrica

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil 5

ZSM-35 – Zeolite Socony Mobil 35

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1 Zeólitas.....	20
3.1.1 Uso das zeólitas na catálise	21
3.2 Zeólita ZSM-35.....	22
3.2 MCM-41	23
3.3 Materiais micro/mesoporosos	26
3.4 PVC.....	28
3.5 O uso de polímeros pela sociedade.....	30
3.5.1 Classificação dos polímeros	32
3.6 Reciclagem de polímeros.....	33
3.7 Pirólise	35
3.7.1 Pirólise Térmica	36
3.7.2 Pirólise Catalítica	37
3.8 Pirólise de PVC.....	39
4. Metodologia	42

4.1	Preparação dos catalisadores	42
4.1.1	Síntese do MCM-41	42
4.1.2	Preparação da zeólita HZSM-35.....	44
4.1.3	Preparação dos catalisadores compósitos micro/mesoporosos.....	45
4.2	Caracterização dos catalisadores.....	45
4.2.2	Difratometria de raios-X (DRX)	45
4.2.3	Adsorção de nitrogênio a 77K.....	45
4.2.4	Cálculo da distância interplanar	46
4.2.5	Ensaio de pirólise térmica e catalítica.....	46
5.	Resultados e Discussão	48
5.1	Difratometria de Raios X.....	48
5.2	Adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K.....	56
5.3	Pirólise térmica do PVC	63
5.4.	Pirólise catalítica do PVC	65
6.	Conclusões	88
7.	Sugestões para trabalhos futuros	90
8.	Referências	91

1. Introdução

O policloreto de vinila (PVC) é um termoplástico altamente versátil e um dos mais importantes polímeros industriais (MARCILLA & BELTRÁN, 1995). O PVC tem sido amplamente utilizado para diversas finalidades devido ao seu baixo preço e boa durabilidade (KIM, 2001), sendo assim um dos materiais sintéticos mais importantes e comercializados atualmente (YU et al., 2015). Entretanto, há alta geração de resíduos contendo PVC que não são tratados corretamente, e na perspectiva de valorização energética e reciclagem desses resíduos, um método de tratamento desejável para este polímero deve ser ambientalmente correto e economicamente viável. Além disso, é essencial tratar a alta quantidade de resíduos de PVC de maneiras tecnicamente viáveis. Em vista desses três aspectos, a pirólise de resíduos de PVC é provavelmente um dos métodos mais promissores (KIM, 2001).

A pirólise é geralmente definida como a quebra da estrutura de uma determinada matéria prima (polímeros, biomassa ou petróleo) com auxílio da energia térmica na ausência de oxigênio (ABBAS-ABADI et al, 2015). Ela tem sido considerada um dos métodos mais viáveis de reciclagem de resíduos plásticos visando obter combustíveis gasosos ou líquidos, ou ainda, para recuperar os monômeros e contribuir para a preservação do meio ambiente (SHAH et al., 2010; KUMAR et al., 2011), já que a produção de resíduos poliméricos, tais como os polímeros pós-consumo é alta (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005) porque a reciclagem ainda é inadequada.

A pirólise catalítica de uma matéria prima à base de hidrocarbonetos sobre um catalisador ácido para gerar produtos de alto valor agregado é uma opção (HOLM et al., 2011) para atenuar as limitações da pirólise térmica, diminuindo a temperatura de reação (ou energia de ativação) e aumentando a seletividade a produtos valiosos (COELHO et al., 2012).

Embora as tecnologias para a pirólise de resíduos plásticos sejam razoavelmente bem desenvolvidas, o melhoramento deste processo exige um conhecimento mais acentuado de certos aspectos considerados fundamentais, como as reações envolvidas e os parâmetros que podem influenciá-las (LIN, YANG, 2005; ABBAS-ABADI et al., 2014), além das propriedades do catalisador utilizado (SERRANO et al., 2012; AHMAD et al., 2013).

Diversos catalisadores tem sido estudados para a pirólise de plásticos, entre os de maior destaque encontram-se: MCM-41, catalisadores zeolíticos (ZSM-5, zeólitas X e Y), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa, catalisador de FCC, entre outros. Nos anos de 1998 e 2000, Serrano e colaboradores compararam o desempenho do catalisador MCM-41 com o da zeólita ZSM-5 e da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa comercial na reciclagem de plásticos. Serrano e colaboradores (2005) também utilizaram ZSM-5 em sua forma ácida e Al-MCM-41 para investigar a pirólise catalítica do polietileno de baixa densidade (LDPE). Em 2009, Olazar e colaboradores utilizaram o catalisador de FCC para a pirólise catalítica do polietileno de alta densidade (HDPE).

A zeólita ZSM-35 (ferrierita) é conhecida pela sua alta estabilidade a tratamentos térmicos/hidrotérmicos, químicos e acidez intrínseca (RAKOCZY et al., 2007). No entanto, a rede microporosa de zeólitas pode resultar em limitações de difusão intracristalina (GROEN, 2007). As reações que envolvem moléculas volumosas requerem estruturas com diâmetros de canal em escala de mesoporos (MELO et al., 1999). Dessa maneira, destaca-se o MCM-41 como material da família M41S mais popular e amplamente estudado (MEYNEM et al., 2009; GONZALEZ et al., 2009). Essa peneira molecular de fase hexagonal é um material constituído por um arranjo de canais hexagonais unidimensionais e uniformes. Este material apresenta algumas características interessantes para aplicações catalíticas e adsorptivas, tais como: grande volume de poros, possibilidade de ajuste do tamanho de poro e alta área superficial, além de boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (SELVAM et al., 2001).

O presente trabalho apresenta grande importância para o estudo de pirólise catalítica de PVC pós-consumo, uma vez que, na literatura, ainda não são encontrados trabalhos que utilizem catalisadores compósitos micro/mesoporosos para este fim. Dessa maneira, o desenvolvimento de um material que reúna características micro e mesoporosas com propriedades atrativas para usos em catálise, visando a produção de hidrocarbonetos leves, de alto valor agregado, amplia a discussão acerca de uma nova alternativa e possibilita o aprimoramento do processo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a aplicação de catalisadores heterogêneos compósitos micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41 na pirólise catalítica de PVC pós-consumo, visando a valorização desse resíduo em produtos mais nobres, de alto valor agregado.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41 através do método hidrotérmico;
2. Obter a zeólita ZSM-35 na forma ácida, a partir da zeólita ZSM-35 comercial;
3. Obter via mecanossíntese catalisadores micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41 com diferentes razões micro/meso;
4. Caracterizar os materiais sintetizados por difratometria de raios-X (DRX) e adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K;
5. Estudar a pirólise térmica do PVC pós-consumo;
6. Estudar as reações de pirólise do PVC na presença dos catalisadores micro-mesoporosos;

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Zeólitas

As zeólitas são um grupo de um grande número de minerais naturais e sintéticos com características comuns que são classificadas como aluminosilicatos cristalinos de estrutura complexa, sendo estas compostas também por metais alcalinos ou alcalinos terrosos, as zeólitas são constituídas por uma rede tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , onde T pode representar Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co etc, unidos entre si por meio de átomos de oxigênio (DAVIS & LOBO, 1992). Por apresentarem diâmetro de poro inferior a 2,0 nm, as zeólitas são classificadas como materiais microporosos (IUPAC et al., 1985).

Essa microestrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores ao tamanho do poro, que varia de uma zeólita para outra. Essa característica é chamada de seletividade e permite a adsorção seletiva. (FLANIGEN, 1980).

As zeólitas foram introduzidas comercialmente no final de 1954 como adsorventes na separação e purificação industrial, com uma ampla gama de setores sendo beneficiados por suas propriedades. Dentre diversos materiais porosos as zeólitas se destacam devido à versatilidade de aplicações em diversos setores da indústria, como, por exemplo: a indústria química, o refino de petróleo e a indústria petroquímica (FLANIGEN, 1980). Além da adsorção (adsorventes seletivos), a isomerização do xileno, a síntese de aminas, a alquilação do tolueno para p-xileno, a síntese de etilbenzeno, a catálise por seletividade geométrica (“shape-selective”) e suas aplicações na troca iônica (BRAGA & MORGON, 2007). Além disso, a partir da descoberta de novas composições e estruturas, por diversos meios de síntese, esse material cristalino pode assumir novas propriedades diversificando ainda mais seu *hall* de aplicações (FLANIGEN, 1980; WEITKAMP, 2000).

A proporção de alumínio é uma propriedade de extrema importância para as zeólitas, desta maneira, essa propriedade pode afetar a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos ácidos de Brønsted, bem como a estabilidade térmica, a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da célula unitária (BRAGA & MORGON, 2007).

O tetraedro AlO_4^- proporciona o surgimento de uma carga negativa na rede estrutural, que é contrabalanceada por um cátion de metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos (em geral, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) presentes estrutura porosa da zeólita. Dessa maneira, pode haver troca de cátions, ou a substituição destes por outros. Quando estes cátions são trocados por prótons, os sítios ácidos da zeólita são formados. Esta troca permite a modificação das propriedades originais das mesmas. Quanto maior o número de alumínio, maior a capacidade de troca iônica para a zeólita (WEITKAMP, 2000).

3.1.1 Uso das zeólitas na catálise

A estrutura porosa das zeólitas confere propriedades particulares, o que as tornam catalisadores adequados com alta conversão, boa estabilidade catalítica e alta seletividade para certos produtos em várias reações (GIANNETTO et al, 2000)

O desequilíbrio de cargas entre os átomos de silício e alumínio na rede cristalina proporciona um elevado número de sítios ativos determinando a alta reatividade e seletividade das zeólitas (MONTE & RESENDE, 2005).

Existem características físico-químicas das zeólitas que asseguram sua capacidade catalítica. Dentre essas características podem ser citadas (LUNA, SCHUCHARDT, 2001; BRAGA, MORGON, 2007):

- Estrutura da rede (topologia e forma dos poros);
- Alta capacidade de adsorção e área específica;
- Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas de acordo com a porcentagem de Si (relação Si/Al);
- Sítios ativos (que podem ser ácidos) cuja força e concentração pode ser modificadas para atender a uma aplicação específica;
- Canais de tamanho e cavidades compatíveis com o tamanho de diversas moléculas utilizadas na indústria e que são capazes de conferir seletividade de forma, seletividade para as espécies de reagentes, produtos e estado de transição.

A acidez apresentada pelas zeólitas pode ser de dois tipos: acidez de Brönsted, doadores de prótons de Lewis, aceitadores de par de elétrons (WEITKAMP, 2000). Alguns experimentos feitos com a forma ácida das zeólitas demonstram que atividade catalítica é diretamente

proporcional à quantidade de sítios ácidos (BRAGA, MORGON, 2007), sendo assim as zeólitas se mostram uma atraente alternativa para a catálise.

3.2 Zeólita ZSM-35

A Ferrierita, também conhecida como ZSM-35, pertence a uma categoria de zeólitas de estrutura ortorrômbica I4 e topológica FER (XU et al., 1996). Ela possui um sistema bidimensional de canais interceptados perpendicularmente. O canal unidimensional de anéis com 10 membros encontra-se em paralelo com a direção [001] e possui 0.54nm x 0.42 nm (4,2 x 5,4 Å) de diâmetro, já o canal unidimensional de anéis com 8 membros encontra-se em paralelo com a direção [010] e possui 0.48nm x 0.35 nm (3,5 x 4,8 Å) de diâmetro. Os canais de anéis de oito membros contêm cavidades esféricas com um tamanho de cerca de 6-7 Å. (XU et al., 1995; BYGGNINGSBACKA et al., 1998; CHEN et al., 2014). A Figura 1 representa o sistema bidimensional de canais da ZSM-35.

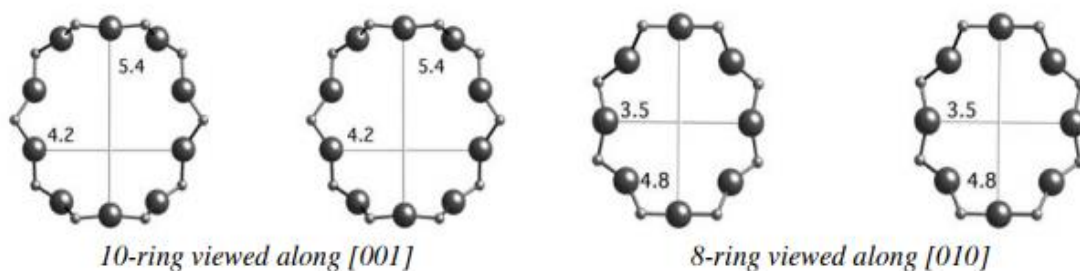


Figura 1: Sistema bidimensional de canais da ZSM-35.

Fonte: Adaptado de BAERLOCHER et al, (2007).

A ZSM-35 foi sintetizada primeiramente por Plank et al, (1977). Sendo a abreviatura ZSM (“Zeolite Socony Mobil”) dada pelas indústrias Mobil e Union Carbide que passaram a produzi-la entre os anos 1965 e 1975 obtiveram uma vasta variedade desta família de zeólitas (SHERMAN, 1999).

Esta categoria de zeólita vem sendo amplamente utilizada na conversão de hidrocarbonetos, como a isomerização, polimerização, aromatização, craqueamento etc. (XIE et al., 2000). Sua ampla utilização na indústria, principalmente a indústria química e petroquímica advem de características como a capacidade de troca iônica, acidez, estabilidade

térmica e hidrotérmica, área superficial apropriada e seletividade (FLANIGEN, 1980; LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. Em seu interior, há a possibilidade de formação de grandes cavidades internas ou de uma série de canais que atravessam toda a zeólita (BRAGA, MORGON, 2007). A Figura 2 mostra a estrutura da ZSM-35.

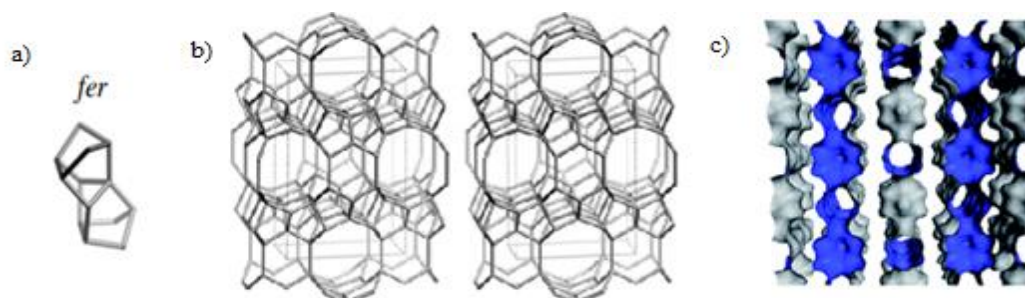


Figura 2: a) estrutura unitária FER; b) Conglomerado de unidades; c) Estrutura ortorrômbica em 3D.

Fonte: Adaptado de BAERLOCHER et al, (2007) e ZHANG et al, (2016).

3.2 MCM-41

Em 1992, cientistas da Mobil Oil Corporation sintetizaram materiais mesoporos ($2\text{ nm} < dp < 50\text{ nm}$) ordenados, obtendo uma nova família dessas estruturas com tamanho de poros bem definidos e ajustáveis, com grandes áreas específicas, da ordem de $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, a qual foi denominada M41S (KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992). Os pesquisadores da Mobil introduziram tensoativos de auto-montagem como agentes direcionadores de estrutura para direcionar a formação dos materiais mesoestruturados de SiO_2 (KRESGE et al, 1992). A chamada família M41S compreende os seguintes membros: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (BECK et al., 1992).

Com relação à estrutura, o MCM-41 apresenta estrutura hexagonal e sistema unidirecional de poros cilíndricos. Já o MCM-48 possui estrutura cúbica e poros interconectados em sistema tridimensional. Por fim, o MCM-50 apresenta estrutura lamelar, sem grupo espacial de simetria, constituída de camadas de sílica na presença de camadas duplas de surfactante na região intragaleria (VARTULI et al., 1994). Os poros de cada um dos

materiais da família M41S são formados pelo direcionador de estrutura, que rege a formação do material resultando em diferentes formatos de poros (KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992). A Figura 3 mostra as estruturas dos membros da família M41S:

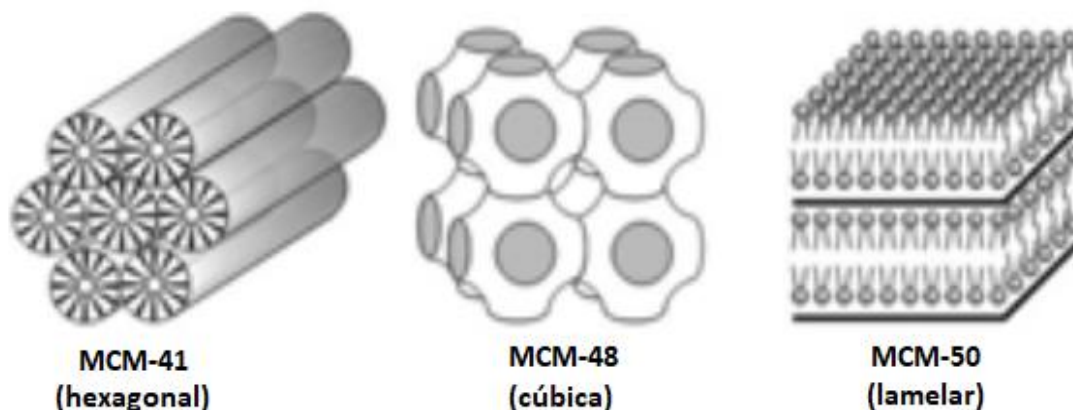


Figura 3: Família M41S: MCM-41 (estrutura hexagonal); MCM-48 (estrutura cúbica) e MCM-50 (estruturalamelar)

Fonte: Adaptado de MASCARENHAS et al, (2001).

O MCM-41 é o material da família M41S mais popular e amplamente estudado (MEYNEM et al, 2009; GONZALEZ et al, 2009). Este material atraiu a atenção dos cientistas devido à sua superfície específica elevada, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilidade de controlar o tamanho de poros, sua hidrofobicidade e acidez e vasta aplicação catalítica em um número maior de substratos do que as zeólitas comuns (CORMA et al., 1994). Muitas vezes, é usado como modelo de comparação com outros materiais ou com aspectos fundamentais no estudo de sorção e catálise devido à simplicidade e facilidade na preparação de sua estrutura hexagonal (SELVAM et al., 2001)

O MCM-41 se destaca por seu arranjo hexagonal de mesoporos uniformes, cilíndricos e unidimensionais com diâmetros de poro variando de 15 a 100 Å (KRESGE et al, 1992; BECK et al, 1992), dependendo do direcionador e das condições de síntese, conferindo a esses materiais grande importância tecnológica (GONZALEZ et al., 2009)

O MCM-41 tipicamente tem áreas de superfície altas, que vão de 700 m²/g até 1200 m²/g, e volumes de poros grandes e capacidades de sorção de hidrocarbonetos que podem

superar $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ e maiores (BECK et al., 1992). Os poros são muito uniformes e com distribuições estreitas. Esses poros unidirecionais estão dispostos em uma estrutura hexagonal sobre escalas de comprimento micrométrico (MEYNEM et al., 2009) permitindo o acesso a moléculas grandes, como polietilenoglicol (PEG), polipropileno (PP), celulose, triacilglicerídeos, ácidos graxos etc (LACERDA et al., 2013). A Figura 4 mostra um modelo para a estrutura mesoporosa hexagonal do MCM-41.

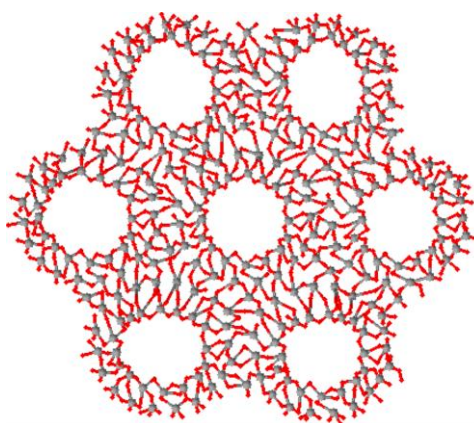


Figura 4: Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41.

Fonte: adaptado de VARTULLI et al., (1994).

As peneiras moleculares, de forma geral, vêm sendo utilizadas para diversos fins, dentre elas como catalisadores e suportes de elevada capacidade de adsorção em processos industriais e troca iônica (MELO et al., 1999; LACERDA et al., 2013).

O tamanho de poros do MCM-41 de até 10 nm é ideal para o processamento de moléculas com diâmetros maiores que os de microporos das zeólitas. Sua capacidade catalítica é favorecida pela sua elevada área de superfície e grande acessibilidade do sistema de poros, além de serem adsorventes altamente eficientes (MELO et al., 1999).

As paredes dos poros consistem em sílica amorfa, e podem conter vários heteroelementos (por exemplo, Al, Ti, Co, Zr, Cu, Fe, Zn, etc.). Ao alterar as condições de síntese, é possível alterar o material e, em seguida, criar novos tipos de estruturas pertencentes à família M41S (MEYNEM et al., 2009). Para aumentar a acidez desses materiais, pode-se empregar uma substituição de heteroátomos, particularmente alumínio, dentro da rede de sílica

para modificar a composição do material (GONZALEZ et al., 2009). Pode haver também uma adaptação para o MCM-41 clássico, os poros podem ser adaptados a diâmetros entre $d_p = 1,5$ e 10 nm. As paredes dos poros são finas com espessura entre 1 e 1,5 nm. A presença dessas paredes de poros finos conduz a baixas estabilidades químicas e hidrotérmicas (CHEN et al., 1993). A estrutura da parede dos poros consiste em rede desordenada de pontes de siloxano e grupos silanol livres, que podem atuar como núcleos de reação com espécies químicas apropriadas. Este fato permite que o material MCM-41 original se comporte como uma matriz para adsorção controlada e liberação de moléculas orgânicas, sem necessidade de funcionalização da parede do poro (VALLET-REGI et al., 2000).

Devido às aplicações potenciais em vários campos, muitos esforços vêm sendo feitos para adaptar tanto o tamanho quanto a estrutura desses materiais (VALLET-REGI et al., 2000). Entretanto, esse processo geralmente envolve modificações na forma de síntese da estrutura do MCM-41 (FENG et al., 1997).

3.3 Materiais micro/mesoporosos

Kloetstra et al, (1996) são considerados um dos pioneiros na utilização de materiais híbridos micro/mesoporosos. Desde então, o desenvolvimento destes materiais vem sendo aprimorado (SANTANA et al., 2015). Os sólidos inorgânicos microporosos e mesoporosos (com diâmetros de poros ≤ 20 Å e 20-500 Å, respectivamente) encontraram grande utilidade como catalisadores devido à sua grande área superficial interna (BECK et al., 1992). Esses sólidos de estrutura cristalina se assemelham às zeólitas. (KRESGE et al., 1992). As zeólitas estão entre os materiais porosos mais conhecidos e amplamente aplicados como catalisadores devido a características como seletividade e estabilidade (VALLET-REGI et al., 2001).

No entanto, as reações que envolvem moléculas volumosas requerem estruturas com diâmetros de canal em escala de mesoporos (CORMA, 1997; MELO et al., 1999). Uma nova estratégia de síntese desenvolvida pela Mobil Oil Corporation permitiu a descoberta de materiais estruturados com poros maiores que os das zeólitas, a exemplo da família M41S, composta pelo MCM-41, MCM-48 e MCM-50, sintetizada no início da década de 1990 (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992). Tipicamente, esses materiais são sintetizados por autoassemblagem

de sílica-surfactante em que as espécies inorgânicas se condensam simultaneamente, dando origem a formação de compósitos ordenados mesoporosos. (VALLET-REGI et al., 2001). O membro com maior destaque da família é o M41S MCM-41, que apresenta um arranjo de mesoporos hexagonais, uniforme e unidimensional. Este também possui elevada área superficial específica, capacidade de geração de acidez, entretanto bem menor que nas zeólitas (BECK et al., 1992).

Essas duas classes de materiais vêm sendo utilizadas extensivamente como catalisadores heterogêneos, pois suas microestruturas permitem o acesso de moléculas a grandes cavidades e superfícies internas que aumentam a atividade catalítica e a capacidade de adsorção (BECK et al., 1992). Diante disso, com o objetivo de se obter materiais com características aprimoradas e que podem ser aplicados em diversos processos industriais, o desenvolvimento de materiais micro/mesoporosos vem sendo cada vez mais estudado (SANTANA et al., 2015). A intenção é unir em um único material a elevada acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica das zeólitas, com a de difusão de moléculas grandes nos mesoporos do MCM-41 (GROEN et al., 2002).

Neste híbrido micro/mesoporoso há a possibilidade de combinação de dois materiais com propriedades complementares, que originam um único material com propriedades diferentes das originais e que não são encontradas convencionalmente (JOSE; PRADO, 2005). Assim, as propriedades desses materiais de estrutura micro/mesoporosa pode gerar um catalisador compósito que seja atrativo para fins industriais, em especial, aplicações em catálise (JOSE; PRADO, 2005; SANTANA et al., 2015).

Neste contexto, alguns autores utilizam a mecanossíntese, técnica de processamento de materiais em estado sólido que envolve a mistura de partículas em pó para produzir um material homogêneo (SURYANARAYANA, 2001), para a produção de catalisadores micro/mesoporosos, como: Machado et al, (2014) promoveram a pirólise catalítica do ácido oleico; e Santana, et al, (2015) realizaram o craqueamento de frações de petróleo. Ambos os trabalhos utilizam catalisadores micro/mesoporosos à base de ZSM-12, MCM-41 e MCM-48.

3.4 PVC

O PVC, ou policloreto de vinila, O PVC é um termoplástico altamente versátil e um dos mais importantes polímeros industriais (MARCILLA & BELTRÁN, 1995). Este plástico de origem petrolífera possui 57% de peso em cloro e 43% de peso em carbono e hidrogênio. É um plástico de baixa cristalinidade, preparado pela polimerização do cloreto de vinila a temperaturas de cerca de 50 °C (CASTRO, 2013). Existem dois tipos principais de PVC, rígido e flexível. O PVC rígido é o produto obtido diretamente da polimerização e, como o próprio nome indica, é duro e, muitas vezes, frágil. O PVC flexível é obtido pela mistura com uma variedade de plastificantes, o que leva a um material macio e maleável (AGUADO & SERRANO, 1999). Apresenta a fórmula química $(C_2H_3Cl)_n$, e sua estrutura molecular está representada na Figura 5.

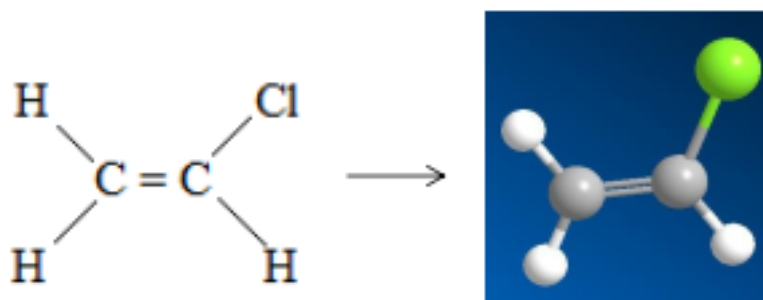


Figura 5: Fórmula estrutural e tridimensional do monômero da molécula de PVC.

Fonte: Castro, (2013).

O PVC tem sido amplamente utilizado para diversas finalidades, devido ao seu baixo preço e boa durabilidade (KIM, 2001). Dentre suas diversas aplicações, o PVC é considerado um material isolante, sendo adequado para aplicações elétricas e eletrônicas como no isolamento de fios e cabos. Outras aplicações do PVC estão no transporte, na construção (tubagens e caixilharia de portas e janelas), em botas, folhas de PVC para alimentos, dispositivos médicos, bolsas de sangue, interiores automotivos, embalagens, cartões de crédito e couro sintético (CASTRO, 2013; SHARUDDIN et al., 2016). O PVC é, por conseguinte, um dos materiais sintéticos mais importantes e comercializados atualmente (YU et al., 2015). Algumas de suas aplicações são mostradas na Figura 6.

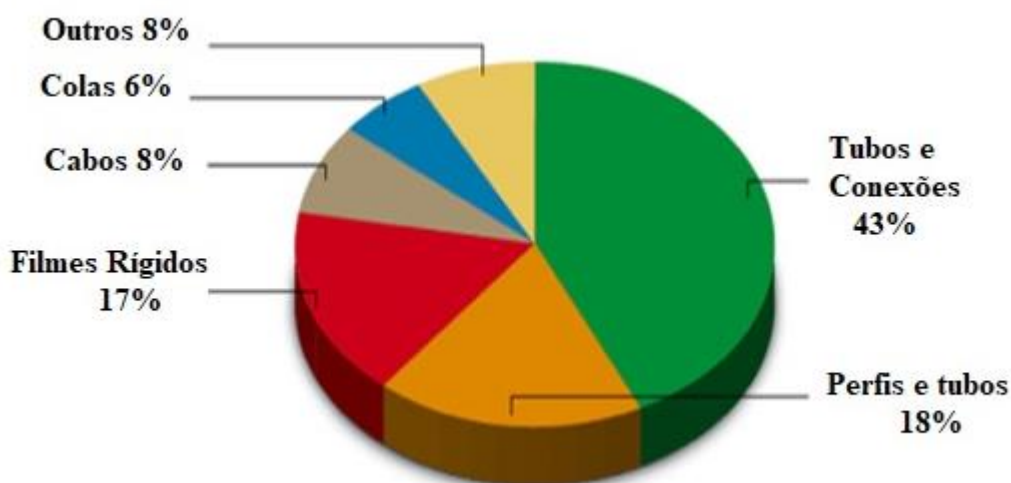


Figura 6: Aplicações do PVC.

Fonte: Adaptado de YU et al., (2015).

É estabelecido em muitas publicações que o PVC, quando puro, apresenta propriedades mecânicas como rigidez, resistência à água e a produtos químicos, entretanto, sua principal desvantagem é a instabilidade térmica e fotoquímica (MARCILLA & BELTRÁN, 1995, KIM, 2001, CASTRO, 2013). O PVC é instável sob a ação da luz e do calor, visto que, nestas condições, ocorre a quebra das ligações da macromolécula, libertando cloro na forma de cloreto de hidrogênio (KIM, 2001; CASTRO, 2013, YU et al., 2015). Tipicamente tem sido relatado que esta quebra pode ser evitada quando se adiciona estabilizantes na composição (CASTRO, 2013).

Uma ampla gama de aditivos é incorporada durante a produção de PVC, possibilitando a melhora de suas propriedades mecânicas e térmicas além da ampliação suas aplicações. (YU, et al., 2015). Os plastificantes são compostos com baixas massas moleculares, que adicionados ao PVC puro, permitem uma maior versatilidade no que diz respeito às suas propriedades, tornando esse polímero mais estável e ampliando assim as aplicações desse material (CASTRO, 2013). Além dos plastificantes, é incorporado ao PVC outros componentes, como modificadores de impacto, preenchedores e extensores (AGUADO & SERRANO, 1999).

O consumo de PVC contribui para 12% da demanda total de plásticos utilizados pela sociedade, segundo dados de 2013. A capacidade global de produção de PVC foi de cerca de 61 milhões de toneladas em 2013. Desse total, a China foi responsável por metade e a América do Sul por cerca de 2%, como pode ser observado na Figura 7. O consumo mundial de PVC em 2013 atingiu 38,5 milhões de toneladas. Estima-se que a demanda global aumentará em cerca de 3,2% ao ano até 2021 (YU et al., 2015).

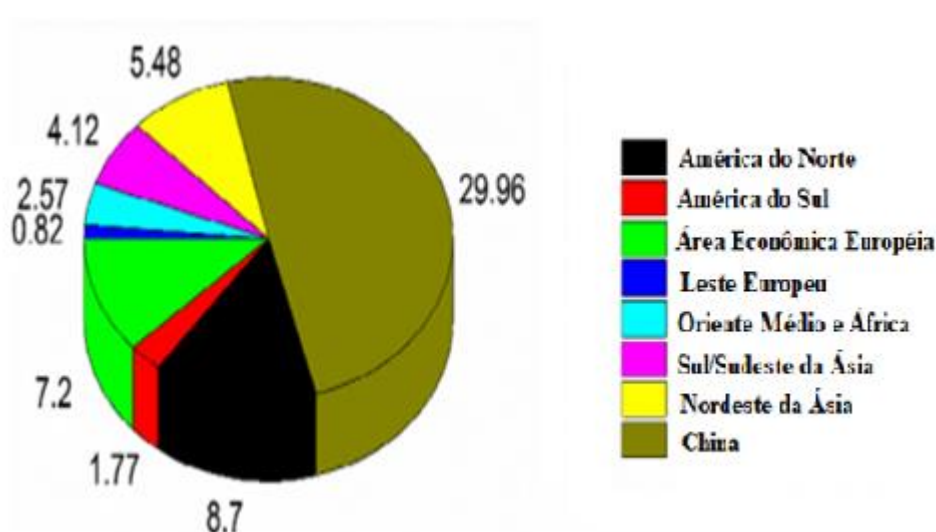


Figura 7: Distribuição global da produção de PVC.

Adaptado de YU et al., (2015).

3.5 O uso de polímeros pela sociedade

Segundo AGUADO & SERRRANO (1999), os materiais que hoje são conhecidos como plásticos têm sua origem em 1847 com Shönbein, mas sua aceitação e comercialização se dá somente durante a Segunda Guerra Mundial com os polímeros naturais derivados da borracha. Devido à sua versatilidade e baixo custo, os polímeros vêm aumentando sua participação no dia-a-dia da sociedade nas últimas décadas. Os principais motivos do aumento contínuo da demanda por esta commodity são (AGUADO & SERRRANO, 1999):

- São sólidos de baixa densidade, o que permite produzir objetos leves;
- Têm baixa condutividade térmica e elétrica, portanto, são amplamente utilizados como isolantes;
- São facilmente moldados nas formas desejadas;

- Exibem alta resistência à corrosão e baixa degradação;
- São materiais altamente duráveis e de baixo custo.

A Figura 8 mostra o percentual das aplicações do plástico na indústria brasileira.

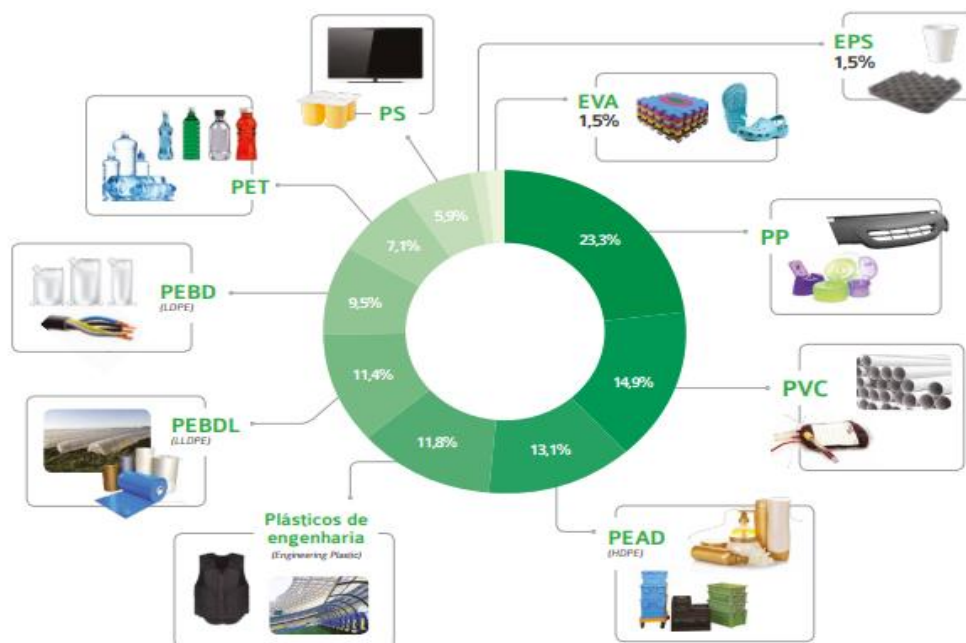


Figura 8: Aplicações do plástico por tipo de resina

Fonte: Adaptado de ABIPLAST, (2014).

Segundo a ABIPLAST (2014) - Associação Brasileira das Indústrias do Plástico - os tipos de plásticos mais consumidos atualmente são os Polietilenos (PE), Polipropilenos (PP), Poliestirenos (PS), Policloreto de vinila (PVC) e tereftalatos de polietileno (PET), sendo estes chamados de commodities devido à sua grande produção e aplicação. Em razão do seu alto consumo o gerenciamento deste vasto fluxo de resíduos representa uma grande preocupação social e ambiental. Atualmente, a reciclagem dessas matérias-primas representa uma área de crescente interesse no meio científico (ABBAS-ABADI et al., 2015).

Observa-se claramente que a produção de polímeros sintéticos representada principalmente por Polietilenos (PE), Polipropilenos (PP), Poliestirenos (PS), Policloreto de vinila (PVC) e tereftalatos de polietileno (PET) está crescendo expressivamente no mundo. A quantidade de plástico consumida por pessoa no Brasil é de 32 Kg, enquanto que nos EUA, Alemanha, Reino

Unido, Itália, Espanha, Austrália, Japão, Coreia e Taiwan é superior a 100 Kg (APPE et al., 2016).

Polímeros são comumente classificados de acordo com dois critérios principais: mecanismo de comportamento térmico e polimerização. As classificações são importantes do ponto de vista da reciclagem de polímeros, porque o método mais adequado para a degradação de um determinado polímero está intimamente relacionado às suas propriedades térmicas e ao seu mecanismo de polimerização (AGUADO & SERRANO, 1999).

3.5.1 Classificação dos polímeros

Os termoplásticos são polímeros que sofrem um amolecimento quando aquecidos à temperatura particular, em consequência da ausência de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Portanto, os resíduos de termoplásticos podem ser facilmente reprocessados por aquecimento e admitir uma nova forma. Do ponto de vista comercial, os termoplásticos mais importantes são: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de polivinila (PVC) e tereftalato (PET) (AGUADO & SERRANO, 1999).

O processo sequencial de incorporação de moléculas monoméricas na cadeia polimérica crescente é chamado de polimerização. Como consequência, as unidades repetitivas de polímeros de adição têm a mesma composição química dos monômeros. Exemplos de polímeros de adição incluem PE, PS, PVC, etc. (AGUADO & SERRANO, 1999).

É importante classificar os polímeros de forma correta pois, após serem utilizados, estes materiais passam a constituir resíduos que devem ser corretamente tratados, como disposto na Lei Federal 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, abordando as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos.

Considerando, prioritariamente, o grau e a extensão do impacto à saúde pública e ao meio ambiente dos resíduos gerados, a lei estabelece que haja o compromisso firmados entre o poder público e o setor empresarial, no qual cabe aos fabricantes, importadores, distribuidores e

comerciantes dos produtos tomar todas as medidas necessárias para assegurar a implementação e operacionalização do sistema de logística reversa, no qual abrange, entre outras medidas: disponibilização de postos de entrega de resíduos reutilizáveis e recicláveis; atuação em parceria com cooperativas ou outras formas de associação de catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis para garantir a correta destinação destes resíduos.

3.6 Reciclagem de polímeros

Embora os produtos duráveis de PVC possuam uma longa vida útil em comparação com outros plásticos, eles acabarão se tornando resíduos sólidos (SADAT-SHOJAI & BAKHSHANDEH, 2011; YU et al., 2015). O desperdício de PVC é um dos mais problemáticos, devido às dificuldades em tratá-lo de maneira ecologicamente correta (KIM, 2001).

Atualmente é comum que a deposição de PVC seja feita em aterros, entretanto a redução da capacidade de aterro viável, a persistência ambiental e a perda de valor químico/calorífico dos plásticos tornam a deposição em aterro uma opção indesejável e insustentável que representa um problema considerável para as gerações futuras. Um caminho mais adequado é a reciclagem (YU et al., 2015). A incineração e a reciclagem se mostram como alternativas para o aterro. A incineração de resíduos de PVC, no entanto, é bem conhecida por gerar poluentes atmosféricos como o HCl e a dioxina (KIM, 2001).

Existem basicamente quatro tipos de reciclagem e reutilização de plásticos, categorizados como primários (reextrusão), secundários (mecânicos), terciários (reciclagem química), bem como reciclagem quaternária (recuperação de energia), como mostrado na Figura 9 (GOODMAN, 2014).

O tipo de reciclagem utilizado depende de vários fatores, variando de local a requisitos físicos e químicos. Os principais tipos são explicados a seguir:

- a) Reciclagem primária: é a técnica pela qual resíduos poliméricos plásticos gerados no processo produtivo são reintroduzidos no ciclo de extrusão para produzir materiais ou produtos similares (AL SALEM et al. 2009).
- b) Reciclagem secundária: utiliza-se de tratamentos mecânicos (físicos) para re-extrudar, processar e converter resíduos sólidos plásticos tipicamente misturados com polímeros virgens, com o objetivo de reduzir o custo total (AL SALEM et al. 2009).
- c) Reciclagem química: refere-se ao uso de tecnologias avançadas, realizada através de meios químicos e termoquímicos para converter materiais plásticos por despolimerização ou alteração química na estrutura do polímero (AL SALEM et al. 2009). A reciclagem química pode ser classificada como craqueamento/pirólise, gaseificação e despolimerização química (GOODMAN, 2014).
- d) Recuperação de energia: implica a recuperação de vapor, calor e eletricidade a partir de resíduos através da combustão (AL SALEM et al. 2009).

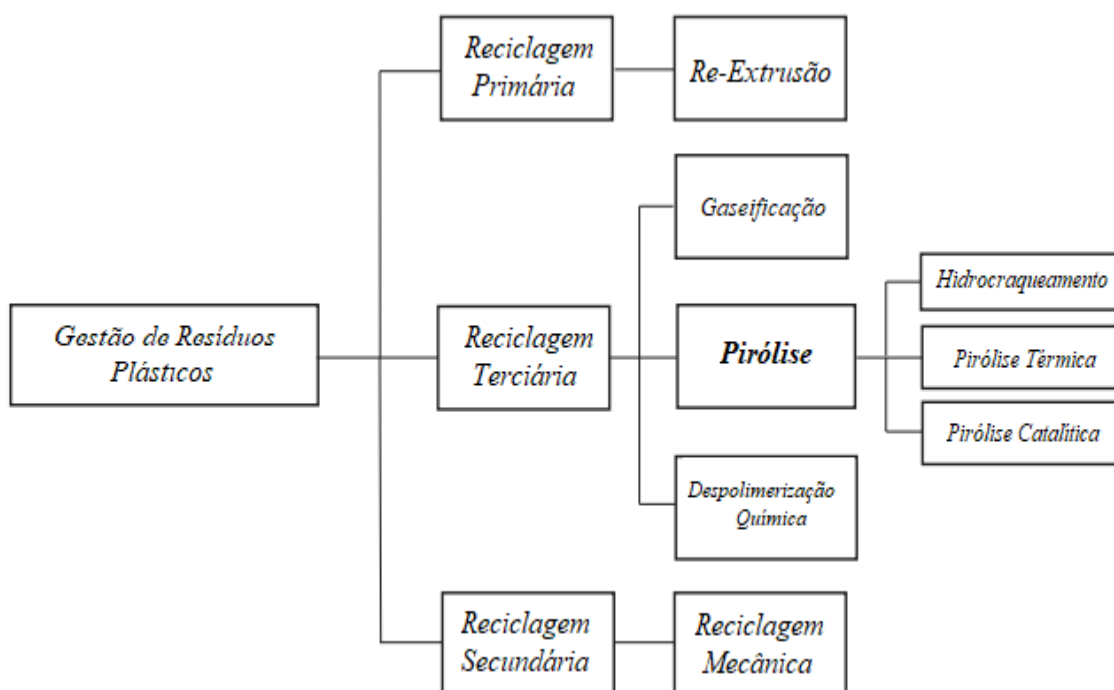


Figura 9: Gestão de resíduos plásticos (Tipos de reciclagem)

Fonte: Adaptado de GOODMAN, (2014).

A falta de homogeneidade dos resíduos sólidos urbanos torna muito difícil a reciclagem. Entre todos os quatro métodos de reciclagem, apenas a reciclagem química está em conformidade com os princípios do desenvolvimento sustentável, porque leva à formação das matérias-primas a partir das quais os plásticos são originalmente feitos. Portanto, a reciclagem química está ganhando cada vez mais a atenção dos pesquisadores (YU et al. 2015)

3.7 Pirólise

A quantidade de resíduos plásticos cresce a cada ano e com isso a preocupação ambiental com este problema aumenta na mesma medida. Dessa maneira, a pirólise vem se destacando como potencial solução para o problema. Esta é geralmente definida como a decomposição ou aquecimento controlado de um material na ausência de oxigênio (AL-SALEM et al., 2009; ABBAS-ABADI et al., 2015). Este processo, de custo relativamente baixo, pode ser térmico ou catalítico e é uma alternativa promissora que permite a conversão de polímeros em produtos de alto valor agregado, gás ou óleos combustíveis (hidrocarbonetos líquidos), além de matéria-prima para novos produtos. (AL-SALEM et al., 2009).

A pirólise, também chamada de reciclagem terciária ou química permite a geração de produtos de alto valor, como combustível ou produtos químicos a partir de resíduos plásticos. (PANDA et al., 2010). A tecnologia utilizada nesses processos pode resultar em uma industrial muito lucrativa e sustentável, proporcionando um alto rendimento e um mínimo de resíduos. (AL-SALEM et al., 2009).

Vários parâmetros influenciam o processo de pirólise e possuem forte dependência com o produto final, dentre os mais importantes, estão: (ABBAS-ABADI et al., 2015; ALMEIDA, MARQUES, 2016):

- Temperatura de degradação;
- Tempo de residência no reator;
- Relação catalisador/polímero;
- Tipo e velocidade do gás de arraste;
- Pressão no reator;

- Taxa de aquecimento;
- Massa de catalisador;
- Composição dos produtos reacionais.

Quando o tempo de residência aumenta, a composição do produto obtido muda para mais compostos termodinamicamente estáveis. A composição do produto também depende da presença ou não de catalisadores (incluindo concentrações e tipos) (ALMEIDA & MARQUES, 2016). A proporção catalisador/polímero deve ser adequada para otimizar a reação de pirólise, essa proporção pode variar de acordo com a natureza do polímero e com o catalisador utilizado. É possível perceber que, com o aumento da quantidade de catalisador, a conversão aumenta até um ponto ótimo, porém um aumento adicional na percentagem de catalisador não dá qualquer aumento apreciável na taxa de conversão. Estudos mostraram ainda que uma menor porcentagem de catalisador também proporcionará uma degradação similar do polímero, mas apenas em maior temperatura de reação (APPE et al., 2016).

A temperatura desempenha papel fundamental na produção de combustíveis pelo método de pirólise (ABBAS-ABADI et al., 2015). A alta temperatura aumenta a ruptura de ligações, o que favorece a produção de menores moléculas. Já a baixa temperatura de pirólise faz com que o polímero não se degrade completamente (APPE et al., 2016). Temperaturas mais elevadas diminuem o rendimento de hidrogênio, metano, acetileno e compostos aromáticos, enquanto as temperaturas mais baixas favorecem a geração de produtos gasosos (ALMEIDA, MARQUES, 2016). A pressão no reator também é um fator de extrema importância, diversas operações são realizadas à pressão atmosférica, que aumenta à medida que a temperatura aumenta, sendo esta um fator que também deve ser controlado para garantir boa qualidade do produto final (APPE et al., 2016). Outro parâmetro do processo, a velocidade do gás de arraste, pode afetar o transporte de massa externo aos poros e a transferência de calor convectiva do gás para as partículas de catalisador (ABBAS-ABADI et al., 2015).

3.7.1 Pirólise Térmica

A pirólise térmica envolve a decomposição de matéria-prima por meio de temperatura quando é aplicada em condições atmosféricas inertes. Este processo geralmente é conduzido a

temperaturas entre 350 e 900 °C (PANDA et al., 2010; MAMOOD et al., 2010; MONTESEVAL et al., 2014). A pirólise térmica requer altas temperaturas, o que muitas vezes resulta em produtos de baixa qualidade e com pouca seletividade (SCHEIRS, 2006). Isso ocorre porque a degradação térmica não catalisada dá origem a substâncias de baixo peso molecular. (ALMEIDA, MARQUES, 2016).

Os produtos obtidos por pirólise térmica são, geralmente, de valor comercial limitado, entretanto, a aplicação desses produtos como combustíveis vem sendo estudada. A partir da fração líquida podem ser recuperados hidrocarbonetos na faixa de gasolina (C4-C12), diesel (C12-C23), querosene (C10-C18) e óleo de motor (C23-C40) (PARK et al., 1999; SCHEIRS, 2006). A obtenção desta ampla faixa de produtos é uma das principais desvantagens desta técnica. Esses fatores limitam severamente sua aplicabilidade e aumentam o custo da reciclagem de matérias-primas de resíduos plásticos (LIN et al., 2010).

3.7.2 Pirólise Catalítica

A pirólise térmica requer altas temperaturas devido à baixa condutividade térmica dos polímeros, além de não possuir alta seletividade. Uma possível solução para reduzir essas condições de reação é o uso de pirólise catalítica. A pirólise catalítica é uma alternativa à reciclagem de resíduos de plásticos puros ou contaminados. A adição de um catalisador deverá reduzir a temperatura de decomposição, aumentar a velocidade de reação e modificar os produtos (LIN & YANG, 2005).

A pirólise catalítica promove reações de decomposição a temperaturas mais baixas e tempos mais curtos, devido à presença de catalisadores que auxiliam no processo (ALMEIDA, MARQUES, 2016). Assim, a pirólise catalítica apresenta uma série de vantagens em relação à térmica, como menor consumo de energia e formação de produtos com uma distribuição mais estreita do número de átomos de carbono, que podem ser direcionados à formação de hidrocarbonetos aromáticos com altos valores de mercado (PANDA et al., 2010).

O catalisador reduz significativamente a temperatura de degradação quando comparado com a degradação térmica pura, na ausência de catalisador. As propriedades desejáveis do

catalisador são: boa estabilidade a altas temperaturas; alta reatividade; tamanhos de poros grandes e produção baixa de coque (APPE et al., 2016). Dessa maneira, o catalisador pode promover (ABBAS-ABADI et al., 2015; ALMEIDA & MARQUES, 2016):

- Reações de decomposição em baixas temperaturas com menor consumo de energia;
- Custos reduzidos;
- Aumento do rendimento de produtos com maior valor agregado;
- Aumento da seletividade do processo;
- Reações de *cracking* mais rápidas, levando a menores tempos de residência e reatores com volumes menores;
- Inibição da formação de produtos indesejáveis;
- Obtenção de produtos líquidos com menor ponto de ebulição.

Quando os catalisadores são utilizados na pirólise ocorrem dois tipos de mecanismos de decomposição simultaneamente: a decomposição térmica e a decomposição catalítica. Como resultado, uma grande variedade de produtos é gerada, em razão dos diversos mecanismos de reação possíveis (ALMEIDA & MARQUES, 2016).

Sistemas com catalisadores homogêneos e heterogêneos são utilizados para o craqueamento de polímeros. Porém, os catalisadores heterogêneos têm se destacado devido à facilidade de separação e recuperação (ALMEIDA & MARQUES, 2016). A maioria dos estudos sobre a pirólise catalítica de resíduos de plástico utiliza materiais micro ou mesoporosos. A degradação catalítica de materiais poliméricos ocorre com uma grande variedade de catalisadores, tais como sílica-aluminas amorfas, zeólitas Y, ZSM-5, catalisadores de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) e vários catalisadores ácidos, particularmente a família de materiais MCM, como catalisadores mesoestruturados (como MCM-41, etc.), além de zeólitos (como HZSM-5), entre outros. Esses catalisadores aumentam significativamente o potencial comercial de um processo de reciclagem baseado na degradação catalítica (SERRANO et al, 1998; SERRANO et al, 2000; SERRANO et al, 2005; LIN, 2009).

Mesmo apresentando um bom desempenho, o custo do catalisador pode afetar muito a economia do processo. Para reduzir esse custo e torná-lo mais atraente do ponto de vista

econômico, pode-se reutilizar o catalisador ou usá-lo em pequenas quantidades. O maior problema no uso de catalisadores na pirólise de plásticos é que a formação de coque desativa o catalisador ao longo do tempo, diminuindo seu ciclo de vida (ABBAS-ABADI et al., 2015; ALMEIDA & MARQUES, 2016).

Pode-se perceber que o uso de catalisadores melhora o rendimento de produtos voláteis e proporciona uma melhor seletividade nas distribuições do produto. Dessa maneira, com as condições de reação apropriadas e os catalisadores adequados tem-se a capacidade de controlar o rendimento e a distribuição do produto da degradação do polímero, levando a um processo mais barato com produtos mais valiosos (LIN & YANG, 2005).

3.8 Pirólise de PVC

Na perspectiva de valorização energética dos resíduos que contêm PVC um método de tratamento desejável para este polímero deve ser ambientalmente correto e economicamente viável. Além disso, é essencial tratar a alta quantidade de resíduos de PVC de maneiras adequadas. Em vista desses três aspectos, a pirólise de resíduos de PVC é provavelmente um dos métodos mais promissores (KIM, 2001).

O processo de degradação térmica do PVC ocorre através de uma série de reações químicas em cadeia. De forma geral elas acontecem da seguinte maneira: *chain-stripping*, seguido de desidrogenação da cadeia e ciclização (PANDA et al., 2010). Essas reações são catalisadas pelo HCl, que é formado durante o processo (CASTRO, 2013).

O mecanismo pelo qual átomos ou cadeias laterais são clivados do esqueleto do polímero é chamado de *chain-stripping* ou eliminação. Este é responsável pela formação de um grande número de produtos durante a pirólise. Durante este processo há a eliminação de substitutos reativos ou grupos laterais (HCl) na cadeia do polímero. Isso ocorre quando as forças de adesão das cadeias laterais são consideravelmente menores do que as encontradas na cadeia principal do polímero. Quando o polímero é aquecido, os grupos laterais se separam a uma temperatura crítica, deixando o esqueleto do polímero intacto (PANDA et al., 2010; GOODMAN, 2014). Tal mecanismo pode ser observado na Figura 10.

A degradação térmica do PVC é conhecida como um processo de duas etapas (SAKATA et al., 1996, KIM, 2001, CASTRO, 2013). A primeira etapa consiste na desidrocloração progressiva do polímero. A desidrocloração foi considerada como uma reação em cadeia iniciada por defeitos estruturais de cloro alílico e cloro terciário, formados durante a polimerização (McNEIL et al., 1995). Esta etapa ocorre em temperaturas normais no processamento de PVC, cerca de 200-400 °C (McNEIL et al., 1995; CASTRO, 2013). Essa faixa de temperatura é justificada a depender da composição do PVC e dos estabilizadores e aditivos que podem ser adicionados, segundo López et al. (2011). A perda de HCl que ocorre nesta etapa produz uma estrutura de polieno conjugado como um resíduo, que pode sofrer nova pirólise para produzir uma série de produtos de hidrocarbonetos, sendo assim a segunda etapa corresponde à degradação das cadeias polínicas e formação de hidrocarbonetos (MARCILLA & BELTRÁN, 1995, KIM, 2001).

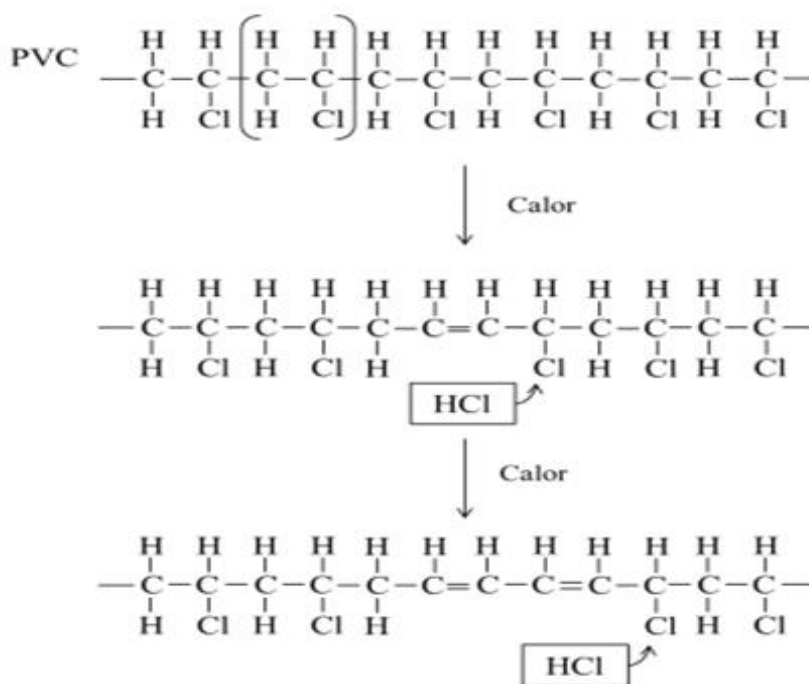


Figura 10: Processo de desidrocloração

Fonte: Adaptado de CASTRO, (2013).

Alguns autores defendem ainda que o PVC seria decomposto por meio de três reações consecutivas, num modelo de reação em série da seguinte maneira: (KIM, 2001).

- (1) conversão de PVC em intermediários e HCl;
- (2) decomposição de intermediários em polieno e alguns voláteis; e
- (3) decomposição de polieno em aromáticos e resíduos.

Outros autores ainda possuem dúvidas sobre o mecanismo fundamental da pirólise do PVC. Por exemplo, sabe-se que a reação de ciclização/aromatização desempenha um papel importante na formação de hidrocarbonetos aromáticos durante a pirólise do PVC, mas ainda não está claro quando a reação de ciclização/aromatização começa (ZHOU et al., 2016). A formação inicial de estrutura aromática abaixo de 400 °C pode ser gerada através de reação de ciclização/aromatização intramolecular. Em temperaturas mais altas, é provável que a rede aromática seja produzida através da condensação de Diels-Alder de ligações duplas internas em diferentes cadeias ou ataque de radicais livres de insaturação como o polieno conjugado que é extremamente instável. (McNEIL et al., 1995; MARCILLA & BELTRÁN, 1995) Pesquisadores concluíram ainda que o benzeno pode ser produzido ao mesmo tempo que o HCl e que a reação de ciclização/aromatização pode começar no início do processo de desidrocloração (McNEIL et al., 1995; ZHOU et al., 2016).

A degradação do PVC ocorre abaixo do que seria esperado em comparação com polímeros análogos de baixo peso molecular. Para plásticos comuns tais como PET, HDPE, LDPE, PP e PS, a degradação térmica começa a 350 °C, exceto para o PVC, cuja degradação começa a uma temperatura mais baixa que 220 °C (SHARUDDIN et al., 2016). A maioria dos pesquisadores aceita que estruturas anormais na cadeia polimérica são responsáveis pela instabilidade térmica do polímero. Por outro lado, alguns trabalhos sugerem que a instabilidade está relacionada a outros fatores, como a presença de sequências isotáticas e algumas conformações locais normais, ou a presença de aditivos usados durante a polimerização (MARCILLA & BELTRÁN, 1995).

Dados de pesquisa sobre a pirólise catalítica do PVC podem ser encontrados em menor quantidade devido à presença de substâncias perigosas, como o cloreto de hidrogênio, que quando aquecido tende a desativar catalisadores devido ao cloro eliminado durante a pirólise (SHARUDDIN et al., 2016)

4. Metodologia

4.1 Preparação dos catalisadores

As metodologias utilizadas para a preparação dos catalisadores MCM-41, HZSM-35 e ZSM-35/MCM-41 foram baseadas em diversos trabalhos, como SOUZA et al., (2004); PEDROSA et al., (2006); MACHADO, (2015); SANTOS et al., (2015) e SANTANA et al., (2015), respectivamente. Dessa maneira, os catalisadores HZSM-35 e MCM-41 foram obtidos através de troca iônica e síntese hidrotérmica, respectivamente, seguidos de calcinação. Os catalisadores compósitos micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41 foram obtidos por mecanossíntese.

4.1.1 Síntese do MCM-41

Seguindo a metodologia adaptada de Souza et al. (2004), a peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi obtida a partir do método hidrotérmico com a seguinte composição molar do gel de síntese: 1 CTMABr: 0,437 Na₂O: 4,58 SiO₂: 200 H₂O. Os reagentes utilizados foram: sílica gel (Carvalhoes, 98%) e silicato de sódio (Vetec, Na₂O: 20-30%, SiO₂: 20-30%) como fontes de silício e sódio; brometo de cetiltrimetilamônio-CTMABr (Neon, 98%) como direcionador de estrutura e água deionizada.

A síntese foi realizada em várias etapas, consistindo no preparo de soluções e gel de síntese, seguido de cristalização controlada do gel de síntese, como pode ser observado na Figura 11. A Solução 1 contém as fontes de silício e metade da água utilizada para a síntese. A Solução 2 contém o direcionador CTMABr e a outra metade da água necessária para síntese. A primeira solução foi preparada mantendo-se a mistura sob agitação constante a 60°C por duas horas. A segunda foi mantida sob agitação durante 30 min, à temperatura ambiente. Após duas horas de agitação, a Solução 1 foi adicionada à Solução 2, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese. O gel de síntese foi colocado no recipiente de teflon, e em seguida, na autoclave a qual foi selada e levada a estufa a 100°C durante 3 dias, com correção diária de pH. A cada dia a autoclave foi retirada da estufa, resfriada sob água corrente, e verificado o pH que deve estar entre 9-10. Caso não estivesse nesta faixa foi realizada uma correção com uma solução aquosa de ácido acético a

30% e em seguida a autoclave foi levada novamente à estufa. Ao final da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 100°C por 1 hora, e em seguida, calcinado a 450°C por 2 horas para a remoção do direcionador.

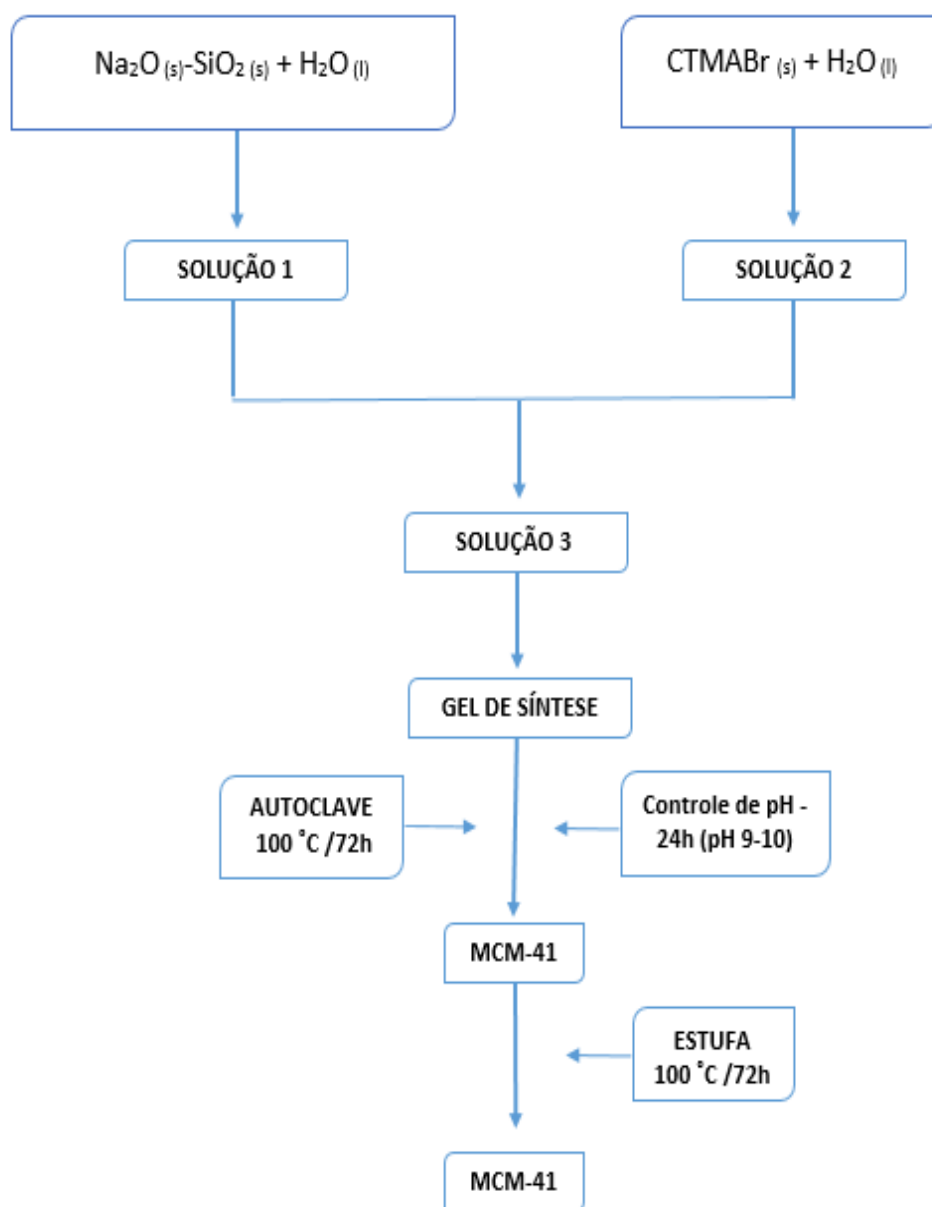


Figura 11: Principais etapas para a síntese do MCM-41

Fonte: Produção Própria, (2018).

4.1.2 Preparação da zeólita HZSM-35

A zeólita ZSM-35 comercial oriunda da *Zeolyst International*, foi submetida a um processo de troca iônica, visando obter a sua forma ácida, de acordo com o procedimento adaptado de Machado et al. (2015). Nesse sentido, 3 g de zeólita foram utilizados. Os cátions sódio (Na^+), que compensam as cargas da estrutura, foram substituídos pelos íons amônio (NH_4^+) provenientes de 250 mL uma solução de cloreto de amônio (1 mol L^{-1}). O procedimento de troca iônica (até a obtenção do sólido recuperado) foi repetido duas vezes, como mostra a Figura 12 ilustra. A amostra trocada com o ion amônio foi posteriormente seca em estufa a 100°C durante 2 horas e calcinada a 400°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ durante 2 horas.

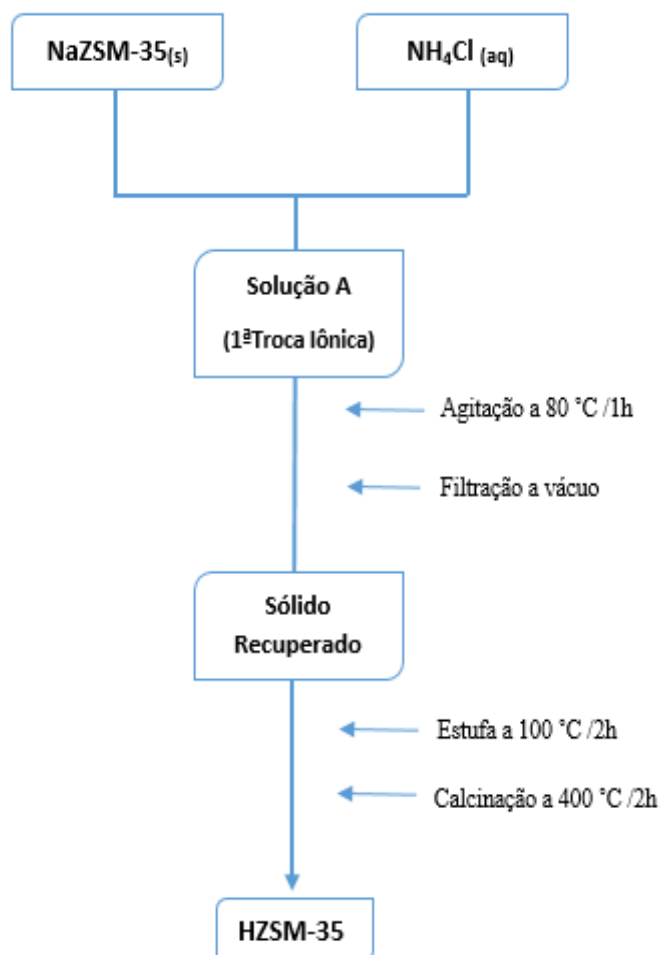


Figura 12: Principais etapas para a síntese da zeólita ácida (HZSM-35)

Fonte: Produção Própria, (2018)

4.1.3 Preparação dos catalisadores compósitos micro/mesoporosos

Para preparação dos catalisadores compósitos micro/mesoporosos do tipo ZSM-35/MCM-41 foi utilizado o método da mecanossíntese adaptado do proposto por Santos et al., (2015) e com as seguintes proporções em massa de material micro/mesoporoso: 25%/75%, 50%/50% e 75%/25%, respectivamente. Neste procedimento, massas de materiais micro e mesoporosos foram previamente secas em estufa a 100 °C por 1 hora e levadas ao dessecador. As massas pré-estabelecidas foram pesadas em base seca e misturadas por moagem com auxílio de almofariz e pistilo durante o período necessário para a completa homogeneização da mistura.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por técnicas físico-químicas fundamentais de análise tais como: Difractometria de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio à 77 K.

4.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos materiais MCM-41, HZSM-35 e ZSM-35/MCM-41 nas diferentes proporções foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Shimadzu XRD6000 com fonte de radiação Cu, tensão 30 kV, 30 mA e velocidade de varredura de 0,5° min⁻¹. Para as amostras, utilizou-se um intervalo angular de (2 θ) de 1 a 10° e de 3 a 40°, para análises em baixo e alto ângulo, respectivamente.

4.2.3 Adsorção de nitrogênio a 77K

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para determinar a área superficial, o volume de poros e o diâmetro dos poros das amostras foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Os sólidos foram previamente desgaseificados por 24 horas sob vácuo (2 μ m de mercúrio) a 350 °C, a fim de remover a umidade na superfície da amostra. Posteriormente, as áreas superficiais específicas foram obtidas pelo método BET através dos dados apresentados nas isotermas, o volume e distribuição de poros foi obtido pelo método BJH

e o volume de microporos, área de microporos e área superficial externa foram obtidos através do método t-plot.

4.2.4 Cálculo da distância interplanar

A distância interplanar para para plano (100) foi calculada pela lei de Bragg através da Equação 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$), λ é o comprimento de onda ($\lambda = 1,5406$ Å), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados (CULLITY, 1978; CALLISTER, 2007).

Por meio da distância interplanar, calcula-se o parâmetro de rede através da Equação 2: (BECK et al, 1992, SOUZA et al., 2004).

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (2)$$

4.2.5 Ensaios de pirólise térmica e catalítica

Os ensaios de pirólise térmica e catalítica do PVC foram realizados em um equipamento de análise térmica TG/DTG modelo DTG-60h da Shimadzu em atmosfera inerte e dinâmica de nitrogênio de 50 mL/min. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se o PVC e o PVC+catalisador na faixa de temperatura de 30°C a 900°C, usando uma massa de aproximadamente 4,0 mg, sob diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹).

As amostras PVC+catalisador foram preparadas a partir da mistura mecânica de 25% de massa de catalisador e 75% de massa de PVC pós-consumo. O PVC foi previamente triturado e peneirado numa granulometria apropriada (80 mesh), antes de ser misturado mecanicamente com as amostras de catalisadores.

O percentual de massa de amostra no cadinho (M) em função da temperatura pode ser obtido através da equação (3):

$$M = \frac{m}{m_i} * 100 \quad (3)$$

A conversão percentual (α) pode ser obtida levando em consideração as massas iniciais (m_i), massas finais (m_f) e massa em uma dada temperatura (m), através da equação (4);

$$\alpha = 100 * \left(\frac{m_i - m}{m_i} \right) \quad (4)$$

A fim de se poder fazer a comparação entre diferentes curvas de conversão para diferentes catalisadores (PACHECO et al., 2005; SILVA et al., 2017), fez-se necessário obter as curvas de conversão normalizadas (α') numa escala de 0 a 100 % a partir dos resíduos finais de cada curva de variação percentual de massa (M_f), sendo utilizada a equação (5):

$$\alpha' = \frac{\alpha}{(100 - M_f)/100} \quad (5)$$

5. Resultados e Discussão

5.1 Difratometria de Raios X

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 calcinado e não calcinado, nas Figuras 14 a 16 os difratogramas individuais das amostras dos catalisadores micro/mesoporosos nas diferentes proporções (25ZSM-35/75MCM-41, 50ZSM-35/50MCM-41, 75ZSM-35/25MCM-41) e, por fim, na Figura 17, os difratogramas comparativos das amostras apresentadas anteriormente, todos realizados a baixo ângulo.

A partir dos resultados da difratometria de raios X das amostras de MCM-41 calcinadas e não calcinadas (Figura 13) há a observação de 4 picos que podem ser indexados em uma rede hexagonal que é típica de materiais como o MCM-41 (BECK et al., 1992), formada pelo empacotamento de tubos cilíndricos (COSTA et al., 2014). Na Figura 13, observam-se quatro picos de reflexão, um com elevada intensidade, atribuído a linha de reflexão do plano (100) e três outros com menor intensidade atribuídos aos planos (110), (200) e (210), corroborando a presença da estrutura hexagonal mesoporosa do MCM-41 (ROTH & VARTULLI, 2005). Esses picos indicam grau de organização do sistema de poros, como descrito por Beck et al., (1992).

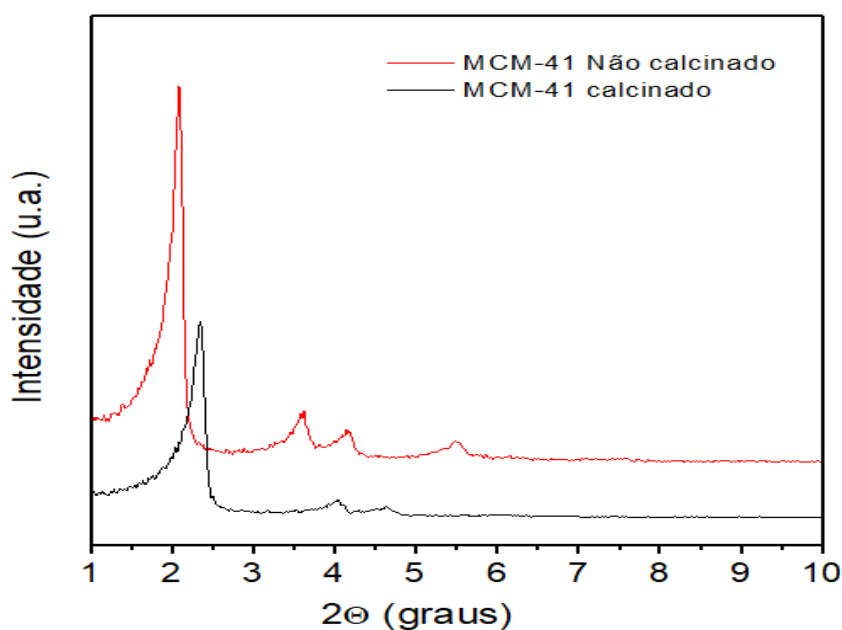


Figura 13: Difratogramas de raios X do MCM-41 calcinado e não calcinado.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A ausência de reflexão em ângulos superiores indica que o material não é cristalino, no entanto, há um arranjo hexagonal ordenado onde um poro é rodeado por outros seis, gerando as reflexões características da MCM-41 (BECK et al., 1992; KRESGE et al, 1992; SOUZA et al., 2004) que pode ser observado pela alta intensidade do primeiro plano de reflexão d_{100} (GROEN, 2002; BECK et al., 1992). Comparando os difratogramas de raios X da amostra de MCM-41 não calcinada com a amostra calcinada, verificou-se que a estrutura com arranjo hexagonal de poros ordenados não foi danificada, isso pôde ser comprovado pela permanência dos três picos característicos que esse material mesoporoso possui. O material foi submetido ao processo de calcinação a temperaturas máximas de 450 °C, necessário para remoção do direcionador CTMABr presente na estrutura e liberação dos poros (SOUZA et al., 2004). Percebe-se, entretanto, que os picos característicos foram deslocados devido à contração de rede que pode acontecer após calcinação e sofreram redução de intensidade em razão da diminuição na ordem estrutural do MCM-41 causada pela remoção do direcionador (BECK et al., 1992; CORMA, 1997)

A Tabela 1 apresenta as propriedades estruturais do MCM-41 sintetizado e calcinado. As distâncias interplanares para o plano (100) estão de acordo com a literatura (BECK et al, 1992, SOUZA et al., 2004), o parâmetro de rede (a_0) calculado apresentou valor de 3,95 nm.

Tabela 1: Propriedades estruturais do MCM-41 calcinado.

Índices de Miller (hkl)	2 Θ (graus)	d (Å)
100	2,58	34,22
110	3,95	22,35
200	4,62	19,11

Fonte: Produção Própria, 2019.

As Figuras 14 a 16 apresentam os difratogramas individuais das amostras do catalisador compósito ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções. Pode ser observada a presença dos três picos característicos da estrutura do MCM-41 em todas as amostras. É importante perceber também que há uma tendência de que os picos do MCM-41 no difratograma fique menos intenso com o aumento da proporção de ZSM-35 no compósito, além de ser nítido o aparecimento de um pequeno pico, entre 9-10°, relativo à presença da zeólita na estrutura catalítica.

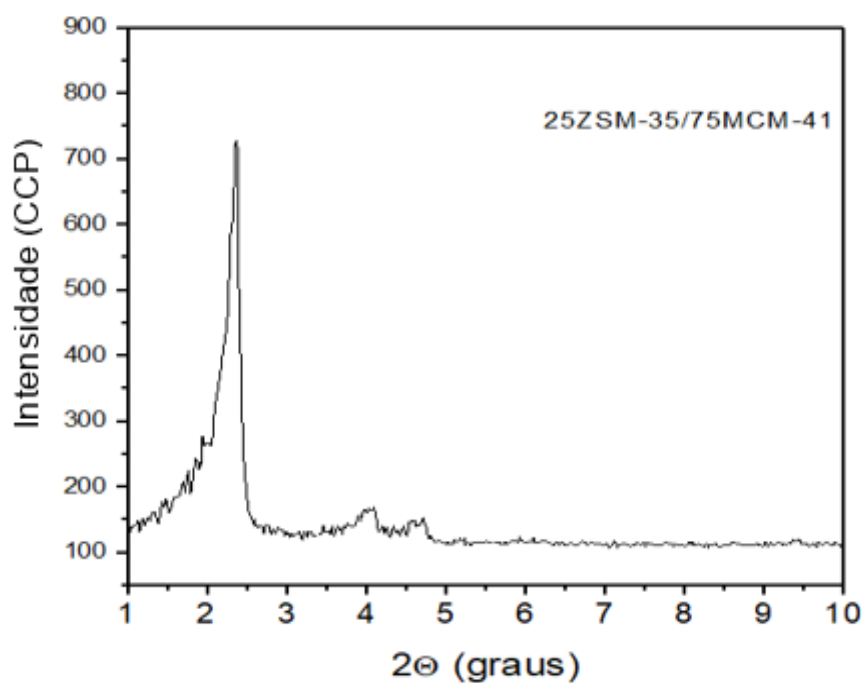


Figura 14: Difratogramas de raios X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 25/75.

Fonte: Produção Própria, (2019).

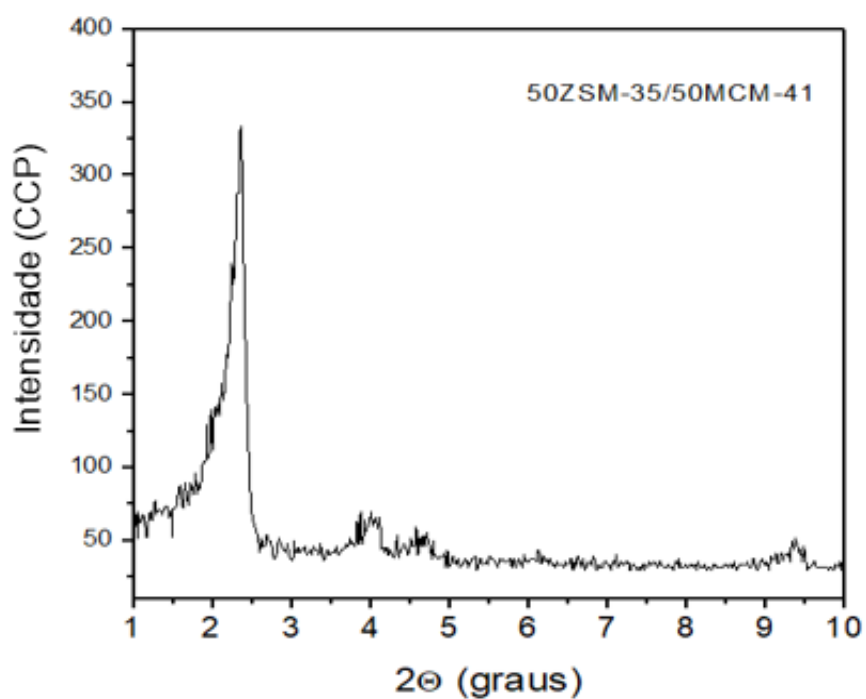


Figura 15: Difratogramas de raios X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 50/50.

Fonte: Produção Própria, (2019).

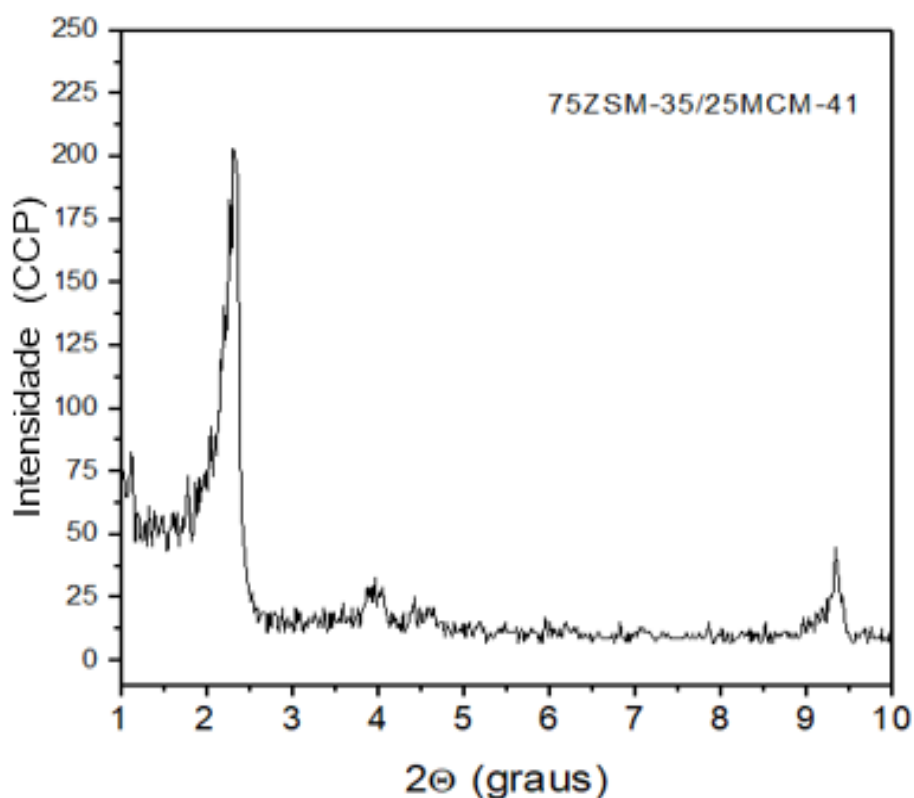


Figura 16: Difratomogramas de raios X a baixo ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 75/25.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 17 ilustra os difratogramas comparativos a baixo ângulo obtido para os catalisadores MCM-41 e ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções (SILVA et al., 2018). Pode-se perceber que à medida que a quantidade de MCM-41 nos materiais ZSM-35/MCM-41 diminui, seus picos tendem a ser atenuados, devido à menor intensidade de picos característicos relacionados à ordenação da estrutura do MCM-41 em uma função do aumento na proporção ZSM-35.

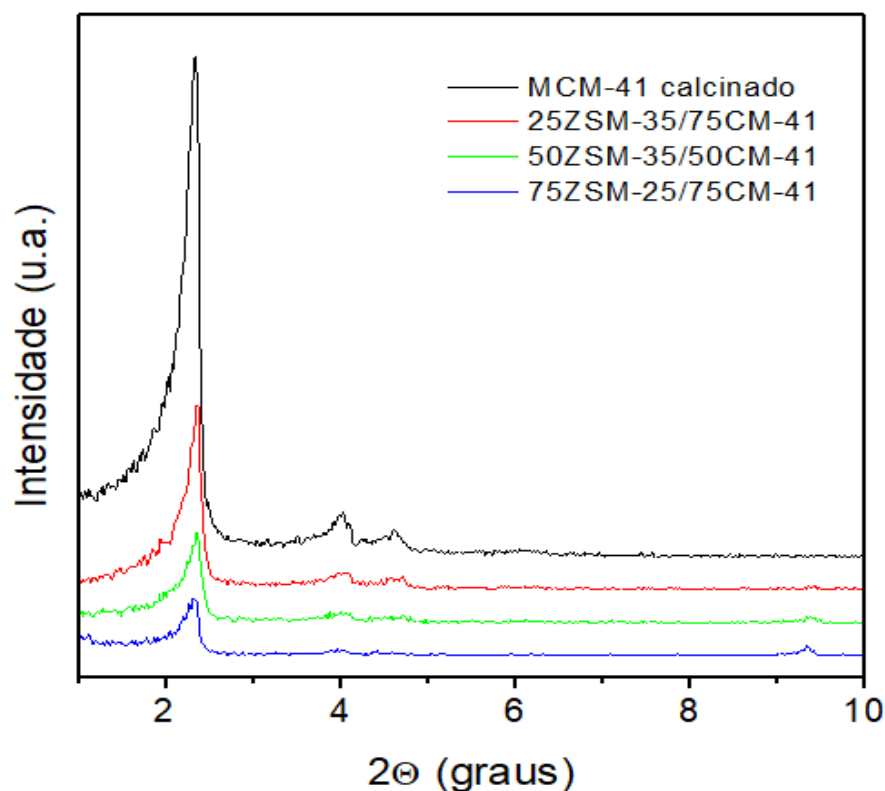


Figura 17: Difratomogramas de raios X a baixo ângulo do MCM-41 e dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções.

Fonte: Silva et al., (2018).

São apresentados na Figura 18 os difratogramas de raios X da amostra de zeólita HZSM-35 e nas Figuras 19 a 21 os difratogramas individuais a alto ângulo das amostras dos catalisadores micro/mesoporosos nas diferentes proporções 25ZSM-35/75MCM-41, 50ZSM-35/50MCM-41, 75ZSM-35/25MCM-41) e por fim, na Figura 22, os difratogramas comparativos das amostras apresentadas anteriormente também a alto ângulo.

A Figura 18 mostra o difratograma de raios X da zeólita ácida HZSM-35 obtida através de troca iônica e calcinada a 400°C. A posição e a intensidade dos picos do material microporo foram comparados com padrões encontrados na literatura e estão de acordo com a estrutura zeolítica ZSM-35 (PLANK et al. 1977, BAERLOCHER et al., 2007, ZHANG et al., 2016). Os padrões de DRX, com picos acentuados “sharp peaks” apresentam um material cristalino de topologia FER (BAERLOCHER et al., 2007). Há também um pico característico entre 9–10°

confirmando a estabilidade estrutural da zeólita após calcinação, além de picos intensos observados entre 20 e 30 ° (BORADE & CLEARFIELD, 1994).

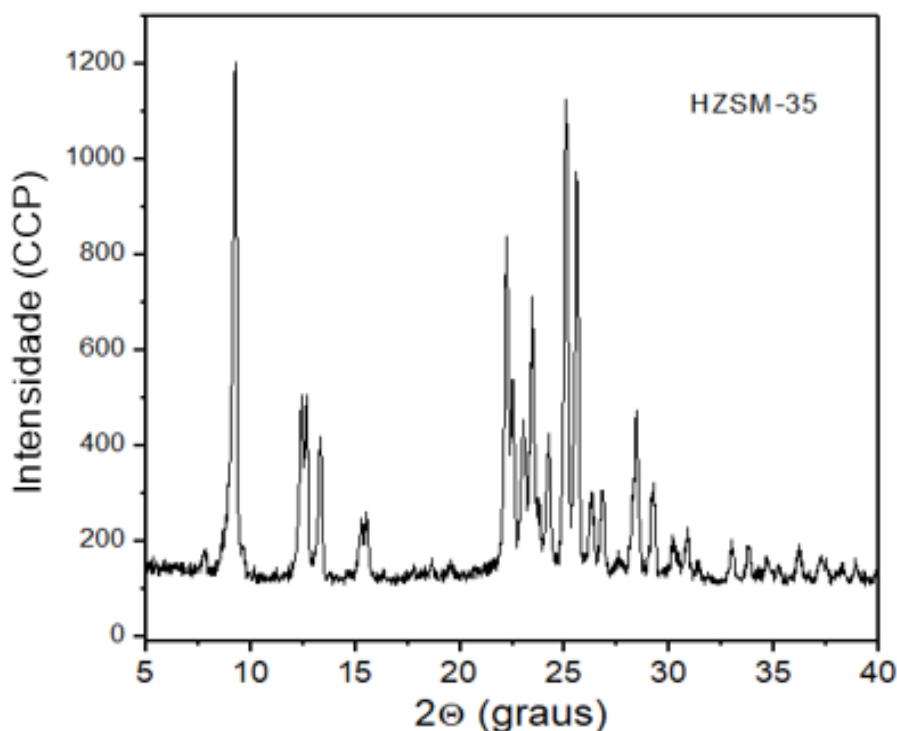


Figura 18: Difratogramas de raios X a alto ângulo da zeólita HZSM-35.

Fonte: Produção Própria, (2019).

As Figuras 19-21 apresentam os difratogramas individuais das amostras do catalisador compósito ZSM-35/MCM-41 nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25. XU et al, (1995) sugeriram que as intensidades de pico de DRX podem ser usadas com sucesso na medição da cristalinidade do material. Dessa maneira, pode-se observar que os picos característicos da zeólita ZSM-35 são menos intensos na amostra com proporção 25ZSM-35/75MCM-41 e que aumentam gradativamente a medida que a proporção de ZSM-35 aumenta no compósito. Nos difratogramas individuais também é possível observar com mais nitidez os picos relativos ao material mesoporoso MCM-41, que aparecem a baixo ângulo. Esses picos são bem observados na amostra com proporção 25ZSM-35/75MCM-41, enquanto que sua diminuição é clara quando se aumenta a proporção de zeólita no compósito.

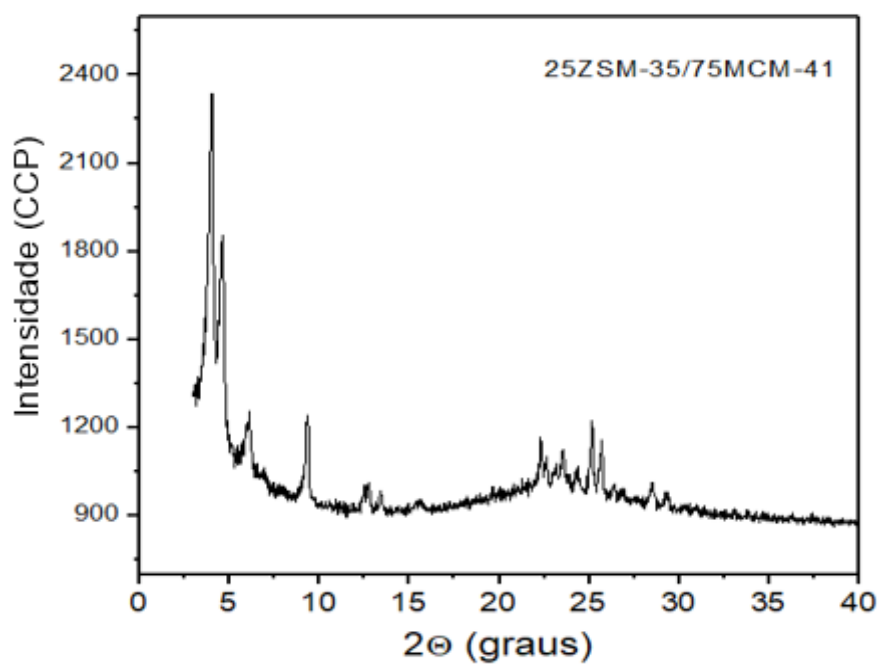


Figura 19: Difratomogramas de raios X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 25/75.

Fonte: Produção Própria, (2019).

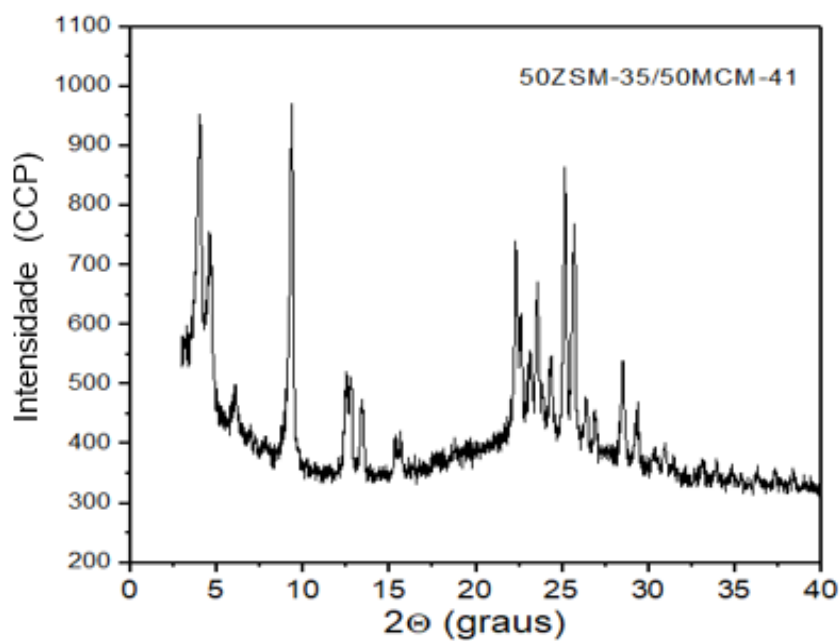


Figura 20: Difratomogramas de raios X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 50/50.

Fonte: Produção Própria, (2019).

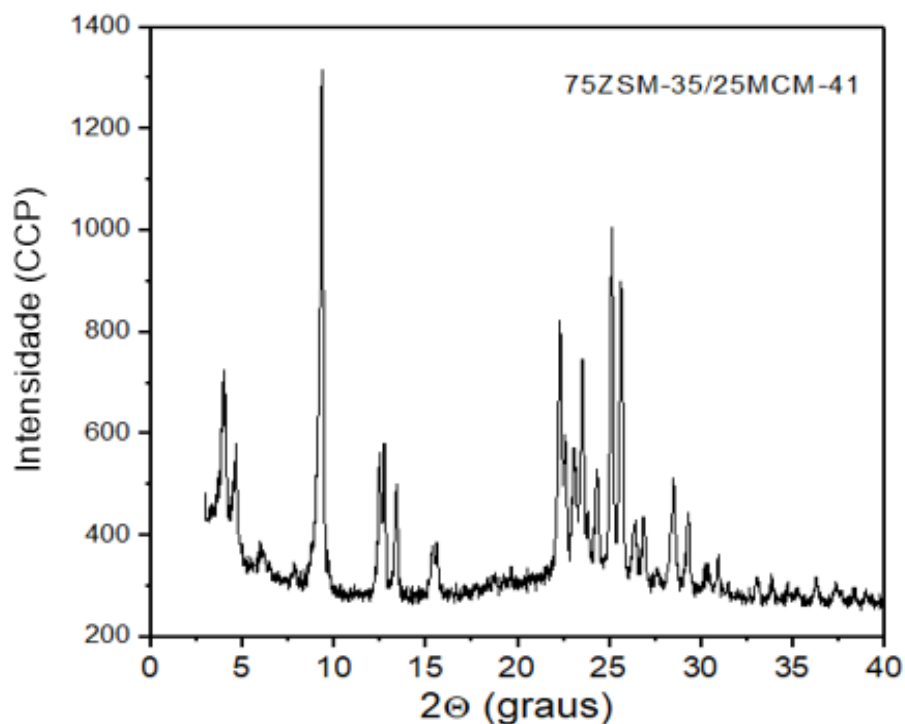


Figura 21: Difratomogramas de raios X a alto ângulo do catalisador micro/mesoporoso ZSM-35/MCM-41 na proporção 75/25.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 22 mostra os difratogramas comparativos para os catalisadores HZSM-35 e ZSM-35/MCM-41 em alto ângulo com todos os picos característicos do material da estrutura cristalina ZSM-35 (SILVA et al., 2018). Os picos relacionados à estrutura do MCM-41 são vistos abaixo de 6°, são mostrados de 8 a 40° os picos relacionados à estrutura microporosa observada na zeólita ZSM-35 (ROTH & VARTULLI, 2005). Os picos situados entre 20 ° e 30 ° mostram claramente o efeito das altas proporções MCM-41 no compósito, pois há uma diminuição significativa na intensidade dos picos da amostra. A atenuação desses picos significa uma diminuição da cristalinidade do material microporoso que ocorre devido ao aumento de MCM-41 no catalisador compósito (BORADE et al, 1994; BAERLOCHER et al., 2007).

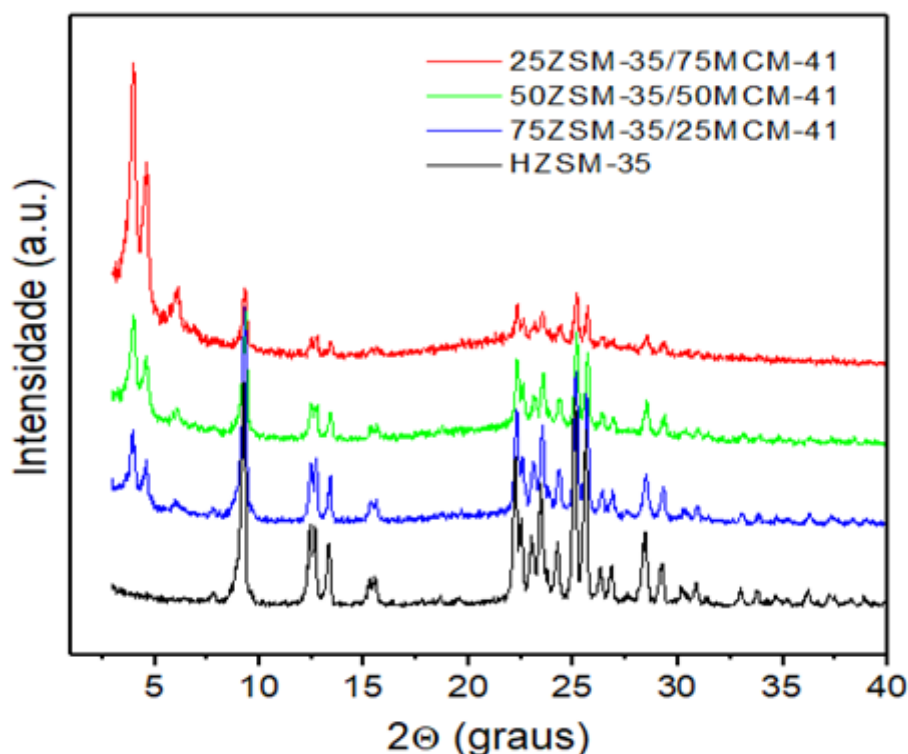


Figura 22: Difrátogramas de raios X a alto ângulo da zeólita HZSM-35 e dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções.

Fonte: Silva et al., (2018).

5.2 Adsorção/dessorção de N₂ a 77 K

A técnica de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K foi utilizada para obter a caracterização textural dos sólidos porosos preparados. De acordo com a Figura 23, a zeólita ZSM-35 apresenta isoterma de adsorção tipo I. Estas isotermas são apresentadas por sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena, onde o material adsorve em monocamada, a isoterma apresentada está de acordo com a literatura (IUPAC, 1985).

As isotermas do tipo I mostram que a adsorção ocorre em pressão relativa baixa ($P/P_0 \sim 0,05$) seguida de um longo platô horizontal (P/P_0 entre 0,2-0,8) devido ao preenchimento dos microporos (WUAMPRAKHON et al., 2016). A pressões relativas mais elevadas ($P/P_0 > 0,8$) a zeólita ZSM-35 apresenta uma adsorção acentuada. Pode-se perceber também o aparecimento do fenômeno de histerese, tipo H4, segundo classificação da IUPAC. O loop de histerese, que resulta geralmente da diferença entre os fenômenos de condensação capilar e evaporação capilar, aparece a altas pressões relativas, sugerindo a coexistência de microporos e mesoporos

atribuída à formação de mesoporos interpartícula que surgem pela aglomeração dos cristais da zeólita (GROEN, 2007).

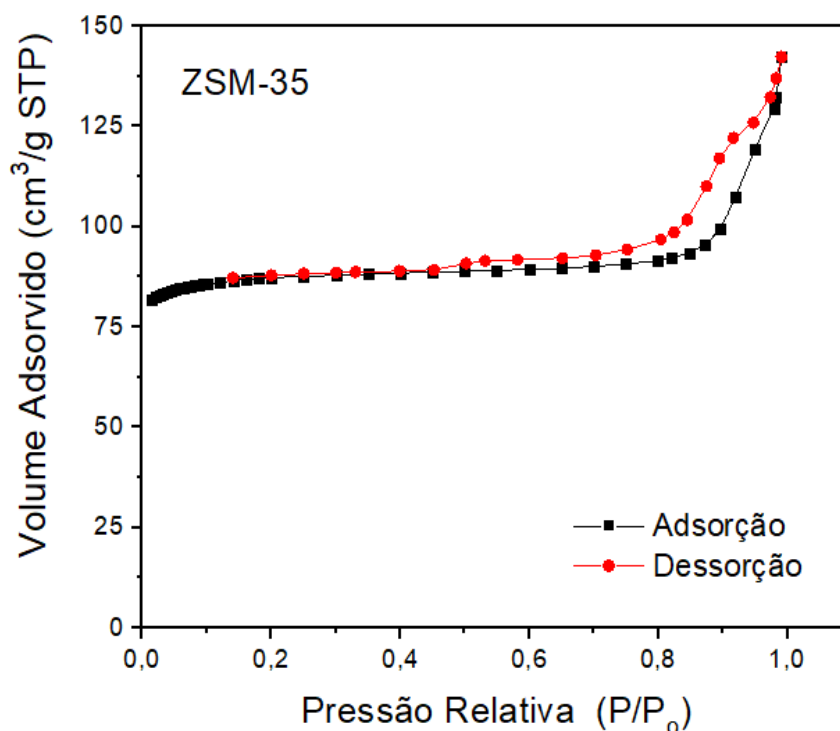


Figura 23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra de HZSM-35.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 24 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra de MCM-41. Percebe-se que este material possui uma isoterma de adsorção tipo IV, característica de materiais na faixa de mesoporosidade com ciclos de adsorção multicamadas, conforme a classificação IUPAC (1985).

Pelo formato da isoterma, pode-se sugerir que no início da isoterma de adsorção, em ($P/P_0 = 0,05-0,25$) deve estar ocorrendo a formação da monocamada, conjuntamente com a adsorção em multicamadas. Em $P/P_0 = 0,25-0,40$ ocorre a formação de multicamadas de adsorção sobre a monocamada adsorvida, em $P/P_0 = 0,35-0,40$ ocorre o fenômeno da condensação capilar onde há um aumento repentino e íngreme da quantidade de nitrogênio adsorvido. Nesse ponto, os poros do material mesoporoso são totalmente preenchidos gerando

o ponto de inflexão na curva. A partir de $P/P_0 = 0,4-0,8$ percebe-se que isoterma passa por uma região quase paralela à linha de pressão relativa, indicando que os mesoporos estão totalmente saturados. A partir de $P/P_0 = 0,8$, pequenas quantidades de N_2 podem ser adsorvidas nas paredes externas, o que resulta numa nova linha íngreme (CORMA, 1997).

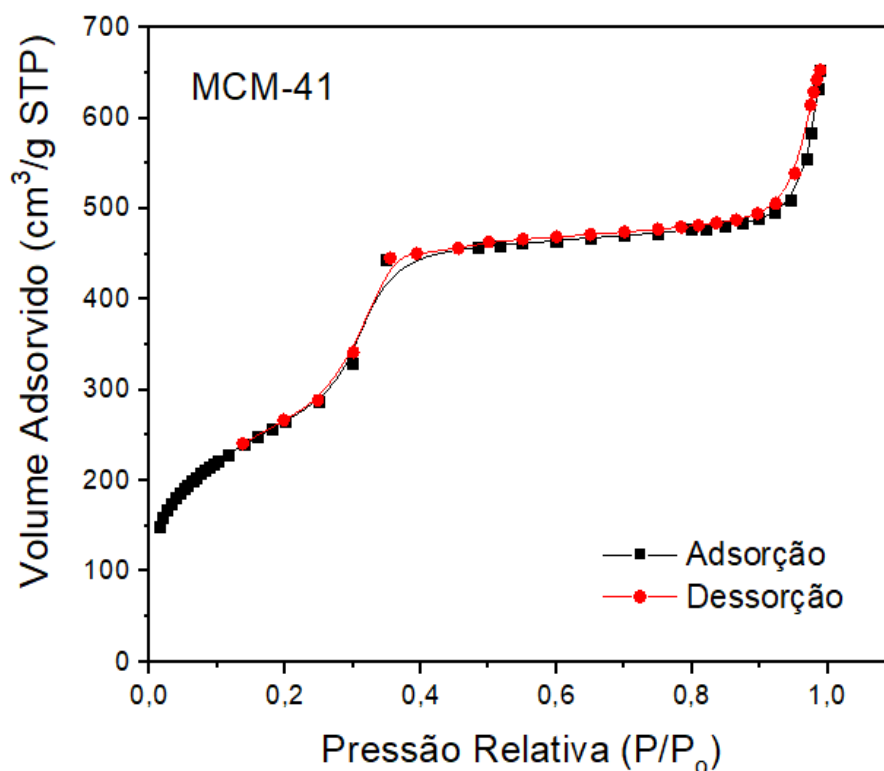


Figura 24: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra de MCM-41.

Fonte: Produção Própria, (2019).

O MCM-41 sintetizado apresenta histerese do tipo H1. A histerese do tipo H1 ocorre porque o material tem uma distribuição estreita de poros cilíndricos e com partículas esféricas (IUPAC, 1985). A histerese que aparece na faixa de multicamadas das isotermas de fisissorção é geralmente associada à condensação capilar em estruturas de mesoporos e tem como consequência a irreversibilidade no ramo de adsorção e dessorção (GROEN et al., 2002). Os laços de histerese exibidos pelo MCM-41 na Figura 24 são bem estreitos, tal comportamento se dá devido à sua estrutura porosa relativamente simples e bem definida, sem complicações de forma de poros não uniformes e/ou efeitos de rede de poros (GROEN, 2007).

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores 25ZSM-35/75MCM-41, 50ZSM-35/50MCM-41 e 75ZSM-35/25MCM-41. Como pode ser visto nas Figuras, as isotermas assemelham-se ao tipo IV e ao tipo I conforme classificação da IUPAC (1985). Dessa maneira, há uma predominância do perfil de isoterma do material mesoporoso MCM-41 entre os catalisadores. Pode-se perceber também que nas etapas de adsorção em multicamada, em $P/P_0 = 0,2 - 0,4$ há um aumento do volume adsorvido com o aumento da proporção de MCM-41 no catalisador, isso pode ser explicado, pelo fato de o MCM-41 ser um material mesoporoso e consequentemente possuir poros de tamanho maiores quando comparado com a zeólita ZSM-35, adsorvendo melhor o N_2 .

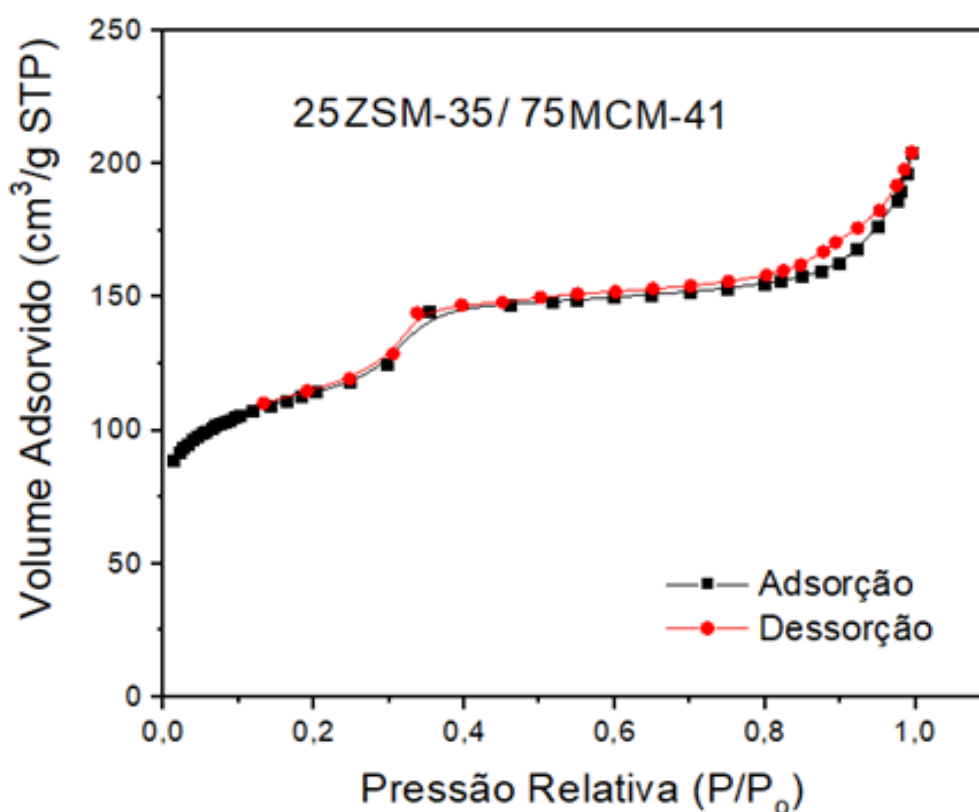


Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 75/25 ZSM-35/MCM-41.

Fonte: Produção Própria, (2019).

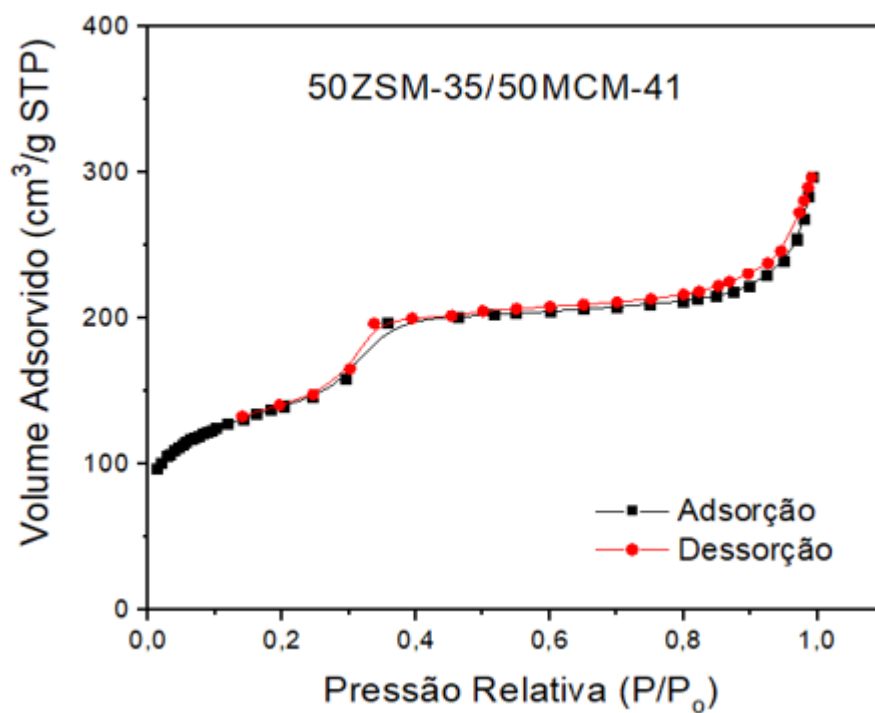


Figura 26: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 50/50 ZSM-35/MCM-41.

Fonte: Produção Própria, (2019).

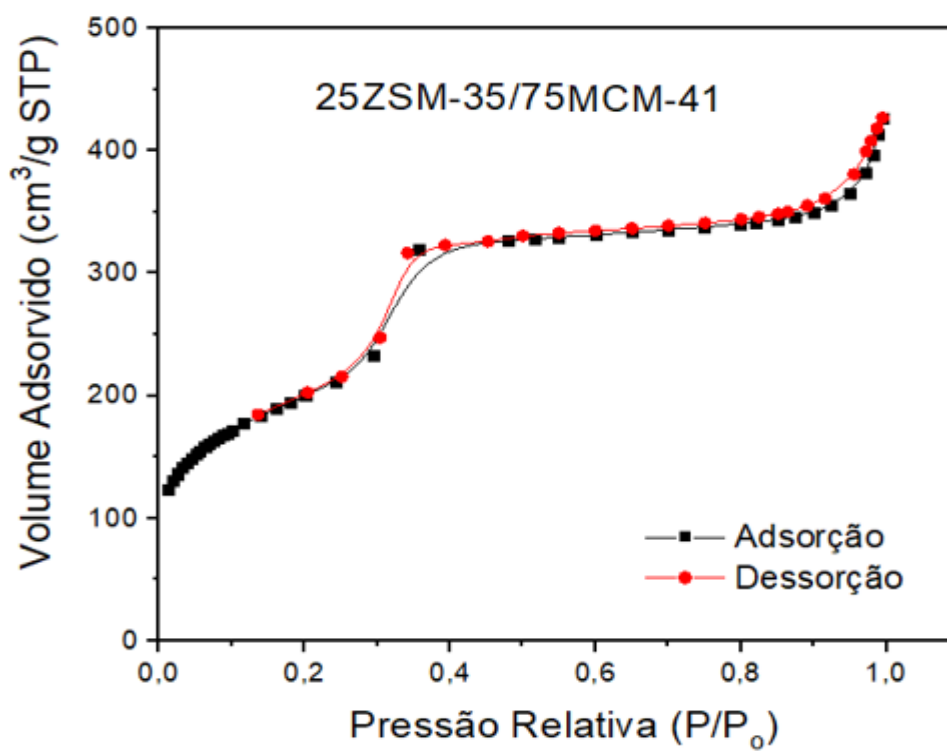


Figura 27: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a amostra do catalisador 25/75 ZSM-35/MCM-41.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 28 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção do MCM-41, da zeólita ZSM-35 e dos catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções. É possível perceber que há uma variação nas características com relação a histerese. Quando a razão de MCM-41 diminui no catalisador micro/mesoporoso, a curva de histerese H1 (MCM-41 puro) tende a se aproximar da curva H4 (ZSM-35 pura), pois quanto maior a proporção de ZSM-35 na composição catalítica, menor a quantidade de N₂ adsorvido, devido à estrutura microporosa da zeólita ZSM-35. A acentuação da isoterma em altas pressões relativas $P/P_0 > 0,8$ também é atenuada quando se compara a amostra de MCM-41 com os catalisadores e com a zeólita ZSM-35, indicando que a adsorção de N₂ na superfície externa ocorre de forma mais clara nas amostras contendo maiores porcentagens de MCM-41 do que nas amostras com altos teores de ZSM-35. Percebe-se ainda no comparativo abaixo a aparente histerese apresentada pela zeólita ZSM-35, muito provavelmente desenvolvida devido à formação dos mesoporos interpartícula (GROEN, 2007).

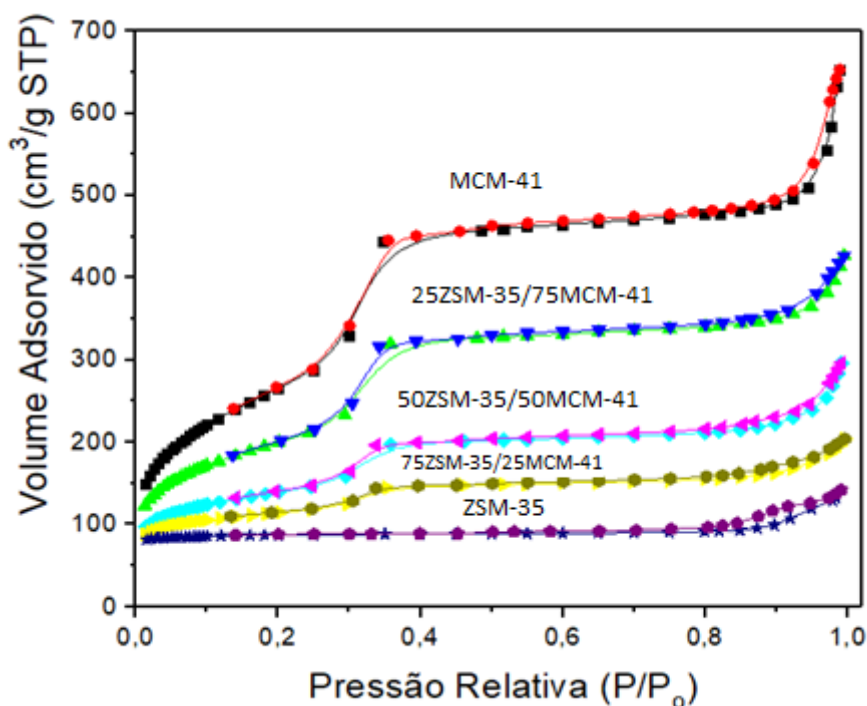


Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para as amostras de MCM-41, ZSM-35 e para os catalisadores ZSM-35/MCM-41.

Fonte: Silva et al., (2018).

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2. Os valores estão de acordo com o relatado na literatura para estes tipos de materiais (BECK et al., 1992; CHEN et al., 1993; ZHANG et al., 2016). Como pode ser visto, a quantidade de MCM-41 nos catalisadores micro-mesoporosos influencia diretamente na área superficial (S_{BET}). À medida que a proporção de MCM-41 diminui no catalisador, a área superficial também diminui, saindo de $708 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $419 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando a proporção de MCM-41 varia de 75% para 25%. Esta tendência também é acompanhada pela área superficial externa, sendo essa uma das características apresentadas pela presença do MCM-41 (SELVAM, et al., 2001). Os valores variam de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com a diminuição de MCM-41 na estrutura do catalisador compósito. Entretanto, a área superficial interna apresenta comportamento oposto com relação à proporção de MCM-41 no catalisador, ou seja, à medida que a proporção de MCM-41 diminui no catalisador, sua área superficial interna aumenta, saindo de $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, representando um aumento de aproximadamente 96% na área superficial interna. Esse comportamento pode ser explicado pela marcante característica da zeólita ZSM-35 que é seu sistema canais e a formação de grandes cavidades interconectados (BRAGA & MORGON, 2007), justificando assim, o aumento da área superficial interna.

Ainda de acordo com a Tabela 2, o volume de poros (V_{BJH}) segue o mesmo comportamento que a área superficial (S_{BET}). Dessa maneira, quanto mais MCM-41 os catalisadores apresentam (ou menos ZSM-35 na composição), mais seu volume cumulativo de poros aumenta, já que o MCM-41 é encontrado em uma escala mesoporosa. O volume microporoso V_{MIC} , por sua vez, apresenta uma relação inversamente proporcional com relação à proporção de MCM-41 na amostra de catalisador. Consequentemente, há um aumento do volume microporoso, quando a proporção de MCM-41 diminui, isso pode ser justificado pelo aumento de ZSM-35 no compósito, uma vez que o material zeolítico está em escala microporosa.

O diâmetro médio (D_{PA}) de poros apresenta uma característica interessante, o catalisador com maior porcentagem de ZSM-35 apresenta maior diâmetro de poros e essa propriedade diminui seu valor à medida que a ZSM-35 diminui no catalisador, mostrando que essa propriedade tem uma relação oposta em comparação com os catalisadores anteriores, muito provavelmente justificada pela formação de mesoporos interpartículas (GROEN et al. 2007)

em altas proporções de ZSM-35 e comprovada pela histereses apresentadas na Figura comparativa (Figura 28). Os valores do diâmetro médio de poros variam de 3,59 nm para 4,24 nm.

Tabela 2: Propriedades texturais dos materiais microporosos, mesoporosos e micro/mesoporosos.

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{INT} ($m^2 g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 g^{-1}$)	V_{MIC} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$)	D_{PA} (nm)
MCM-41	918	-	918	-	1,106	3,64
25ZSM35/ 75MCM-41	708	8	700	0,005	0,747	3,59
50ZSM35/ 50MCM-41	502	116	386	0,048	0,417	4,14
75ZSM35/ 25MCM-41	419	202	217	0,082	0,235	4,24
ZSM-35	333	305	28	0,112	0,095	0,46*

* Diâmetro máximo no qual uma esfera pode se difundir - International Zeolite Association, (2018).

Onde D_{PA} é o diâmetro médio de poros obtido pelo método BJH, V_{MIC} , o volume de microporos obtidos através do t-Plot, V_{BJH} , o volume acumulado de poros obtido pelo método BJH, S_{BET} , a área superficial BET, S_{INT} , a área de microporos obtida através t-Plot, S_{EXT} , a área de superfície externa obtida através do t-Plot.

5.3 Pirólise térmica do PVC

A Figura 29 apresenta as curvas de conversão para a pirólise térmica do PVC em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Os testes de pirólise térmica do PVC mostram tipicamente dois grandes eventos complexos de decomposição. O primeiro evento acontece no intervalo de 200-400 °C, e está associado à perda de HCl ou desidrohalogenação do PVC. Esse evento também está relacionado à decomposição de estabilizadores e aditivos que o PVC pode conter (McNEIL et al., 1995; MARCILLA & BELTRÁN, 1995). O segundo evento ocorre na faixa de 400-600 °C, e é relativo à decomposição da estrutura da cadeia carbônica principal para a formação de hidrocarbonetos (McNEIL et al., 1995; PITA & MONTEIRO, 1996; SAKATA et al., 1996).

Com o aumento da taxa de aquecimento, é possível observar um deslocamento de temperatura para temperaturas maiores para o acontecimento dos dois eventos de decomposição, com exceção do segundo evento de decomposição à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no qual houve uma pequena diminuição de temperatura, de $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $475\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analisando-se o comportamento do percentual de conversão para o primeiro evento de decomposição a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, os valores apresentados são os seguintes: 65% ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), 59% ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e 63% ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Dessa maneira, percebe-se que com o aumento da taxa de aquecimento, de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, há uma diminuição no percentual de conversão, seguida por um aumento de conversão, com o aumento da taxa de conversão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para o segundo evento, quando são comparados os valores de conversão, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, o comportamento se repete. Os valores de conversão foram de: 90% ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), 79% ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e 88% ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Esse comportamento pode ser explicado pela formação de produtos intermediários que surgem após a perda de HCl na estrutura do PVC, através de cadeias de polienos o que gera uma fase platô entre os dois eventos de decomposição (KIM, 2001).

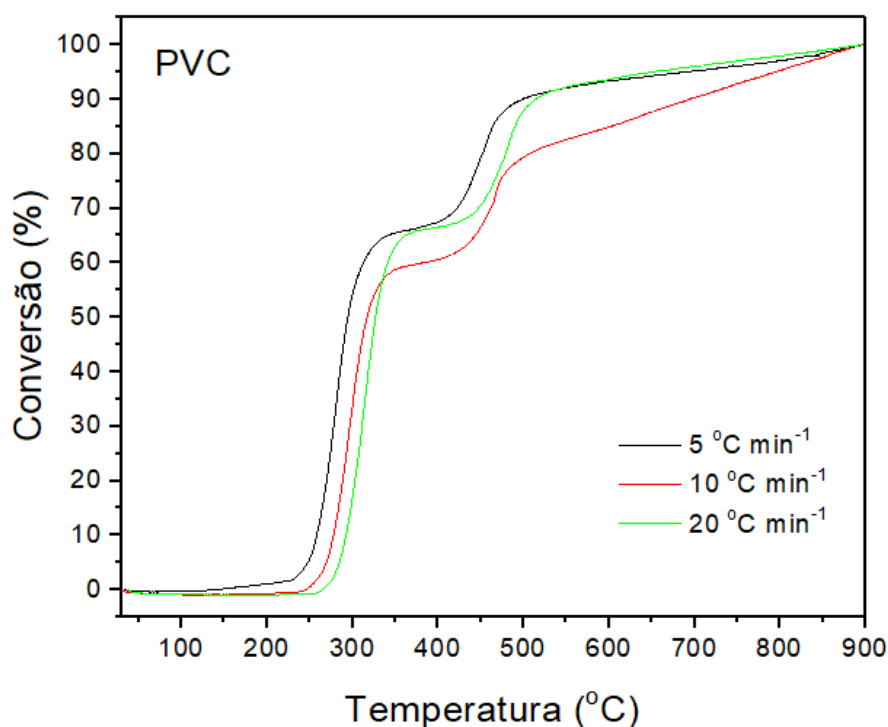


Figura 29: Curvas de conversão para a pirólise térmica do PVC em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, 2019.

É possível perceber que a taxa de aquecimento está diretamente relacionada ao percentual de conversão do PVC e à temperatura de decomposição no processo de pirólise térmica. A $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a formação de produtos intermediários entre o primeiro e o segundo eventos principais de decomposição pode ter favorecido a diminuição da temperatura de conversão e consequentemente, a diminuição do percentual de conversão (MARCILLA & BELTRÁN, 1995; KIM, 2001).

5.4. Pirólise catalítica do PVC

A Figura 30 mostra os resultados de testes de pirólise catalítica sobre a zeólita ZSM-35 em diferentes taxas de aquecimento. É possível notar claramente os dois eventos de decomposição.

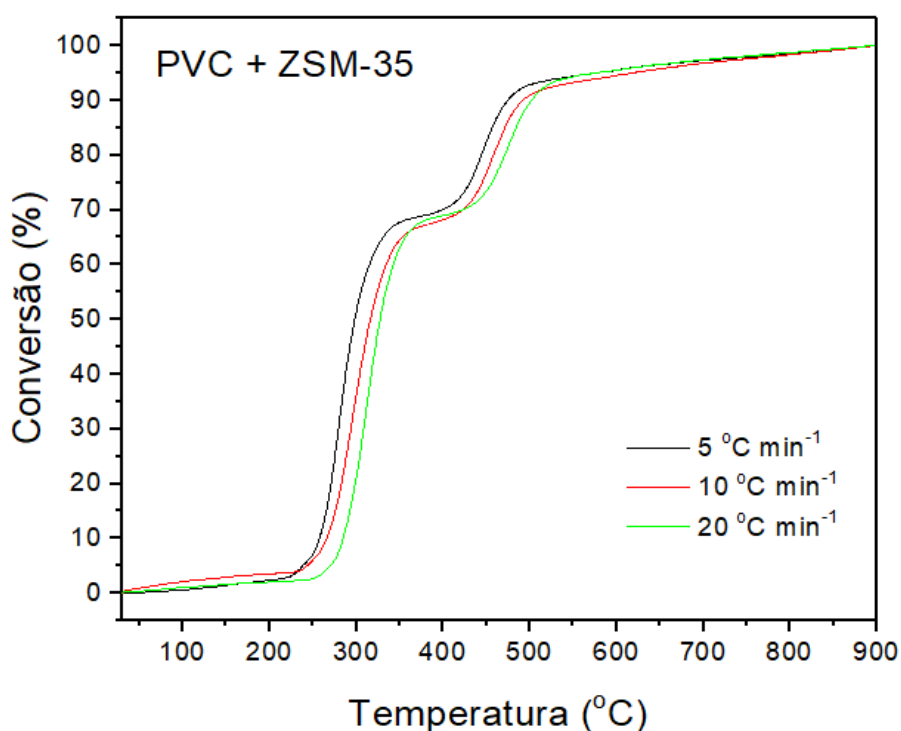


Figura 30: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC usando a zeólita ZSM-35 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Percebe-se que para a pirólise catalítica do PVC usando a zeólita ZSM-35, a temperatura de decomposição do primeiro evento aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Porém a porcentagem de conversão não segue o mesmo comportamento; há uma diminuição nos

valores de conversão com o aumento da taxa de aquecimento. Para o primeiro evento, a 350 °C, os valores são: 68% (5 °C min⁻¹), 65% (10 °C min⁻¹) e 63% (20 °C min⁻¹). E, para o segundo evento, a 500 °C, os valores são: 93% (5 °C min⁻¹), 91% (10 °C min⁻¹) e 90% (20 °C min⁻¹). Percebe-se que a região intermediária entre os dois eventos de decomposição quase não apresenta platô, indicando que a formação de intermediários foi bem reduzida.

A menor taxa de aquecimento (5 °C min⁻¹), possibilita uma reação catalítica mais lenta o que pode favorecer a diminuição das limitações difusionais que podem ocorrer com a zeólita ZSM-35 (GROEN, 2007), tornando-as menos relevantes. Adicionando-se a isso, a acidez promovida pela zeólita, e a possível quebra do polímero em sua superfície ácida, há o favorecimento de melhores condições para a ocorrência da reação de catálise, promovendo assim maiores valores de conversão (SERRANO, et al., 1998).

A Figura 31 apresenta os resultados da pirólise catalítica do PVC usando o material mesoporoso MCM-41, sob diferentes taxas de aquecimento. Percebe-se que com o aumento das taxas de aquecimento houve diminuição dos percentuais de conversão para os dois eventos de decomposição. Assim, para o primeiro evento, a 350 °C, os valores de conversão são: 63% (5 °C min⁻¹), 63% (10 °C min⁻¹) e 60% (20 °C min⁻¹). E para o segundo evento, a 500 °C, os valores são: 91% (5 °C min⁻¹), 90% (10 °C min⁻¹) e 88% (20 °C min⁻¹). O comportamento apresentado pela curva de conversão da pirólise catalítica do PVC usando material mesoporoso MCM-41 foi semelhante ao da zeólita ZSM-35. Os valores de conversão são satisfatórios, entretanto a presença de um composto ácido pode melhorar os percentuais de conversão (SERRANO, et al., 2000).

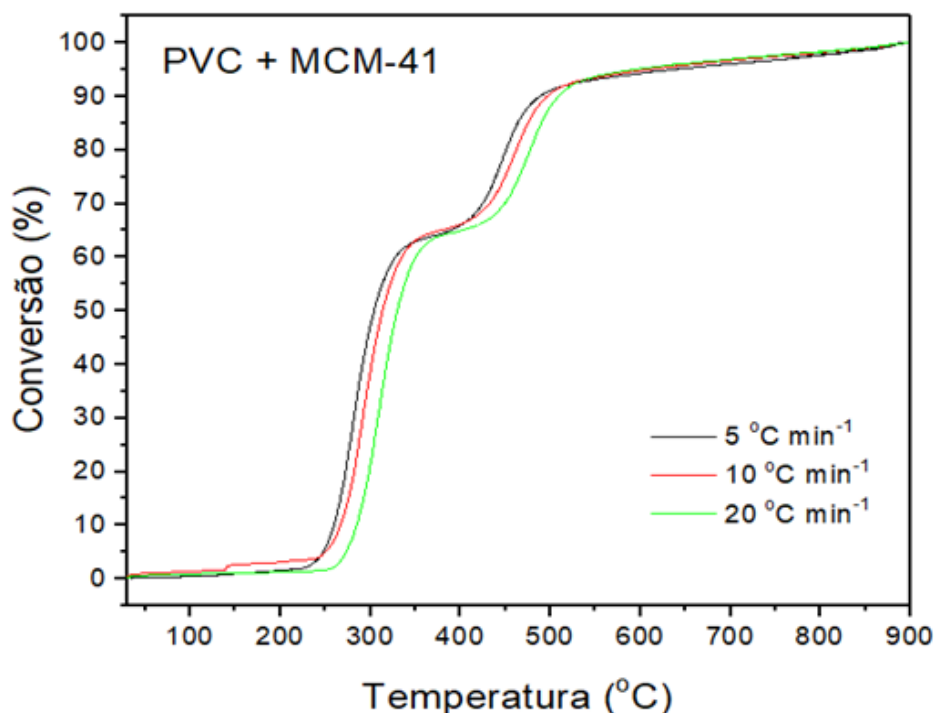


Figura 31: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC usando o MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Comparando-se a pirólise catalítica do PVC com o material microporoso (ZSM-35) e mesoporoso (MCM-41), a 500°C, quando ocorre o segundo evento de decomposição, ou seja, a ruptura da cadeia carbônica principal, os valores de conversão para a zeólita ZSM-35 são, respectivamente, 93%, 91% e 90%, para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, enquanto que, para o MCM-41, esses valores são de: 91%, 91% e 89%, respectivamente. Percebe-se, então, que com o aumento da taxa de aquecimento, tanto para o material microporoso quanto para o material mesoporoso há uma diminuição da conversão, indicando que o evento de pirólise que ocorre de forma mais lenta favorece uma maior conversão tanto para o material microporoso quanto para o material mesoporoso. Percebe-se também que os valores de conversão são ligeiramente maiores para a zeólita ZSM-35.

As Figuras 32 a 34 apresentam os resultados de testes de pirólise catalítica sobre catalisadores ZSM-35/MCM-41 nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 em diferentes taxas de aquecimento.

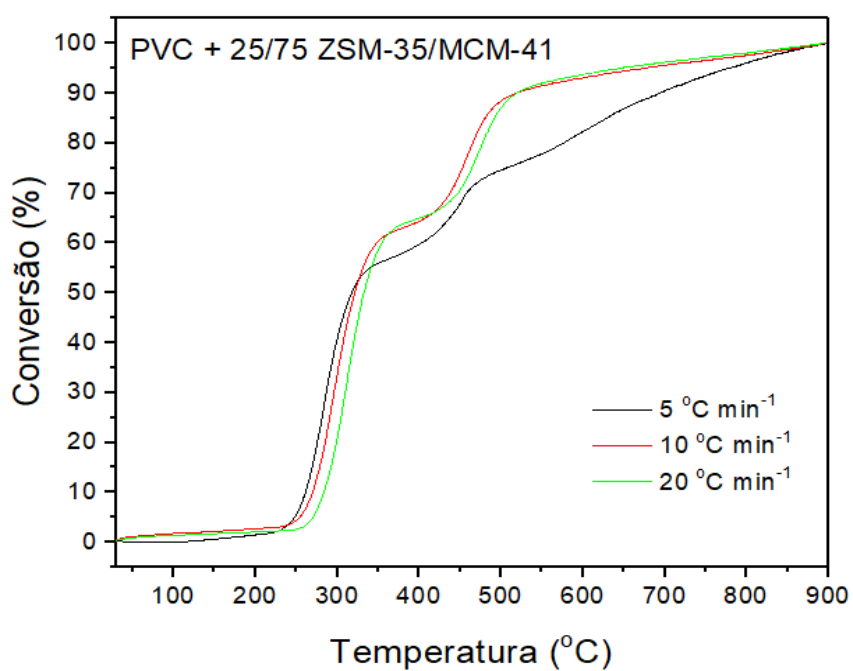


Figura 32: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: SILVA et al, (2018).

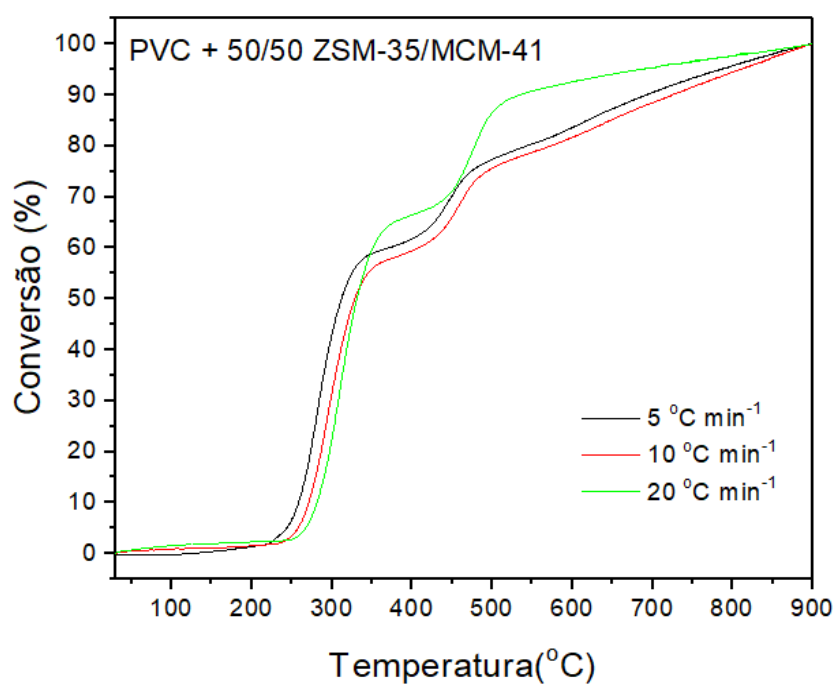


Figura 33: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Silva et al, (2018).

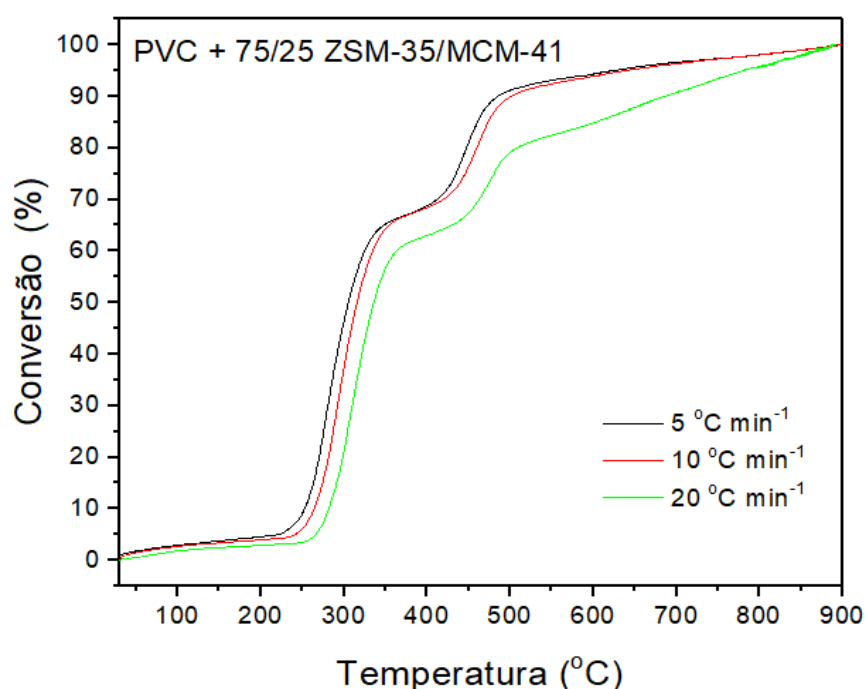


Figura 34: Curvas de conversão para a pirólise catalítica do PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: SILVA et al, (2018).

Para o catalisador na proporção 25/75, percebe-se que o aumento da taxa de aquecimento promoveu um aumento na conversão, sendo a taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a que apresenta o pior desempenho, enquanto que as taxas de aquecimento de 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ apresentam desempenhos semelhantes. Pode-se perceber também que há uma região de platô que indica o aparecimento de compostos intermediários (KIM, 2001).

Para o catalisador na proporção 50/50, há uma ligeira diminuição da conversão quando se aumenta a taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, porém à taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a conversão é extremamente favorecida, chegando a conversões de 90%, enquanto que a taxas menores os valores de conversão são de 70%. Esse comportamento a taxas de aquecimento mais elevadas pode ser propiciado pelo equilíbrio entre a área superficial que o MCM-41 possui e a acidez promovida pelos sítios ácidos da zeólita ZSM-35(CASTRO, 2013).

Já para o catalisador na proporção de 75/25 há um efeito contrário com relação à taxa de aquecimento. Quanto mais rápida a reação de pirólise se dá, menor é a taxa de conversão,

sendo a taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a de pior performance. Isso pode ser explicado pela alta proporção de zeólita no catalisador, o que evidencia problemas difusionais em sua estrutura microporosa à altas taxas de aquecimento (GROEN, 2007).

Pode-se observar pelas Figuras 32 a 34 que o aumento da proporção de ZSM-35 favorece a conversão em taxas de aquecimento mais lentas, muito provavelmente, devido aos microporos da zeólita não permitirem que a reação de pirólise ocorra de maneira rápida, sendo resultado de limitações de difusão intracristalina (GROEN, et al., 2002). O comportamento contrário ocorre com o catalisador com maior proporção de MCM-41, pois com poros em escala de mesoporos a reação de pirólise pode ocorrer normalmente a altas taxas de aquecimento. Esse comportamento linear de favorecimento da taxa de aquecimento mais rápida ou mais lenta em função da proporção do material micro ou mesoporoso na estrutura do catalisador compósito é percebido mais claramente nos catalisadores com proporções de 25ZSM-35/75MCM-41 e 75ZSM-35/25MCM-41, pois o catalisador passa a assumir a característica material em maior proporção. No catalisador com proporção 50ZSM-35/50MCM-41 essa diferença não é percebida tão nitidamente, sendo a taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a taxa que promove a melhor conversão

A Figura 35 mostra os resultados da pirólise térmica e catalítica de PVC na presença do catalisador 25/75 ZSM-35/MCM-41. A $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a quase completa ruptura da cadeia principal do PVC (SAKATA, et al. 1996). Os resultados indicaram que a conversão de PVC tem um valor de 75% quando realizada com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, quando a taxa de aquecimento é de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a conversão é de 88% e, com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a conversão é de 87%. Os valores de conversão apresentados se dão provavelmente devidos à área de superfície promovida pelo MCM-41 presente na estrutura, uma vez que a zeólita ZSM-35 em menor proporção promove menor acidez. Em geral, os resultados indicaram que, com o aumento da taxa de aquecimento, há um aumento na conversão do PVC na mesma temperatura, e há também um deslocamento das temperaturas médias de decomposição do PVC Figura 35(b) para temperaturas mais altas. Os resultados apresentados na Figura 35(b) também indicaram que a temperatura média da decomposição do PVC na presença do catalisador 25/75 ZSM-35/MCM-41 é deslocada para temperaturas menores em relação à decomposição térmica do PVC.

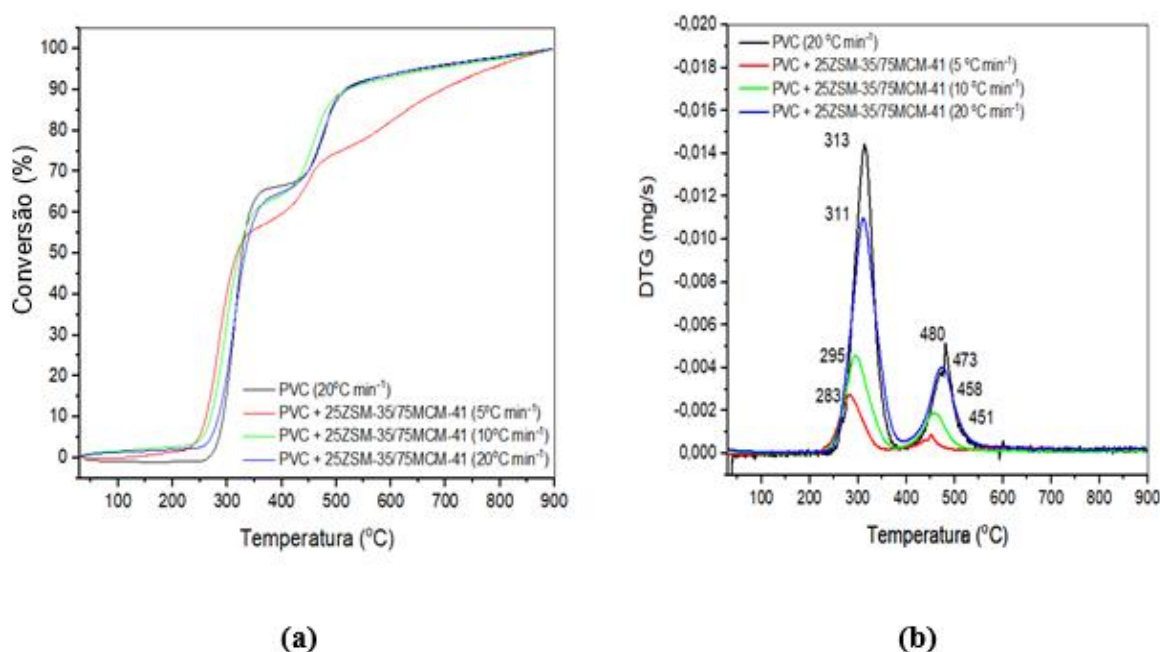


Figura 35: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Com o catalisador na proporção de 50% ZSM-35 e 50% MCM-41, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, os valores de conversão são 77%, 76% e 87% respectivamente, a 500 °C, como pode ser visto na Figura 36(a), que também mostra o bom desempenho do catalisador com a taxa de aquecimento mais rápida. Estes valores de conversão podem ser explicados, possivelmente, pelo balanço promovido pela possível acidez da zeólita ZSM-35 e pela área de superfície promovida pelo MCM-41.

Pode ser observado na Figura 36(b) que, de acordo com as curvas DTG apresentadas, com o aumento da taxa de aquecimento, ocorre um deslocamento das temperaturas médias de decomposição do PVC para as temperaturas mais altas. Os resultados também indicaram que na comparação da decomposição térmica e catalítica do PVC (quando utilizada uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹) na presença do catalisador 50ZSM-35/50MCM-41 ocorreu uma diminuição temperatura da decomposição de aproximadamente 10 °C e 5 °C para o primeiro e segundo eventos de decomposição, respectivamente.

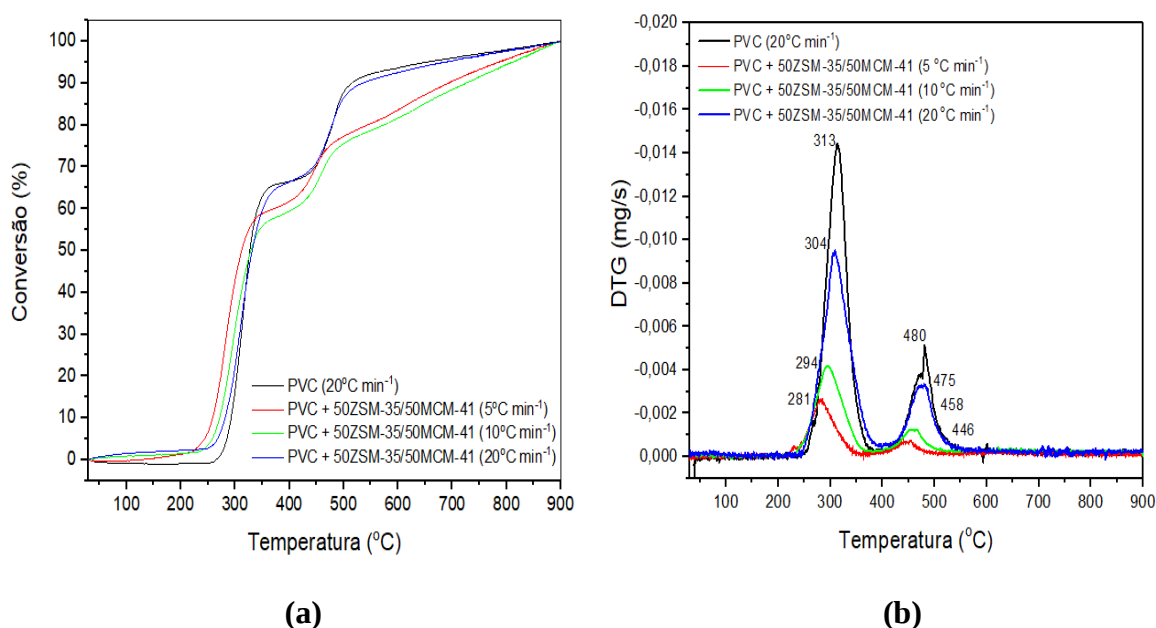


Figura 36: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 37 mostra que, na presença do catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 a 500 °C e com diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹), a pirólise catalítica do PVC tem as seguintes conversões, respectivamente: 91%, 90% e 79%. O catalisador 75ZSM-35/25 MCM-41 apresentou os melhores valores de conversão, comparado aos outros catalisadores compósitos. A alta conversão apresentada pelo catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 provavelmente se deve à alta acidez que o ZSM-35 pode ter (SERRANO et al., 1998, SERRANO et al., 2000). Para este catalisador, o efeito da taxa de aquecimento na conversão do PVC (na mesma temperatura) mostrou um comportamento inverso: com o aumento da taxa de aquecimento, há uma pequena diminuição na conversão do PVC, esse comportamento pode ser explicado pela limitação difusional que pode ocorrer nos microporos da zeólitas, em maiores proporções no catalisador compósito. Há uma diminuição das temperaturas de decomposição total sobre o catalisador que apresenta esta configuração. No entanto, também é possível ver que o primeiro evento de decomposição do PVC (a descloração ou a perda de HCl) ocorre muito próximo da curva pura do PVC; isto pode indicar que, devido à baixa quantidade de MCM-41 no catalisador, pode ocorrer uma limitação de difusão nos microporos do zeólito ZSM-35 (SERRANO et al., 1998, SERRANO et al., 2000, LÓPEZ et al., 2011).

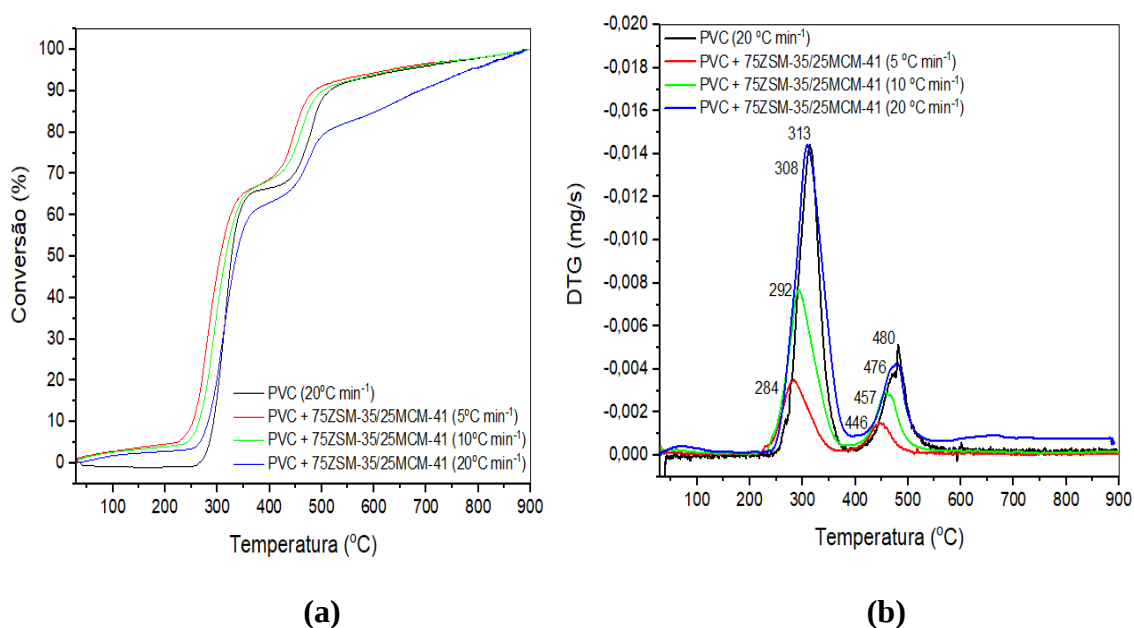


Figura 37: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de catalisador 75ZSM-35/25MCM-41, em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

As Figuras 38 a 40 apresentam os gráficos de pirólise térmica do PVC 10 °C min⁻¹ e sua comparação com a pirólise catalítica do PVC usando os catalisadores micro-mesoporosos a 5, 10 e 20 °C min⁻¹. À 500 °C, pode-se perceber que, para o catalisador na proporção 25ZSM-35/75MCM-41 há um aumento da conversão com o aumento da taxa de aquecimento de 5 para 10°C min⁻¹ e uma diminuição de 10 para 20 °C min⁻¹. Os valores de conversão para a pirólise catalítica são os seguintes: 74% (5°C min⁻¹), 89% (10 °C min⁻¹) e 87% (20 °C min⁻¹). As taxas de aquecimento de 10 e 20 °C min⁻¹ apresentaram conversões maiores se comparadas com a pirólise térmica do PVC, cujo valor é de 79%, na mesma temperatura. É possível notar que na menor taxa de aquecimento (5°C min⁻¹) o catalisador na proporção 25/75 apresenta a menor conversão, em comparação com o que os outros catalisadores, e pela forma da curva DTG percebe-se uma maior região platô que indica a formação de intermediários, o que pode estar diretamente ligada aos valores de conversão menores.

As curvas DTG, Figura 38(b), mostram que com o aumento da taxa de aquecimento há um deslocamento da temperatura de decomposição para temperaturas superiores para os dois eventos de decomposição. Percebe-se também que na taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ o catalisador de 25/75 promoveu um deslocamento na temperatura de decomposição dos dois

eventos de 298 °C para 311 °C, para o primeiro evento e de 473°C para 467°C, para o segundo evento, quando se compara com a pirólise térmica do PVC. Analisando-se a pirólise térmica e a catalítica do PVC, a 10 °C min⁻¹, percebe-se que o catalisador conseguiu promover a diminuição da temperatura de decomposição dos dois eventos de decomposição, promovendo também o aumento da conversão, ou seja, aumento do fenômeno de formação de hidrocarbonetos (MARCILLA & BELTRÁN, 1995; KIM, 2001).

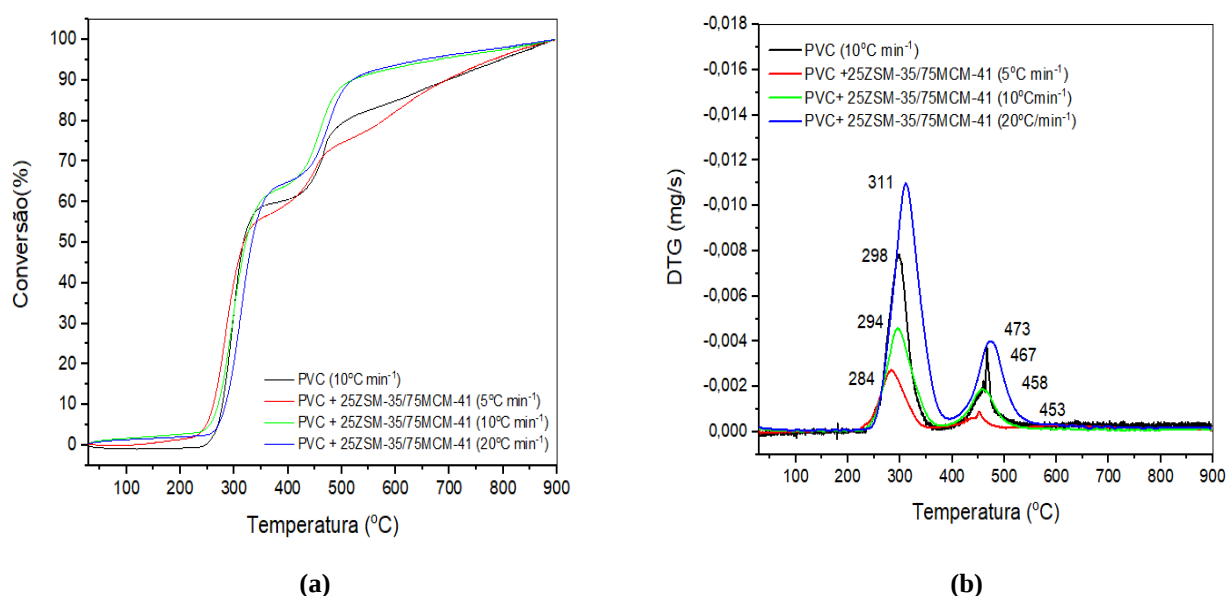


Figura 38: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Para o catalisador na proporção de 50ZSM-35/50MCM-41, Figur 39(a) tem-se os seguintes valores de conversão, a 500 °C: 77% (5°C min⁻¹), 75% (10 °C min⁻¹) e 87% (20 °C min⁻¹). Pelos valores de conversão apresentados, pode-se perceber que há uma diminuição da conversão quando se aumenta a taxa de aquecimento de 5 para 10 °C min⁻¹ e um aumento da conversão de 10 para 20 °C min⁻¹. Na proporção de 50/50 existe um equilíbrio entre as propriedades características do MCM-41 e da zeólita ZSM-35 e pode-se observar melhor desempenho a altas taxas de aquecimento, que pelo formato de suas curvas apresentam menor fase platô (KIM, 2001).

Quanto às temperaturas de decomposição dos dois eventos principais apresentadas nas curvas DTG, Figura 39(b), pode-se inferir que há a tendência de aumento de temperatura com o aumento da taxa de aquecimento para os dois eventos de decomposição. Entretanto, quando se compara a pirólise térmica do PVC e sua pirólise catalítica à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pode-se perceber o deslocamento para temperaturas mais baixas nos dois eventos de decomposição, com exceção da taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

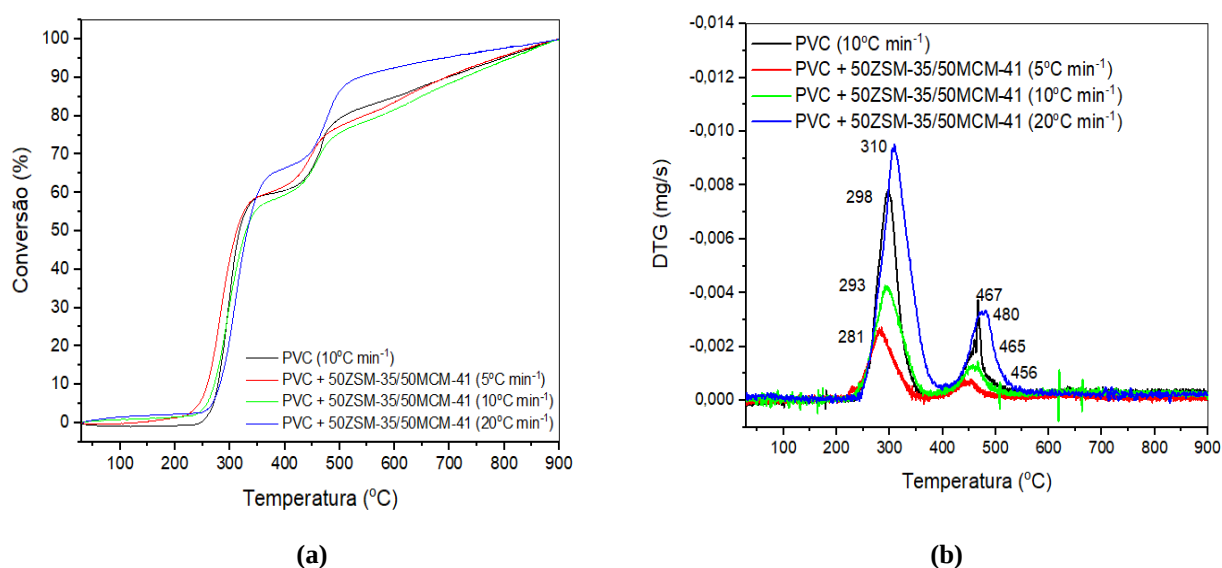


Figura 39: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador de 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Para o catalisador na proporção de 75ZSM-35/25MCM-41, Figura 40(a), pode-se observar que as taxas com melhor desempenho nos valores de conversão são as taxas de 5 e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, que apresentam conversões superiores à conversão apresentada pela pirólise térmica do PVC. Os valores de conversão para essa configuração de catalisador, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, são respectivamente: 91% ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), 90% ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e 79% ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Percebe-se que altas cargas de zeólita no catalisador composto desempenham melhores valores de conversão à baixas taxas de aquecimento, como já foi descrito anteriormente, em razão da estrutura microporosa que a zeólita apresenta. É importante salientar que, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, comparando-se a pirólise térmica com a pirólise catalítica do PVC, houve um aumento considerável na conversão, sendo esta de 79% para a pirólise térmica, e de 90% para a pirólise catalítica.

As curvas DTG da pirólise do PVC usando o catalisador na proporção de 75ZSM-35/25MCM-41, Figura 40(b) mostram a tendência de deslocamento da temperatura de decomposição para temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento, sendo a taxa de aquecimento mais rápida ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a que apresenta temperaturas maiores para os dois eventos de decomposição quando comparada com a pirólise térmica do PVC. Entretanto, quando se comparam a pirólise térmica e a pirólise catalítica, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, houve um deslocamento para temperaturas menores, de 298°C para 293°C , no primeiro evento e de 468°C para 463°C , ou seja, houve uma redução de 5°C nas temperaturas de decomposição do primeiro e do segundo eventos.

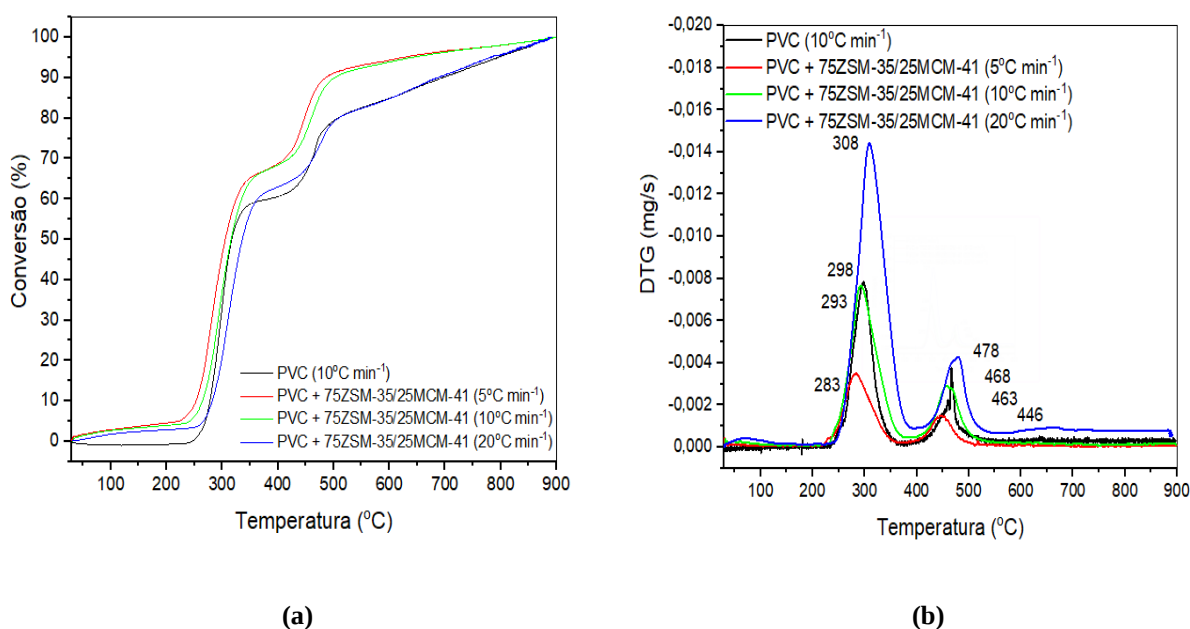


Figura 40: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

As Figuras 41 a 43 apresentam os gráficos de pirólise térmica do PVC a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sua comparação com a pirólise catalítica do PVC a 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Os valores de conversão apresentados pela Figura 41(a) a 500°C são: 74% ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), 89% ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e 86% ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para o catalisador 25ZSM-35/75MCM-41. Percebe-se, para essa configuração de catalisador, um comportamento semelhante ao descrito

anteriormente, com a aumento da conversão quando se aumenta a taxa de aquecimento de 5 para 10 °C min⁻¹ e, em seguida, uma diminuição quando há a mudança de 10 para 20 °C min⁻¹. Esse catalisador possui área superficial considerável proporcionada pelo MCM-41 e a taxa de 10 °C min⁻¹ apresentou o melhor desempenho. É importante salientar que, a 500 °C, quando se compara a pirólise térmica com a pirólise catalítica do PVC a 5 °C min⁻¹, o catalisador na proporção 25/75 conseguir converter 74% do PVC, enquanto que em sua pirólise térmica houve a conversão de 90%, sendo assim, o desempenho do catalisador inferior.

As curvas DTG para o catalisador 25ZSM-35/75MCM-41 são mostradas na Figura 41(b). Comparando-se a pirólise térmica do PVC à 5 °C min⁻¹ com a pirólise catalítica na mesma taxa de aquecimento percebe-se que, para o primeiro evento de decomposição, houve um deslocamento de 281 °C (pirólise térmica), para 283 °C (pirólise catalítica) mostrando um deslocamento para temperaturas mais altas na pirólise com o catalisador. Entretanto, para o segundo evento de decomposição houve o deslocamento para temperaturas mais baixas, de 456 °C para 452 °C, comparando-se a pirólise térmica com a pirólise catalítica.

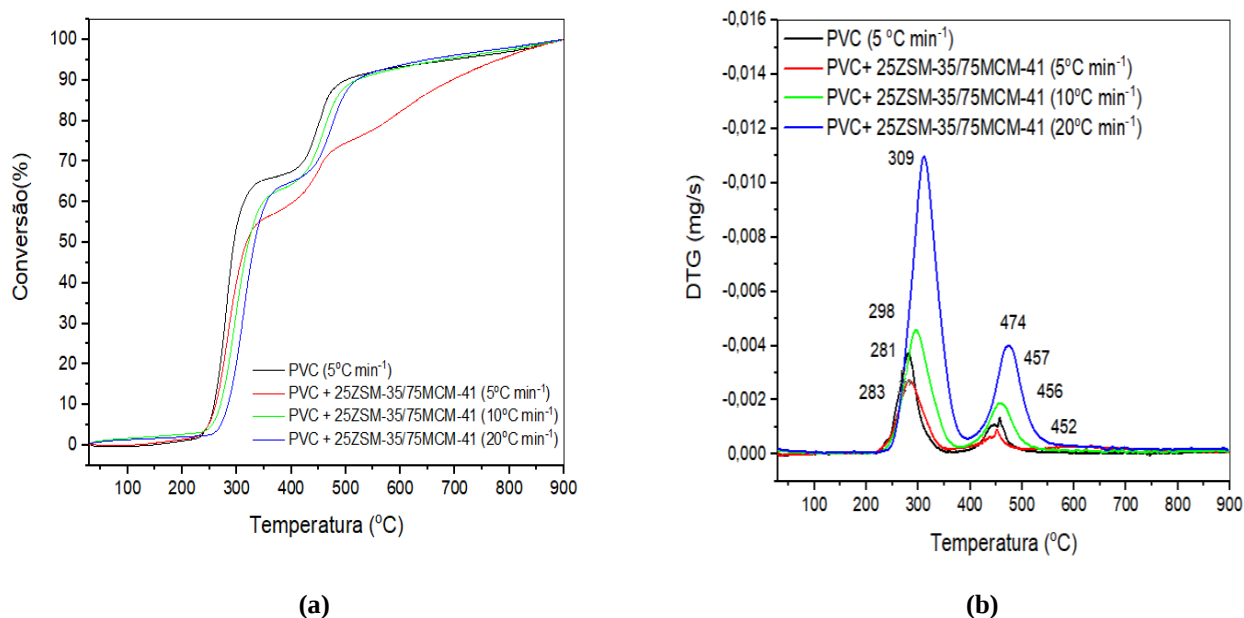


Figura 41: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 25ZSM-35/75MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento

Fonte: Produção Própria, (2019).

O catalisador na proporção de 50/50 também apresenta desempenho semelhante ao discutido anteriormente, Figura 42(a), com diminuição da conversão quando se aumenta a taxa de aquecimento de 5 para 10 °C min⁻¹ e com aumento de 10 para 20 °C min⁻¹. Os valores das respectivas conversões, a 500 °C, são: 76% (5°C min⁻¹), 75% (10 °C min⁻¹) e 87% (20 °C min⁻¹). Altas taxas de aquecimento favorecem maiores conversões para essa proporção de catalisador, como já foi discutido anteriormente. Comparando-se os valores de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC à 500°C e 5°C min⁻¹, percebe-se que a pirólise térmica apresenta valores melhores do que a pirólise catalítica, os valores são 90% e 76%, respectivamente.

A Figura 42(b) apresenta as curvas DTG para o catalisador na proporção de 50/50. O catalisador compósito apresentou uma tendência de deslocamento das temperaturas de decomposição para temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento. Porém, comparando-se a pirólise térmica com a pirólise catalítica do PVC, na mesma taxa de aquecimento (5°C min⁻¹), para o primeiro evento houve aumento da primeira temperatura de decomposição de 281°C (para o PVC puro), para 282 °C (para o PVC com o catalisador de 50/50). Já para o segundo evento, houve diminuição de 456 °C para 453 °C.

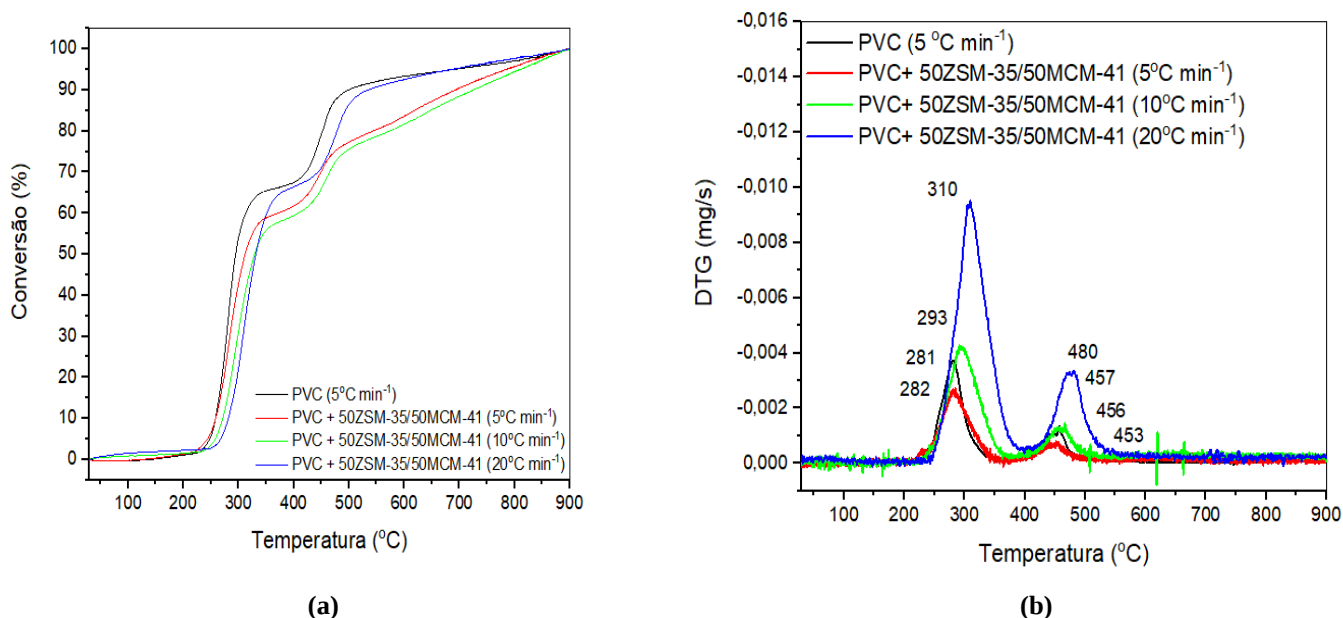


Figura 42: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 50ZSM-35/50MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

Os valores de conversão apresentados pela Figura 43(a) a 500°C são: 91% (5°C min⁻¹), 90% (10 °C min⁻¹) e 79% (20 °C min⁻¹) para o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41. Percebe-se, para essa configuração de catalisador, um comportamento semelhante ao descrito anteriormente, com a diminuição da conversão quando se aumenta a taxa de aquecimento em razão da alta carga de zeólita no catalisador, que pode promover limitações de difusão em seus microporos a altas taxas de aquecimento. É importante salientar que quando se compara a pirólise térmica com a pirólise catalítica do PVC a 500°C e 5 °C min⁻¹, o catalisador na proporção 75/25 converte 91% do PVC, enquanto que, em sua pirólise térmica, houve a conversão de 90%, sendo assim, esse foi o único catalisador à 5 °C min⁻¹ que conseguiu valores de conversão maiores do que a pirólise térmica do PVC.

As curvas DTG para o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 são mostradas na Figura 43(b). Comparando-se a pirólise térmica do PVC a 5 °C min⁻¹ com a pirólise catalítica, na mesma taxa de aquecimento, percebe-se que, para o primeiro evento de decomposição houve um deslocamento para temperaturas mais altas na pirólise com o catalisador para o primeiro evento de decomposição que era de 281 °C (pirólise térmica), para 283 °C (pirólise catalítica). Entretanto, para o segundo evento de decomposição, houve o deslocamento para temperaturas mais baixas, de 456°C para 446 °C, comparando-se a pirólise térmica com a pirólise catalítica.

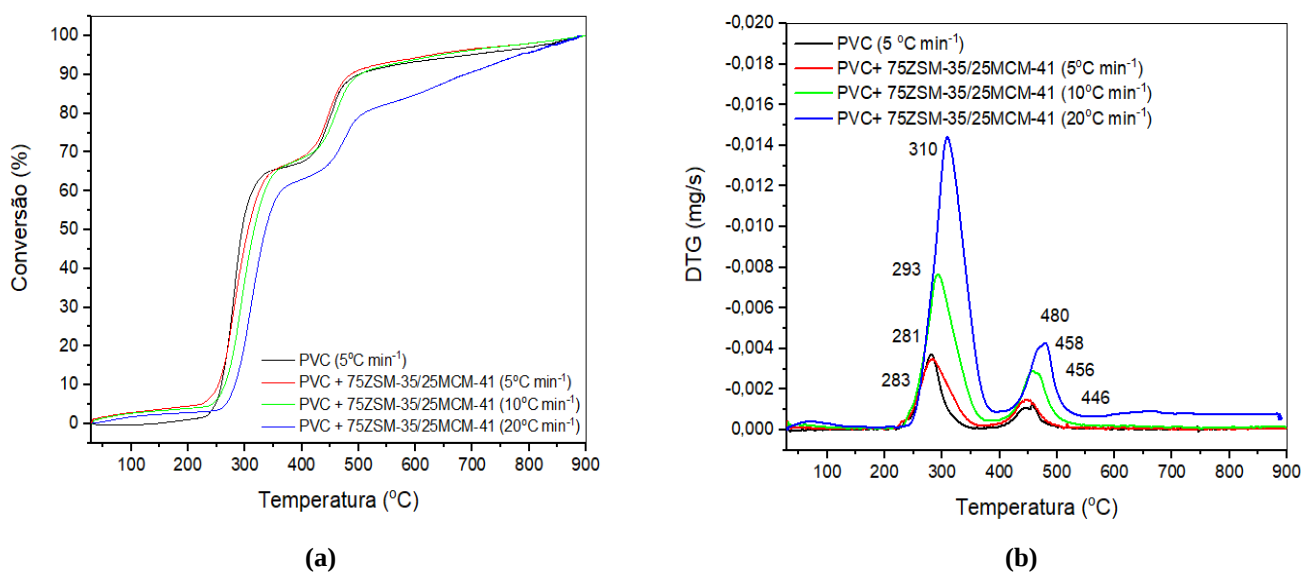


Figura 43: Curvas de conversão (a) e DTG (b) para pirólise térmica e catalítica de PVC com o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 44 apresenta a comparação entre a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50, 75/25, com o MCM-41 puro e com a zeólita ZSM-35 pura à taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Percebe-se que os valores de conversão com o catalisador micro/mesoporoso nas proporções 25ZSM-35/75MCM-41 e 50ZSM-35/50MCM-41, a 500°C , são menores do que a conversão apresentada pela pirólise térmica do PVC, na mesma temperatura, podendo esta ser associada à formação de polienos como produtos intermediários (MARCILLA & BELTRÁN, 1995, KIM, 2001). O MCM-41 apresenta valores de conversão próximos dos valores apresentados pela pirólise térmica do PVC. O catalisador na proporção de 75ZSM-35/25MCM-41 e a zeólita ZSM-35 pura exibem melhores valores de conversão quando são comparados com os valores da pirólise térmica do PVC. Pode-se perceber que a conversão do PVC com altas proporções de ZSM-35 é favorecida por taxas de aquecimento mais baixas.

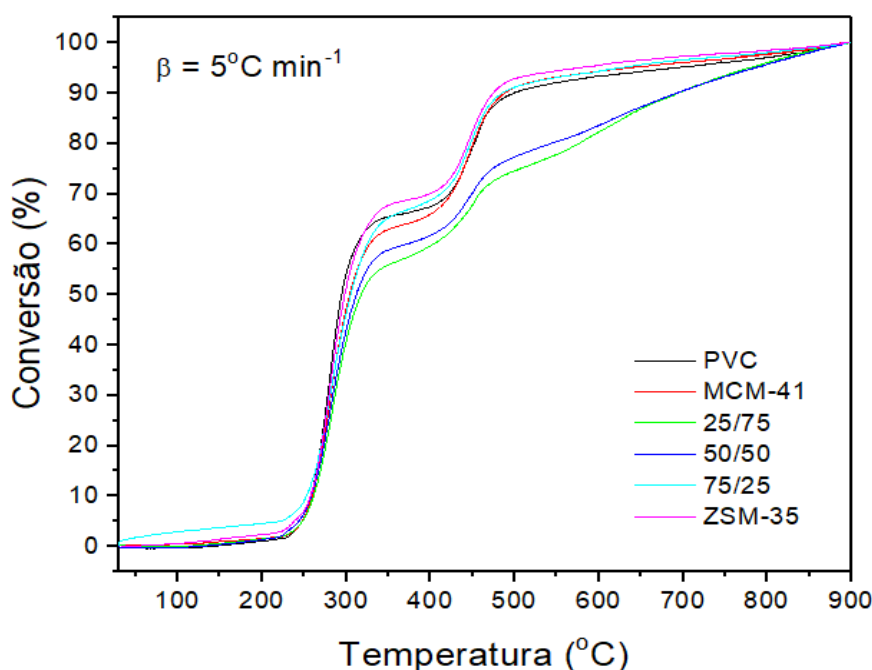


Figura 44: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75 à taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 45 apresenta a comparação entre a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50, 75/25, com o MCM-41 puro e

com a zeólita ZSM-35 pura, à taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A uma taxa de aquecimento intermediária, percebe-se que somente o catalisador na proporção 50ZSM-35/50MCM-41 apresenta conversão inferior à conversão da pirólise térmica do PVC. De acordo com a Figura 45, entretanto, o catalisador na proporção 50ZSM-35/50MCM-41 apresentou uma diminuição da temperatura de pirólise, comportamento que não foi observado nos catalisadores com proporção 25/75 e 75/25, tampouco nos materiais puros micro e mesoporosos (ZSM-35 e MCM-41).

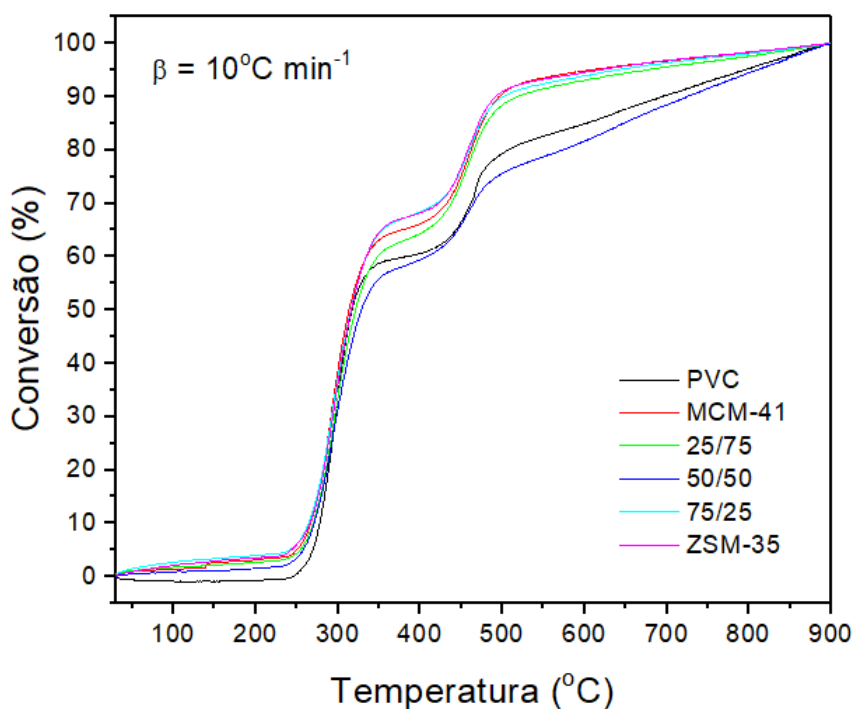


Figura 45: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 à taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Figura 46 apresenta a comparação entre a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50, 75/25, com o MCM-41 puro e com a zeólita ZSM-35 pura, à taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ percebe-se valores de conversão bem semelhantes para os catalisadores micro/mesoporos nas proporções 25ZSM-35/75MCM-41, 50ZSM-35/50MCM-41 e para o MCM-41 puro quando comparados com a pirólise térmica do PVC. O catalisador na proporção 75ZSM-35/25MCM-41 apresenta os menores valores de conversão, confirmando mais uma vez que a proporção elevada de ZSM-

35 na estrutura catalítica desfavorece a pirólise de forma rápida, com altas taxas de aquecimento, porém promove a diminuição da temperatura dos dois eventos de decomposição.

É importante observar que a zeólita ZSM-35 apresenta altos valores de conversão, acima de 90% para o segundo evento de decomposição em todas as taxas de aquecimento, mostrando que sua estrutura microporosa, aliada à sua acidez, resultaram no bom desempenho como catalisador.

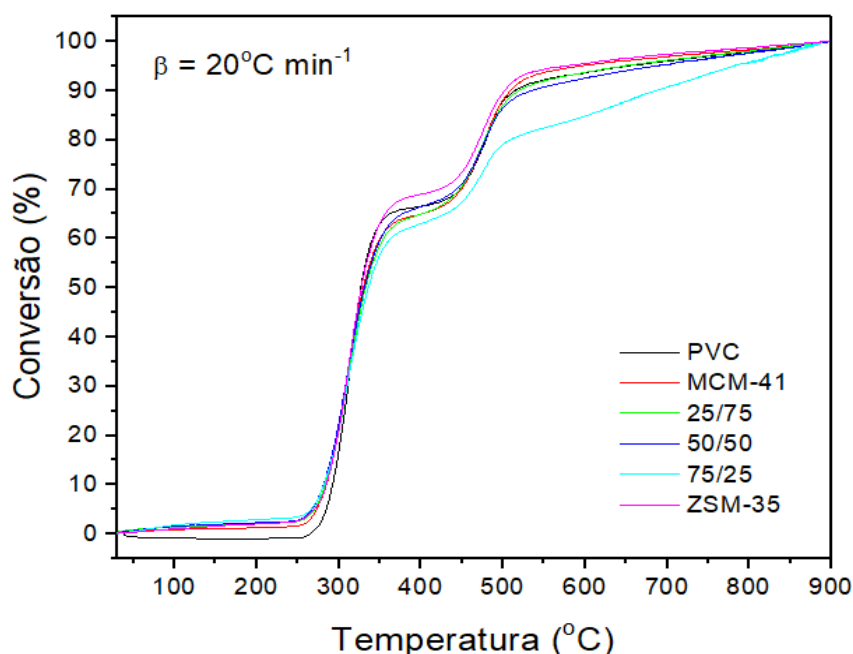


Figura 46: Curvas de conversão para a pirólise térmica e catalítica do PVC com os catalisadores micro/mesoporosos nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 à taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Tabela 3 mostra uma análise comparativa das temperaturas requeridas para se atingir 90% da conversão térmica e catalítica do PVC em diferentes taxas de aquecimento. Os resultados apresentados indicam que a temperatura necessária para uma conversão de 90% do PVC via pirólise térmica é afetada pela taxa de aquecimento, então a temperatura atinge um máximo de 694 °C quando o teste é realizado à taxa de 10°C min⁻¹ e depois diminui. As temperaturas necessárias para conversão de 90% do PVC são de 498°C, 694°C e 513°C, respectivamente, para os testes nas taxas de 5, 10 e 20°C min⁻¹. O efeito da taxa de aquecimento

na temperatura necessária para uma conversão de 90% do PVC por meio de pirólise catalítica utilizando o catalisador 50/50 é semelhante ao discutido acima para o PVC através de pirólise térmica.

Para os ensaios catalíticos utilizando os catalisadores ZSM-35, 75ZSM-35/25MCM-41 e MCM-41 observa-se que a temperatura para a conversão de 90% do PVC aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Por outro lado, para os testes catalíticos usando o catalisador 25/75, observa-se um comportamento inverso.

O efeito da taxa de aquecimento para a decomposição de diversos materiais tem sido extensivamente estudado (ZHAO et al. 2018) e tem sido demonstrado que os efeitos combinados relacionados às limitações de transferência de calor e massa podem afetar a tendência esperada (FORNI, 1999). Se o sistema for principalmente afetado pelas limitações de transferência de calor, espera-se que, com o aumento da taxa de aquecimento, ocorra um aumento da temperatura do evento devido a uma transferência de calor menos eficiente. No entanto, se além desse efeito também existirem limitações de transferência de massa no sistema, espera-se que mudanças nesta tendência possam ocorrer.

Tabela 3: Temperaturas necessárias para 90% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.

Material	Temperatura (°C)		
	5°C min ⁻¹	10°C min ⁻¹	20°C min ⁻¹
PVC	498	694	513
ZSM-35	474	491	501
25ZSM35/ 75MCM-41	693	518	519
50ZSM35/ 50MCM-41	693	725	534
75ZSM-35/ 25MCM-41	485	501	687
MCM-41	488	496	509

Fonte: Produção Própria, (2019).

O efeito dos diferentes catalisadores estudados na temperatura necessária para a conversão de 90% do PVC também pode ser observado. Em geral, pode-se observar que, para a mesma taxa de aquecimento, a maioria dos catalisadores reduziu a temperatura para 90% de conversão do PVC. No entanto, este resultado não foi observado para os catalisadores 25/75, quando os testes foram realizados à taxa de 5 e 20 °C min⁻¹; 75/25, na taxa de 20 °C min⁻¹, e 50/50, nas três taxas de aquecimento estudadas, onde um comportamento inverso foi observado. Nesses casos, os efeitos combinados das limitações de transferência de calor e massa podem estar afetando o processo.

Os resultados indicam que o efeito catalítico é mais pronunciado e essas limitações são menos evidentes quando os testes são realizados a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Para os ensaios realizados nesta taxa de aquecimento, os catalisadores (exceto o catalisador 50/50) promoveram uma redução na temperatura para conversão de 90% do PVC na faixa de 176 a 193 °C, considerada uma redução significativa.

A zeólita ZSM-35 apresentou o melhor desempenho entre todos os catalisadores para reduzir a temperatura de decomposição do PVC, e entre os micro-mesoporosos o catalisador 75ZSM-35/25MCM-41 foi o melhor.

A Tabela 4 mostra a análise comparativa das temperaturas requeridas para se atingir 80% de conversão térmica e catalítica do PVC em diferentes taxas de aquecimento.

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam o mesmo comportamento apresentado anteriormente, onde a temperatura necessária para uma conversão de 80% do PVC via pirólise térmica é afetada pela taxa de aquecimento. Dessa maneira, a temperatura atinge um máximo de 508 °C quando o teste é realizado à taxa de 10 °C min⁻¹ e depois diminui. As temperaturas necessárias para conversão de 80% do PVC são de 452 °C, 508 °C e 479 °C, respectivamente, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. O catalisador na proporção de 50/50 apresenta comportamento semelhante ao descrito acima com relação à influência da taxa de aquecimento na temperatura necessária para uma conversão de 80% do PVC por meio de pirólise catalítica. Em contrapartida, o catalisador na proporção 25/75 apresenta comportamento contrário, apresentando diminuição na temperatura de conversão quando a taxa de aquecimento é

aumentada de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e aumento dessa temperatura à $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os valores das temperaturas de conversão os seguintes: 576°C , 466°C e 478°C .

Tabela 4: Temperaturas necessárias para 80% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.

Material	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	$5^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$20^{\circ}\text{C min}^{-1}$
PVC	452	508	479
ZSM-35	444	459	471
25ZSM35/ 75MCM-41	576	466	478
50ZSM35/ 50MCM-41	544	574	479
75ZSM35/ 25MCM-41	448	460	478
MCM-41	451	462	509

Fonte: Produção Própria, (2019).

A influência da taxa de aquecimento na temperatura de conversão também foi analisada para as amostras de MCM-41, ZSM-35 e do catalisador na proporção de 75/25, que tem suas temperaturas de conversão necessárias para uma conversão de 80% de PVC aumentadas com o aumento da taxa de aquecimento.

O efeito dos catalisadores estudados na temperatura necessária para a conversão de 80% do PVC também pode ser avaliado. De forma geral, como discutido para a conversão de 90% para uma mesma taxa de aquecimento, os catalisadores conseguiram diminuir a temperatura de conversão do PVC comparando-se com a sua pirólise térmica, com algumas exceções: 25/75 à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 50/50 à 5 e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e 75/25 à $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O catalisador na proporção 75/25 à $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ apresentou temperatura de conversão igual à temperatura de pirólise térmica.

A zeólita ZSM-35 apresentou as maiores diminuições nas temperaturas de conversão em todas as taxas de aquecimento.

Para realizar a análise comparativa das temperaturas requeridas para se atingir 70% de conversão térmica e catalítica do PVC em diferentes taxas de aquecimento, tem-se a Tabela 5. É possível perceber que os resultados são semelhantes aos resultados obtidos na análise para a conversão de 80%, porém existem características específicas. Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam, mais uma vez que a temperatura necessária para uma conversão de 70% do PVC via pirólise térmica é afetada pela taxa de aquecimento. Assim, a temperatura atinge um máximo de 462 °C quando o teste é realizado à taxa de 10 °C min⁻¹ e depois diminui. As temperaturas necessárias para conversão de 70% do PVC são de 422 °C, 462 °C e 448 °C, respectivamente, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. O catalisador na proporção de 50/50 apresenta comportamento semelhante ao descrito acima, como pode ser observado na Tabela 5. O catalisador na proporção 25/75, entretanto, apresenta comportamento contrário, com diminuição da temperatura de conversão quando a taxa de aquecimento é aumentada de 5°C min⁻¹ para 10 °C min⁻¹ e aumento dessa temperatura quando é aquecido à 20 °C min⁻¹. Os valores das temperaturas de conversão os seguintes: 458 °C, 438°C e 448°C.

Tabela 5: Temperaturas necessárias para 70% de conversão térmica e catalítica de PVC em diferentes taxas de aquecimento.

Material	Temperatura (°C)		
	5°C min ⁻¹	10°C min ⁻¹	20°C min ⁻¹
PVC	422	462	448
ZSM-35	377	421	422
25ZSM35/ 75MCM-41	458	438	448
50ZSM35/ 50MCM-41	449	465	443
75ZSM35/ 25MCM-41	412	419	463
MCM-41	424	432	450

Fonte: Produção Própria, (2019).

A Tabela 5 apresenta ainda a influência da taxa de aquecimento na temperatura de conversão para as amostras de MCM-41, ZSM-35 e do catalisador na proporção de 75/25, que

tem suas temperaturas de conversão necessárias para uma conversão de 70% de PVC aumentadas com o aumento da taxa de aquecimento, comportamento que ocorre tanto para a conversão de 70%, quanto para as conversões de 80 e 90%.

Nenhum dos materiais apresentou comportamento semelhante ao catalisador na proporção de 25/75 para a conversão de 90%, que mostrou diminuição da temperatura de conversão com o aumento da taxa de aquecimento.

O efeito dos diferentes catalisadores estudados na temperatura necessária para a conversão de 70% do PVC também pôde ser observado. De forma geral, para uma mesma taxa de aquecimento, a maior parte dos catalisadores diminui a temperatura para converter 70% do PVC, comparando-se com a sua pirólise térmica. Entretanto, este comportamento não foi observado para o catalisador na proporção 25/75, na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para o catalisador na proporção 50/50 a 5 e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e para o catalisador na proporção 75/25 a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A zeólita ZSM-35 apresentou as maiores diminuições de temperaturas para a conversão de 70% quando comparadas com as temperaturas de conversão na pirólise térmica do PVC, para as taxas de aquecimento de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, as diminuições foram respectivamente de: $46\text{ }^{\circ}\text{C}$, $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $26\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Conclusões

Os catalisadores micro/mesoporosos ZSM-35/MCM-41, em diferentes proporções, foram obtidos com sucesso pelo método da mecanossíntese e aplicados satisfatoriamente no processo de pirólise catalítica de PVC. Os difratogramas de raios X para os catalisadores micro/mesoporosos ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções mostraram os picos característicos do MCM-41 e da zeólita ZSM-35. Os catalisadores ZSM-35/MCM-41 em diferentes proporções apresentam isotermas com similaridades com as do tipo IV e do tipo I, sendo que o perfil predominante da isoterma/histerese e das propriedades texturais é dependente da composição do catalisador.

Os resultados da pirólise térmica do PVC indicaram que sua decomposição ocorre em dois eventos principais, entre 200 e 400 °C e o segundo evento que ocorre entre 400 e 600 °C.

Os valores de conversão apresentados pela pirólise térmica do PVC sofreram influência da taxa de aquecimento, bem como suas temperaturas de decomposição. Com o aumento da taxa de aquecimento houve um aumento da conversão do PVC, com exceção da taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, que pode ter sido causada pela formação de produtos intermediários.

A pirólise do PVC na presença da zeólita ZSM-35 apresentou melhores valores de conversão a 5 e 20 °C min⁻¹ e os valores foram elevados em virtude da maior acidez promovida pela zeólita. Para a pirólise catalítica do PVC com o MCM-41, constatou-se que há um aumento de temperatura de conversão com o aumento da taxa de aquecimento, porém esse aumento não reflete em uma conversão maior para o segundo evento de decomposição, mostrando assim que a variação da taxa de aquecimento não desempenha um papel considerável na conversão do PVC utilizando o MCM-41.

O catalisador na proporção 25ZSM-35/75MCM-41 produziu os melhores resultados de conversão a altas taxas de aquecimento. O catalisador na proporção 50/50 apresentou conversão favorecida na taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, justificada pelo equilíbrio entre a área superficial que o MCM-41 possui e a acidez promovida pelos sítios ácidos da zeólita ZSM-35. Já o catalisador na proporção de 75/25 apresentou efeito contrário com relação à taxa de

aquecimento, apresentando melhores resultados a taxas de aquecimento mais lentas, comportamento que pode ser explicado pela de estrutura microporosa da zeólita que aparece em maior proporção podendo assim provocar problemas difusionais à altas taxas de aquecimento.

Verificou-se que, tanto a taxa de aquecimento quanto a presença de catalisador e suas diferentes composições, desempenham papéis importantes na variação das temperaturas de pirólise e nos seus percentuais de conversão. Por fim, é possível concluir que com a otimização dessas variáveis no processo a pirólise catalítica do PVC pós-consumo torna-se uma alternativa promissora na reciclagem de polímeros.

7. Sugestões para trabalhos futuros

1. Caracterização dos catalisadores por outras técnicas como a Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) para analisar em escala micrométrica a estrutura do catalisador micro/mesoporos;
2. Identificar e quantificar os produtos produzidos a partir da conversão do PVC e avaliar o valor agregado desses produtos;
3. Estudar outros tipos e composições de catalisadores na pirólise catalítica do PVC;
4. Estudar o comportamento catalítico das amostras de catalisadores deste trabalho na pirólise de outros tipos de polímeros.
5. Avaliar o efeito da acidez dos catalisadores na pirólise do PVC.

8. Referências

- ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H.; MCDONALD, A. G. **Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, In Press, Corrected Proof - Note to users, 2014.
- ABBAS-ABADI, M. S.; MCDONALD, A. G.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H. **Estimation of pyrolysis product of LDPE degradation using different process parameters in a stirred reactor.** Polyolefins Journal v. 2, p. 39-47, 2015.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; CLARK, J. H. **Feedstock recycling of plastic wastes.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, p. 1-29, 1999.
- AHMAD, I.; KHAN, M. I.; ISHAQ, M.; KHAN, H.; GUL, K.; AHMAD, W. **Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE.** Polymer Degradation and Stability, v. 98, p. 2512-2519, 2013.
- AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. **Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review.** Waste Management. V.29, p. 2625–2643, 2009.
- ALMEIDA, D.; MARQUES, M. F. **Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste.** Polímeros, v. 26, p. 44-51, 2016.
- APPE, V.; GAUTAM, A.; SHRESTHA, M.; GUPTA, S. **Pyrolysis: A Method for generation of resource from plastic wastes.** International Journal of Advancement in Engineering Technology, Management & Applied Science. v. 3, p.438-445, 2016.
- BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types.** 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- BECK, J. S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.;

HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates**. American Chemical Society. v. 114, p.10834-10843, 1992.

BORADE, R. B.; CLEARFIELD, A. **Synthesis of ZSM-35 using trimethylcetylammonium hydroxide as a template**. ZEOLITES. v. 14, p. 458-461, 1994.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.; **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos**. Química Nova. v. 30, p. 178-188, 2007.

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicado no DOU 3.8.2010.

BYGGNINGSBACKA, R.; KUMAR, N.; LINDFORS, L-E. **Comparative Study of the Catalytic Properties of ZSM-22 and ZSM-35/Ferrierite Zeolites in the Skeletal Isomerization of 1-Butene**. Journal of Catalysis.Elsevier. v. 178, p. 611-620, .1998

CASTRO, A. M. N. **Mecanismos de Decomposição Pirolítica de Resíduos com PVC com vista à suaValorização**. 2013. 180 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2013.

CALLISTER, W. D. **Material Science and Enginnering: An Introduction**. 7. Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

CHEN, C-Y.; LI, H-X.; DAVIS, M. E.**Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41**. Microporous Materials. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. v. 2, p. 17-26, 1993.

CHEN, X.; TODOROVA, T.; VIMONT, A.; RUAUX, V.; QUIN, Z.; GILSON, J-P.; VALTCHEV. **In situ and post-synthesis control of physicochemical properties of FER-type crystals.** Microporous and Mesoporous Materials. v.200, p.334–342, 2014.

COELHO, A., COSTA, L., MARQUES, M. M., FONSECA, I. M., LEMOS, M. A. N. D. A., LEMOS, F. **The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis.** Applied Catalysis A: General, v. 413-414, p. 183-191, 2012

CORMA, A.; FORNÉS, V.; NAVARRO, M.T.; PÉREZ-PARIENTE. **Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicate.** Journal of Catalysis. v. 148, p. 569, 1994.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** Chemical Reviews, v. 97, p. 2373 – 2419, 1997.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E.; ROMÃO, L. P. C. **A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications.** Journal of Brazilian Chemical Society, v.25, p.197-207, 2014.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction.** 2.Ed. Notre Dame, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. **Zeolite and molecular sieves synthesis.** Chemistry of Materials, v.4, p.756–768, 1992.

FENG, X.; FRYXELL, G. E.; WANG, L. -Q.; KIM, A. Y.; LIU, J.; KEMMER, K. M. **Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports.** Science. v. 276, p. 923-926, 1997

FLANIGEN, E. M. **Molecular sieve zeolite technology: the first twenty-five years.** Pure & Applied Chemistry. v. 52, p. 2191-2211, 1980.

FORNI, L. **Mass and heat transfer in catalytic reactions**. Catalysis Today. v. 52, p.147–152, 1999.

GIANNETTO G., MONTES A., RODRIGUEZ G. **Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales**. Edit, UCV. Caracas. p. 319-329, 2000.

GONZALEZ, F.; PESQUERA, C.; PERDIGÓN, C.; BLANCO, C. **Synthesis, characterization and catalytic performance of Al-MCM-41 mesoporous materials**. Applied Surface Science. Elsevier. v. 255, p. 7825–7830, 2009.

GOODMAN, S. J. **The Microwave induced pyrolysis of problematic plastic enabling recover and component reuse**. 2014. 238 p. Thesis (PhD in Civil & Environmental Engineering). Imperial College London, South Kensington, 2014.

GROEN, J.C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Comments on “Vanadium- and chromium-containing mesoporous MCM-41 molecular sieves with hierarchical structure”** Microporous and Mesoporous Materials, v. 51, p. 75–78, 2002.

GROEN, J.C.; **Mesoporous zeolites obtained by desilication** Delf: Proefschrift, Technische Universiteit, p.240, 2007.

HOLM, M. S.; TAARNINGA, E.; EGEBLADA, K.; CHRISTENSEN, C. H. **Catalysis with hierarchical zeolites**. Catalysis Today, v. 168, nº 1, p. 3-16, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT D.H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Pure and Applied Chemistry. v.57, p.603-619, 1985.

IZA International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases>> Acesso em: 25 novembro 2018.

JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações.** Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2005

KIM, S. **Prolysis kinetics of plastic waste PVC pipe.** Waste Management. v. 21, p. 609-616, 2001.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** Nature v. 359, p. 710-712, 1992.

KLOETSTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V.; **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite Micropor.** Microporous Materials. v. 6, p. 287-293, 1996.

KUMAR, S.; PANDA, A.K.; SINGH, R.K. **A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel.** Resources, Conservation and Recycling, v. 55, p. 893-910, 2011.

LACERDA, O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENÂNCIO, J. B.; BARROS, I. B.; VEIGA-JÚNIOR, V. F.; BARROS, I. C. L. **Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica.** Química Nova, v.36, p. 1348-1353, 2013.

LIN, Y. H.; YANG, M. H. **Catalytic reactions of post-consumer polymer waste over fluidised cracking catalysts for producing hydrocarbons.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 231, p. 13-12, 2005

LIN, Y.H. **Production of valuable hydrocarbons by catalytic degradation of a mixture of post-consumer plastic waste in a fluidized-bed reactor.** Polymer Degradation and Stability v. 94, p. 1924–1931, 2009.

LIN, H.T.; HUANG, M.S.; LUO, J.W.; LIN, L.H.; LEE, C.M.; OU, K.L. **Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process.** Fuel Processing Technology, v. 91, 1355-1363, 2010.

LOPÉZ, A.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B.M.; LARESGOITI, M.F.; ADRADOS, A.; TORRES, A. **Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions.** Waste Management, v. 31, p.1973–1983, 2011.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise.** Química Nova. v. 24, p.885-892, 2001.

MACHADO, S. W. M. **Desenvolvimento de Materiais Híbridos Micro-Mesoporosos Contendo Terras Raras para a Utilização no Craqueamento de Frações de Petróleo.** 2015. 149 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, 2015.

MAMOOD, F.; SHAH, J.; JAN, M.R.; HUSSAIN, Z.; JABEEN, F. **Catalytic Conversion of Waste Low Density Polyethylene into Valuable Products.** Journal of Chemical Society. v. 32, p.574-581, 2010.

MARCILLA A.; BELTRAN, M.; **Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis.** Polymer Degradation and Stability. v. 48, p. 219-229, 1995.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras moleculares mesoporosas -Selecionando as moléculas por seu tamanho.** Química Nova, p. 25-34, 2001.

McNEIL, I., MEMETEA, L., COLE, W. **A study of the products of PVC thermal degradation.** Polymer Degradation and Stability. v. 49, p.181-191, 1995.

MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ. **MCM-41. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization.** Materials Research. v. 2, p. 173-179, 1999.

MEYNEM, L.; COOL, P.; VANSANT, E.F. **Verified syntheses of mesoporous materials.** Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier v. 125, p.170–223, 2009

MONTESEVAL, M.; ROOZBEHANI, B.; SHAHI, A. **Catalytic Degradation of Mixed Polymers into Environmental Friendly and Useful Products**. American Journal of Oil and Chemical Technologies. v.2, p. 360-367, 2014.

MONTE, M. B. M., RESENDE, N. G. A. M. **Zeolitas naturais**. In Luz, A. B.; Lins F. A. F.; Rocha e minerais industriais: usos e especificações. p. 699-720. Rio de Janeiro: CETEM. 2005.

OLAZAR, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ELORDI, R.; AGUADO, R.; BILBAO, J. **Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution**. . Anal. Appl. Pyrolysis v.85, p. 359–365, 2009.

PACHECO, J.G.A.; GRACILIANO, E.C.; SILVA, A.O.S.; SOUZA, M.J.B.; V.J. ARAUJO, A.S. **Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts**. Catalysis Today. v. 107, p. 507-512, 2005.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. **Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products: a world prospective**. Renewable & Sustainable Energy Reviews.v.14, p. 233-248, 2010.

PARK, D. W.; HWANG, E. Y.; KIM, J. R.; CHOI, J. K.; KIM, Y. A.; WOO, H. C. **Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts**. Polymer Degradation & Stability, v. 65, p. 193-198, 1999.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; MELO, D. M. A.; ARAÚJO, A. S.; **Thermo-Programmed Reduction Study of Pt/WO_x-ZrO₂ Materials by Thermogravimetry**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87 p, 349–353, 2007.

PERFIL ABIPLAST 2014. Industria Brasileira de Transformação de Material Plástico. São Paulo, 2014.

PITA, V.J. R.R.; MONTEIRO, E.E.C. **Estudos Térmicos de Misturas PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.6, p.50-56, 1996.

PLANK, C. J.; ROSINSKI, E. I.; RUBIN, M. K.; U.S. **Patent 4**, p. 16, 245, 1977

RAKOCZY, R.A., TRAA, Y., KORTUNOV, P., VASENKOV, S., KARGER, J., WEITKAMP, J. **Synthesis of large crystals of all-silica zeolite ferrierite, Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, n. 1, pp. 179-184, 2007.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. **Synthesis of mesoporous molecular sieves.** *Stud. Surf. Sci Catal.*, v.57, p. 91-110, 2005.

SADAT-SHOJAI, M., BAKHSHANDEH, G.-R. **Recycling of PVC wastes.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 404–415, 2011.

SAKATA, Y.; UDDIN, M. A.; KOIZUMI, K.; MURATA, K. **Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate).** *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, p. 111-117, 1996.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W. M.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41.** *Química Nova*, v.38, p.321-327, 2015.

SANTOS, S. C. G.; MACHADO, S. W. M.; GARRIDO PEDROSA, A. M.; SOUZA, M. J. B. **Development of micro-mesoporous composite material of the ZSM-12/MCM-41 type for the CO₂ adsorption.** *Journal of Porous Materials*, v. 22, p. 1145-1151, 2015.

SCHEIRS, J. **Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics.** In J. Scheirs, & W. Kaminsky (Orgs.), **Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics** Hoboken: John Wiley & Sons. p. 383- 434, 2006.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. **Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves.** Ind. Eng. Chem. Res., v.40, p.3237-3261, 2001.

SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; SOLETO, J.L. VAN GRIEKEN, R.; ESCOLA, J.M. MONÉNDEZ, J.M. **Catalytic properties of MCM-41 for the feedstock recycling of plastic and lubricating oil wastes.** Mesoporous Molecular Sieves. v. 117, p. 437-444, 1998.

SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.M. **Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃: comparison with thermal cracking.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 25, p.181–189, 2000.

SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.M.; RODRÍGUEZ, J.M.; SAN MIGUEL, G. **An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py–GC/MS.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 74, p. 370-378, 2005.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. **Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastic into fuels and chemicals.** ACS Catal., v. 2, p. 1924-1941, 2012.

SHAH, J.; JAN, M. R.; MABOOD, F.; JABEEN, F. **Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems.** Energy Convers. Manage. v. 51, p. 2791-2801, 2010.

SHARUDDIN, S. D. A.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; KAROUA, M. **Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 334, 2016.

SHERMAN, J.D. **Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves.** Proc. Proceedings of the National Academy of Sciences. v. 96, p. 3471-3478, 1999.

SILVA, A.O.S.; SOUZA, M.J.B.; PEDROSA, A.M.G.; CORIOLANO, A. C.F.; FERNANDES JR.; V.J. ARAUJO, A.S. **Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene**. Microporous and Mesoporous Materials. v. 244, p. 1-6, 2017.

SILVA, T. H. A.; RIBEIRO, T. R. S.; OLIVEIRA, H. A. N.; SILVA, D. C. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Pirólise termocatalítica de policloreto de vinila pós consumo utilizando catalisadores micro/mesoporosos tipo ZSM-35/MCM-41. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 22. 2018, São Paulo. **Anais**. 2018.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros**. Química Nova, v. 28, p. 65-72, 2005

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. **Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.75, p. 693-698, 2004.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying of Materials, Progress in Materials Science, v. 46, p. 1-184, 2001.

VALLET-REGI, M.; RÁMILA, A.; DEL REAL, R. P.; PÉREZ-PARIENTE. **A New Property of MCM-41: Drug Delivery System**. Chemical Mater. V. 13, p. 308-311. 2001.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S.D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. **Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications**. Chem. Mat., v.6, p.2317-2326, 1994.

WEITKAMP, J. **Zeolites and catalysis**. Solid State Ionics, v. 131, p. 175–188, 2000.

WUAMPRAKHON, P.; WATTANAKIT, C.; WARAKULWIT, C.; YUTTHALEKHA, T.; WANNAPAKDEE, W.; ITTISANRONNACHAI, S.; LIMTRAKUL, J. **Direct synthesis of**

hierarchical ferrierite nanosheet assemblies via an organosilane template approach and determination of their catalytic activity. Microporous and Mesoporous Materials. v. 219, p.1-9, 2016.

XIE, S.; WANG, Q.; XU, L.; WU, Z. **Synthesis of ZSM-35 Zeolite and Its Application in Skeletal Isomerization of 1-Hexene.** Chinese Journal of Catalysis. v. 24, p.297-298, 2000.

XU, W-Q.; YIN, Y-G.; SUIB, S.L., EDWARDS, J.C.; YOUNG, C-L. **n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene on Shape Selective Catalysts: Ferrierite ZSM-35.** Journal of Physics and Chemistry. v. 99, p. 9943-9451, 1995.

XU, W-Q.; YIN, Y-G.; SUIB, S. L.; EDWARDS, J.C.; YOUNG, C-L. **Modification of Non-template Synthesized Ferrierite/ZSM-35 for n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene.** Journal of Catalysis. Elsevier. v. 163, p. 232-244. 1996.

YU, J.; SUN, L.; MA, C.; QIAO, Y.; YAO, H. et al. **Thermal degradation of PVC: A review.** Waste Management, 2015.

ZHANG, M.; XU, S.; WEI, Y.; LIA, J.; CHENA, J.; WANGA, J.; ZHANGAD, W.GAOAD, S.; LIB, X.; WANG, C.; LIU, Z. **Methanol conversion on ZSM-22, ZSM-35 and ZSM-5 zeolites: effects of 10-membered ring zeolite structures on methylcyclopentenyl cations and dual cycle mechanism.** Royal Society of Chemistry. v. 6, p. 95855-95864, 2016.

ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; TSANG, D. C.W.; HOU, D. **Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar.** Journal of Cleaner Production, 2018.

ZHOU, J.; GUI, B.; QIAO, Y.; ZHANG, J.; WANG, W.; YAO, H.; YU, Y.; XU, M. **Understanding the pyrolysis mechanism of polyvinylchloride (PVC) by characterizing the chars produced in a wire-mesh reactor.** Fuel, v. 166, p. 526–532, 2016.