

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

TIAGO GOMES DOS SANTOS

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO SOBRE
CATALISADORES TIPO AIMCM-48**

São Cristóvão (SE)

2015

TIAGO GOMES DOS SANTOS

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO SOBRE
CATALISADORES TIPO AIMCM-48**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

São Cristóvão (SE)

2015

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

S237p Santos, Tiago Gomes dos
Pirólise térmica e catalítica de polímeros pós-consumo sobre catalisadores tipo AIMCM-48 / Tiago Gomes dos Santos; orientador Marcelo José Barros de Souza. – São Cristóvão, 2015.
86 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Engenharia química. 2. Processos químicos. 3. Pirólise. 4. Polímeros. 5. Catalisadores. I. Souza, Marcelo José Barros de, orient. II. Título.

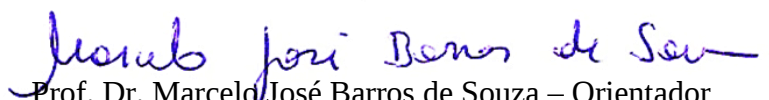
CDU 66.092-977

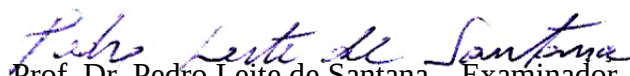
TIAGO GOMES DOS SANTOS

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE POLÍMEROS PÓS-CONSUMO SOBRE
CATALISADORES TIPO AIMCM-48**

Dissertação de Mestrado **APROVADA** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe em 15 de julho de 2015.

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Pedro Leite de Santana – Examinador
(PEQ/UFS)


Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti – Examinadora
(IQB/UFAL)

Dedico este trabalho:

À vontade de Deus que me mostra sempre o melhor caminho.

Às pessoas que muito contribuíram para a minha formação e acreditaram em mim, apesar dos meus erros: Cicera Gomes dos Santos, minha querida mãe, pelo amor incondicional; ao meu companheiro Dsorde R. S. Monteiro, por tudo que sempre fez e faz por mim; ao meu tio Erasmo Gomes e amigos Deywid Mello e Nayara Rosy, que estenderam a mão no momento em que mais precisei.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza por sua orientação, seu apoio e por acreditar no meu trabalho. Além disso, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Catálise (LabCat) e fazer parte do Grupo de Pesquisa em Catálise e Petroquímica (GPCatPetro).

Ao Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo por sua coorientação e apoio nas atividades deste trabalho.

Ao GPCatPetro, pela troca de conhecimentos. Em especial, a Anne e Silvia que sempre estiveram dispostas a ajudar.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS, pela contribuição em meu processo de formação. Principalmente, aos Professores Doutores José Jailton Marques (PEQ/UFS) e Pedro Leite de Santana (PEQ/UFS), que colaboraram neste trabalho com suas ideias.

Aos Professores do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da UFAL, o Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGEQ/UFAL) e a Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina (PPGEQ/UFAL), pelo apoio constante durante as atividades experimentais para a realização da pirólise. Em especial, a Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (IQB/UFAL), por sua disponibilidade em aceitar avaliar este trabalho e contribuir com suas ideias.

À Plastec (Maceió-AL), pelo fornecimento das resinas plásticas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

Ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – Ação Novas Fronteiras da CAPES (Edital PROCAD-NF 2009), que possibilitou o intercâmbio com a UFAL.

A Kathyanne Nunes de Oliveira (Secretária do PEQ/UFS), por ser sempre gentil.

Às amizades que construí no tempo em que morei em Aracaju-SE: Leonardo, Regina, Nina, Livia e Clécio.

Enfim, agradeço a todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas, eu não teria saído do lugar e a todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na construção deste trabalho.

Algumas pessoas olham o mundo e perguntam: Por quê?
Eu penso em coisas que nunca existiram e pergunto: Por quê não?
George Bernard Shaw (1856-1950)

We are the future.

DOS SANTOS, Tiago Gomes. **Pirólise Térmica e Catalítica de Polímeros Pós-Consumo sobre Catalisadores tipo AlMCM-48**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ/UFS, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

RESUMO

Devido ao aumento na produção de resíduos plásticos pós-consumo, no descarte inadequado e no longo período de degradação deste material, o Brasil tem enfrentado sérios impactos ambientais. A fim de evitar uma situação de agravamento, a pirólise catalítica tornou-se um processo bastante atrativo no âmbito do tratamento químico de polímeros pós-consumo, atenuando as limitações operacionais da pirólise térmica, promovendo assim processos com menores gastos energéticos e gerando seletivamente produtos de alto valor agregado. Assim, no presente trabalho de pesquisa foram sintetizados, pelo método hidrotérmico, uma série de catalisadores heterogêneos mesoporosos ácidos com estrutura cúbica tipo AlMCM-48 contendo diferentes razões de Si/Al (50, 100, 150) para aplicação na reação de pirólise. As sínteses foram realizadas durante um período de três dias com o pH entre 11-13 e uma fonte de sílica altamente polimerizada, ou seja, a razão CTMABr/TEOS de 0,59. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica via TG/DTG e adsorção de nitrogênio. Através destas técnicas de caracterização observou-se que foi possível desenvolver uma série de catalisadores com alto grau de ordenação cúbica mesoporosa, perfil termogravimétrico equivalente e termicamente estável, tamanhos de área superficial e volume de poros relativamente altos e apresentaram morfologia esférica e aglomerada. As reações de pirólise térmica e catalítica foram realizadas utilizando polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), onde uma análise comparativa da pirólise térmica e catalítica sobre os diferentes catalisadores tipo AlMCM-48 foi realizada. Através das curvas de conversão foi possível observar e comparar as condições operacionais para se obter uma determinada conversão em função da temperatura, sendo os resultados obtidos correlacionados pelos métodos cinéticos de isoconversão propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin, podendo-se analisar a influência do AlMCM-48 na energia de ativação (E_a) das reações de pirólise. Os resultados obtidos mostraram um efeito notável do catalisador para acelerar os processos da pirólise. Na pirólise catalítica do PEAD o catalisador que apresentou mais eficiência foi o de razão Si/Al = 50, com um rendimento de 77,31 %, e quanto ao PP o catalisador mais eficiente foi o de razão Si/Al = 100, que apresentou um rendimento de 75,84 %. Quanto ao comportamento cinético, ambos os métodos de isoconversão se mostraram eficientes para determinar as E_a do PEAD e do PP. O método de Vyazovkin exibiu energias de ativação mais baixas, numa diferença média de 87,220 kJ.mol⁻¹ para o PEAD e 111,811 kJ.mol⁻¹ para o PP, quando comparado com o método de FWO. As E_a determinadas por ambos os métodos mostraram o mesmo comportamento sobre a dependência da conversão e $E_{a(PEAD)} < E_{a(PP)}$. Neste trabalho, foram obtidos resultados cinéticos eficientes, frente às reações de pirólise que envolveram o PEAD e o PP sobre os catalisadores AlMCM-48, fornecendo uma base para o benefício potencial da reciclagem química de polímeros pós-consumo, levando potencialmente a um processo eficaz, em termos de gastos de energia.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese Hidrotérmica; AlMCM-48; Polímeros Pós-Consumo; Pirólise Catalítica; Métodos de Isoconversão.

ABSTRACT

Due to the increase in the production of post-consumer plastic waste, the improper disposal and long-term degradation of this material, Brazil has faced serious environmental impacts. In order to avoid a worsening situation, the catalytic pyrolysis has become a very attractive process within the chemical treatment of post-consumer polymers, reducing the operating limitations of thermal pyrolysis, thus promoting processes with lower energy expenditure and selectively generating product high added value. Thus, in the present work were synthesized by hydrothermal method, a series of acids with heterogeneous catalysts mesoporous AlMCM-48 type cubic structure containing different ratios of Si/Al (50, 100, 150) for application to the pyrolysis reaction. The syntheses were performed over a period of three days with the pH between 11-13 and a highly polymerized silica source, ie, the ratio CTMABr/TEOS 0.59. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis via TG/DTG and nitrogen adsorption. Through these characterization techniques it was observed that it was possible to develop a series of catalysts with high cubic mesoporous ordering equivalent and thermally stable thermogravimetric profile, surface area and size relatively high pore volume and had agglomerated spherical morphology. The thermal and catalytic pyrolysis reactions were performed using high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP), where a comparative analysis of the thermal and catalytic pyrolysis catalysts on different AlMCM-48 type was performed. Through the conversion curves it was possible to observe and compare the operating conditions to obtain a given conversion as a function of the temperature correlated with the results obtained by kinetic Isoconversional methods proposed by Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Vyazovkin, may analyze the influence of AlMCM-48 on the activation energy (E_a) of pyrolysis reactions. The results showed a remarkable effect of the catalyst to accelerate the process of pyrolysis. In the catalytic pyrolysis of HDPE that the catalyst was more efficiently presented the Si/Al = 50 ratio, with a yield of 77.31 %, and the PP to the most efficient catalyst was the Si/Al = 100 ratio, who presented a yield of 75.84 %. As for the kinetics, both methods have been effective isoconversão to determine E_a HDPE and PP. The method Vyazovkin exhibited lower activation energies, an average difference 87.220 kJ.mol⁻¹ for HDPE and 111.811 kJ.mol⁻¹ to PP compared with the FWO method. The E_a determined by both methods showed the same behavior on the dependence of conversion and $E_{a(HDPE)} < E_{a(PP)}$. In this work, efficient kinetic results were obtained, compared to pyrolysis reactions involving the HDPE and PP over AlMCM-48 catalysts, providing a basis for the potential benefit of the chemical recycling of post-consumer polymers, potentially leading to an efficient process in terms of energy costs.

KEYWORDS: Hydrothermal Synthesis; AlMCM-48; Post-Consumer Polymers; Catalytic Pyrolysis; Isoconversional Methods.

LISTA DE TABELAS

3.7.1 – Alguns exemplos de energias das ligações químicas.....	31
4.1.1 – Proporções estequiométricas do gel de síntese.....	41
4.1.2 – Quantidades em gramas para a síntese do AlMCM-48.....	42
5.2.1 – Perdas percentuais de massa e as respectivas faixas de temperatura.....	49
5.3.1 – Resultados da análise de adsorção.....	50
5.5.1 – Dados experimentais do procedimento da pirólise térmica.....	55
5.5.2 – Conversão da pirólise térmica do PEAD e do PP.....	56
5.6.1 – Dados experimentais do procedimento da pirólise catalítica.....	60
5.6.2 – Conversão da pirólise catalítica do PEAD e do PP.....	64
5.7.1 – Valores de energias de ativação da pirólise térmica, calculados pelos métodos de FWO e Vyazovkin.....	69

LISTA DE FIGURAS

3.1.1 – Esquema representativo do PEAD.....	20
3.1.2 – Esquema representativo do PP.....	21
3.2.1 – Simbologia dos resíduos plásticos.....	22
3.2.2 – Esquema do ciclo de vida do plástico.....	23
3.4.1 – Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41.....	27
3.4.2 – Modelo representativo para a estrutura cúbica do MCM-48.....	27
3.5.1 – Diagrama esquemático amostral da estrutura do AlMCM-48.....	29
3.7.1 – Representação da ligação C-H nos tipos de carbonos.....	31
3.7.2 – Rompimento homolítico e heterolítico da ligação C-C.....	32
3.7.3 – Representação das reações de rompimento.....	33
3.7.4 – Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em PP.....	33
3.7.5 – Mecanismo de reticulação e de cisão- β	34
4.1.1 – Esquema geral do procedimento para a obtenção do gel de síntese do AlMCM-48.....	40
4.1.2 – Perfil de aquecimento das amostras de AlMCM-48.....	42
4.3.1 – Resinas dos polímeros pós-consumo (PEAD, PP) usadas no processo de pirólise.....	44
5.1.1 – Difratogramas de raios-X.....	46
5.2.1 – Curvas TG.....	48
5.2.2 – Curvas DTG.....	48
5.3.1 – Isotermas de adsorção de nitrogênio.....	51
5.4.1 – Micrografias de varredura do AlMCM-48.....	52
5.5.1 – Curvas TG/DTG da pirólise térmica do PEAD.....	53
5.5.2 – Curvas TG da pirólise térmica do PP.....	54

5.5.3 – Curvas DTG da pirólise térmica do PP.....	54
5.5.4 – Curvas da α versus T(K) do PEAD e do PP.....	56
5.6.1 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 50.....	58
5.6.2 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 100.....	58
5.6.3 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 150.....	58
5.6.4 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 50.....	59
5.6.5 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 100.....	59
5.6.6 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 150.....	59
5.6.7 – Curvas da α versus T(K) do PEAD, na razão Si/Al = 50.....	61
5.6.8 – Curvas da α versus T(K) do PEAD, na razão Si/Al = 100.....	62
5.6.9 – Curvas da α versus T(K) do PEAD, na razão Si/Al = 150.....	62
5.6.10 – Curvas da α versus T(K) do PP, na razão Si/Al = 50.....	62
5.6.11 – Curvas da α versus T(K) do PP, na razão Si/Al = 100.....	63
5.6.12 – Curvas da α versus T(K) do PP, na razão Si/Al = 150.....	63
5.7.1 – Gráficos do $\log \beta$ versus $1/T$ das amostras de PEAD puro e PEAD sobre diferentes catalisadores AlMCM-48, de acordo com o método de FWO.....	66
5.7.2 – Gráficos do $\log \beta$ versus $1/T$ das amostras de PP puro e PP sobre diferentes catalisadores AlMCM-48, de acordo com o método de FWO.....	67
5.7.3 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$ das amostras de PEAD puro e PEAD sobre diferentes catalisadores AlMCM-48, de acordo com o método de Vyazovkin.....	67
5.7.4 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$ das amostras de PEAD sobre diferentes catalisadores AlMCM-48, de acordo com o método de Vyazovkin.....	68
5.7.5 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$ das amostras de PP puro e PP sobre diferentes catalisadores AlMCM-48, de acordo com o método de Vyazovkin.....	68

5.7.6 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD e PP, sem catalisador, de acordo com os métodos cinéticos de FWO e Vyazovkin.....	71
5.7.7 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD, com catalisador, de acordo com o método de FWO.....	71
5.7.8 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD, com catalisador, de acordo com o método de Vyazovkin.....	72
5.7.9 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PP, com catalisador, de acordo com o método de FWO.....	72
5.7.10 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PP, com catalisador, de acordo com o método de Vyazovkin.....	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 Polímeros.....	19
3.1.1 PEAD.....	19
3.1.2 PP.....	20
3.2 Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo.....	21
3.2.1 Desenvolvimento sustentável.....	23
3.3 Catálise Heterogênea.....	25
3.4 Catalisadores Heterogêneos Mesoporosos.....	26
3.5 Síntese do AlMCM-48 e Sítios Ácidos.....	28
3.6 Pirólise de Resíduos Poliméricos Pós-Consumo.....	29
3.7 Reação de Degradação do PEAD e do PP.....	30
3.8 Métodos Cinéticos de Isoconversão.....	34
3.8.1 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	35
3.8.2 Método de Vyazovkin.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Síntese do AlMCM-48.....	39
4.2 Caracterização dos Catalisadores.....	43
4.3 Processo de Pirólise Térmica e Catalítica via Reação de Decomposição do PEAD	

e do PP.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1 Identificação da Estrutura Cúbica do AlMCM-48.....	46
5.2 Análise Térmica dos Catalisadores.....	47
5.3 Adsorção de Nitrogênio.....	49
5.4 Morfologia do AlMCM-48.....	51
5.5 Pirólise Térmica do PEAD e do PP.....	53
5.6 Pirólise Catalítica do PEAD e do PP.....	57
5.7 Comportamento Cinético da Pirólise do PEAD e do PP sobre AlMCM-48.....	65
6 CONCLUSÕES.....	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o problema da destinação de resíduos poliméricos pós-consumo tornou-se um evento cada vez mais complexo e caro por causa da diminuição do espaço disponível para aterros sanitários e da crescente preocupação com o meio ambiente (ZHANG *et al.*, 2015). Além disso, a indústria de plástico tem se expandido muito rapidamente, a fim de atender à crescente demanda por parte dos consumidores (AHMAD *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2015). Devido a esse aumento, o volume e o consumo de plásticos aumentaram drasticamente e os resíduos deles derivados tornaram-se mais difíceis de lidar. Os materiais plásticos têm um sucesso significativo no mercado devido a várias aplicações, porque eles têm boas propriedades físicas e químicas e, em muitos casos, eles substituem outros materiais, tais como vidro ou madeira. Uma vez que os plásticos terminam seu uso, acabam fazendo parte de resíduos urbanos, gerando grande impacto ambiental, pois, este material tem um período muito longo de degradação (GONZÁLES *et al.*, 2011; OBEID *et al.*, 2014). Desta forma, para evitar uma situação de agravamento, há uma necessidade de eliminação ou diminuição segura através da reutilização, da valorização energética ou da reciclagem.

Dentre as medidas de descarte de plásticos pós-consumo, a reciclagem é uma alternativa promissora para o aproveitamento de resíduos e, principalmente, para a produção de hidrocarbonetos (PACHECO-FILHO *et al.*, 2005). De acordo com pesquisa encomendada pela Plastivida (Instituto Sócio Ambiental dos Plásticos), que teve como base o ano de 2012, 21 % dos plásticos pós-consumo foram reciclados no Brasil no período, o que equivale a 684 mil toneladas de plástico. Além disso, o Brasil registrou nesse período 762 recicladoras de plásticos, sendo que 39 % registradas no estado de São Paulo, do total de 53 % na Região Sudeste, 35 % nos estados da Região Sul, 2 % em Goiás, 2 % na Bahia, 2 % no Ceará, 1 % em Pernambuco e 1 % em Amazonas. Os 4 % restantes foram registrados nos demais estados brasileiros. Essas empresas faturaram juntas, em 2012, R\$ 2,5 bilhões, 4,3 % a mais que em 2011. Delas foram gerados 18,7 mil empregos diretos no período. Como visto, além dos ganhos ambientais e sociais, a reciclagem também pode gerar vantagens econômicas. Assim, um aspecto de grande importância para a indústria é a potencial reciclagem química desses plásticos, utilizando-se catalisadores heterogêneos. Esses catalisadores além de promover a reciclagem com alta seletividade a outros produtos de alto valor agregado, como por exemplo olefinas, também podem tornar os processos mais econômicos em termos de gastos de energia.

Deste modo, o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem química é altamente desejável, uma vez que pode aumentar o incentivo econômico para a reciclagem de polímeros. Existem vários métodos de reciclagem química atualmente em uso. Um destes métodos é a pirólise, que consiste na conversão de um determinado material sob atmosfera inerte, com ou sem a presença de um catalisador. A pirólise fornece uma série de vantagens, tais como: (i) vantagens operacionais, (ii) vantagens ambientais e (iii) benefícios financeiros. Quanto às vantagens operacionais poderiam ser descritas pela utilização da produção residual de carvão utilizado como um combustível ou como uma matéria-prima de outros processos petroquímicos. Ambientalmente, a pirólise fornece uma solução alternativa para aterros sanitários e reduz gases do efeito estufa (GEE), principalmente emissões de CO₂. Financeiramente, a pirólise produz um combustível de alto poder calorífico que poderia facilmente ser comercializado e utilizado em motores a gás para produzir eletricidade e energia (AL-SALEM *et al.*, 2009; ÖZKAN *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2015).

Apesar do que foi exposto acima, a produção de resíduos sólidos ainda é um grande problema ambiental e sua disposição final também. Dentre os resíduos sólidos gerados, há uma grande quantidade de polímeros. É sabido que os plásticos são excelentes fontes alternativas de energias bem como de matérias-primas, e atualmente a reciclagem destes é um meio de minimizar os impactos ambientais. A conversão de resíduos poliméricos para produtos químicos de alto valor agregado pode ser uma solução para minimizar consideravelmente os impactos ambientais e também uma alternativa viável para a substituição dos combustíveis fósseis. Partindo deste princípio, a presente pesquisa teve como objetivo investigar a aplicação de catalisadores heterogêneos mesoporosos do tipo AIMCM-48 na reciclagem química de embalagens de polímeros pós-consumo. Deste modo, o trabalho aqui apresentado sintetizou uma série de catalisadores ácidos sólidos, variando as razões Si/Al, caracterizando-os por técnicas físico-químicas fundamentais de análise. Por conseguinte, foi avaliado o desempenho da decomposição dos polímeros pós-consumo com o uso dos métodos cinéticos de isoconversão propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin para prever a atividade catalítica desses catalisadores.

Ademais, o presente trabalho mostra no Capítulo 2 os objetivos que nortearam este trabalho. No Capítulo 3, tem-se uma revisão da literatura abrangendo os aspectos gerais e teorias aplicadas. No Capítulo 4 são descritas detalhadamente as metodologias experimentais empregadas no desenvolvimento e aplicação dos materiais poliméricos suportados nas peneiras moleculares tipo AIMCM-48. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados

obtidos. As conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas nos Capítulos 6 e 7, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A presente pesquisa teve como objetivo investigar a aplicação de catalisadores heterogêneos mesoporosos do tipo AlMCM-48 na reciclagem química de embalagens de polímeros pós-consumo, constituídas principalmente por PEAD (Polietileno de Alta Densidade) e PP (Polipropileno) visando a conversão desses resíduos em produtos mais nobres, de alto valor agregado.

2.2 Objetivos Específicos

- (1) Sintetizar peneiras moleculares mesoporosas AlMCM-48, modificados pela incorporação de alumínio, em diferentes razões Si/Al (50, 100, 150), através do método hidrotérmico;
- (2) Caracterizar os materiais sintetizados por Difração de Raios-X (DRX), área superficial específica através de Adsorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise térmica via Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG);
- (3) Selecionar os polímeros pós-consumo (PEAD e PP) e caracterizá-los por análise térmica via TG/DTG;
- (4) Obter curvas de conversão do PEAD e do PP na presença dos catalisadores AlMCM-48, através do processo de pirólise;
- (5) Avaliar o desempenho da decomposição do PEAD e do PP com o uso dos métodos cinéticos de isoconversão propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin para prever a atividade catalítica dos catalisadores.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição chamadas monômeros, ligadas por ligação covalente (ATKINS, JONES, 2012). Daí, surge a etimologia da palavra polímero, que vem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC) (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Considerando os polímeros sintéticos e dependendo do tipo do monômero, do número de unidades repetitivas por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO JUNIOR, 2002). Na verdade, o que classifica os polímeros em plásticos, borrachas ou fibras, são as propriedades físico-químicas de cada material, o tipo de monômero, o tipo da ligação covalente, implica diretamente nessas propriedades. Além disso, das classes poliméricas apresentadas neste trabalho é dada ênfase aos plásticos. Mas especificamente, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polipropileno (PP), por apresentarem um dos maiores índices de crescimento em consumo no Brasil, segundo pesquisa encomendada pela Plastivida, com referência ao ano de 2012.

3.1.1 PEAD

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um termoplástico quimicamente resistente, que pode ser muito durável. Desde a sua primeira ocorrência, em 1953, e a primeira produção industrial em 1955 (CANEVAROLO JUNIOR, 2002), tornou-se um material de fundamental importância no mundo atualmente, devido às diversas aplicações tanto na indústria quanto em bens de consumo.

O PEAD é formado pela união sucessiva de milhares de monômeros, que são moléculas de etileno (Figura 3.1.1 (a)), sua macromolécula é formada por 2.000 a 100.000 moléculas de etileno (Figura 3.1.1 (b)), produzido com um catalisador extremamente ativo, baixas pressões (menos de 30 bar) e temperaturas (na faixa de 40 °C a 150 °C). É caracterizado por longas moléculas lineares. Possui cristalinidade entre 85 % e 95 %, dependendo ainda do peso molecular e sua distribuição, além das condições da cinética de cristalização. O seu

símbolo de reciclagem é o número 2 (Figura 3.1.1) e suas principais aplicações são em garrafas plásticas, recipientes para detergentes, cabos de painéis, brinquedos, embalagens para cosméticos (Figura 3.1.1 (c)) (COUTINHO *et al.*, 2003).

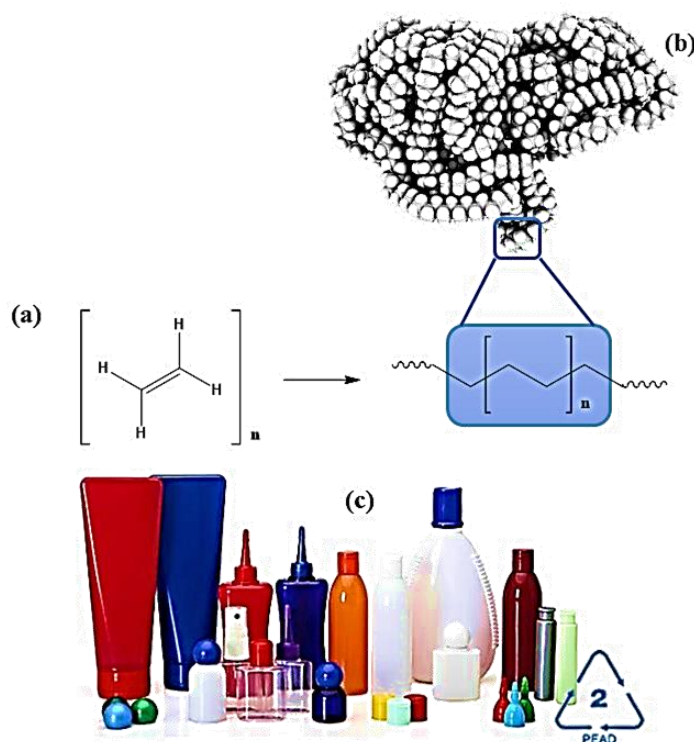


Figura 3.1.1 – Esquema representativo do PEAD: (a) reação de polimerização do eteno, (b) macromolécula de PEAD e (c) embalagens de PEAD.

3.1.2 PP

O Polipropileno (PP) é o segundo termoplástico mais importante, com receitas a ultrapassar US\$ 145 bilhões até 2019, segundo a *Plastics Europe* (2015). Desde a sua primeira produção industrial em 1959 (CANEVAROLO JUNIOR, 2002), o interesse por este material tem crescido devido à capacidade de adaptar certas propriedades e aditivos moleculares específicos durante o processo de fabricação, como, por exemplo, aditivos anti-estáticos que podem ser adicionados para ajudar a superfície do PP a resistir à poeira e à sujeira.

O PP é obtido através da polimerização do gás propeno, que é o seu monômero (Figura 3.1.2 (a)). Enquadra-se entre os termoplásticos de menor peso específico ($0,92 \text{ g.cm}^{-3}$) e maior resistência química. Impermeável a líquidos e gases, não reage com a grande maioria de agentes químicos industriais e farmacêuticos. Apresenta mínima absorção de água (menor que 0,03 %), o que lhe concede boa estabilidade dimensional. As características físicas do polímero podem ser variadas para conseguir uma larga faixa de propriedades térmicas e mecânicas. O seu

símbolo de reciclagem é o número 5 (Figura 3.2.1) e suas principais aplicações são na fabricação de mesa para laboratório, moldes para a indústria de fibra, tanques e tubulações de produtos químicos, conexões e válvulas, embalagens para alimentos (Figura 3.1.2 (b)) (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; ROSÁRIO *et al.*, 2011).

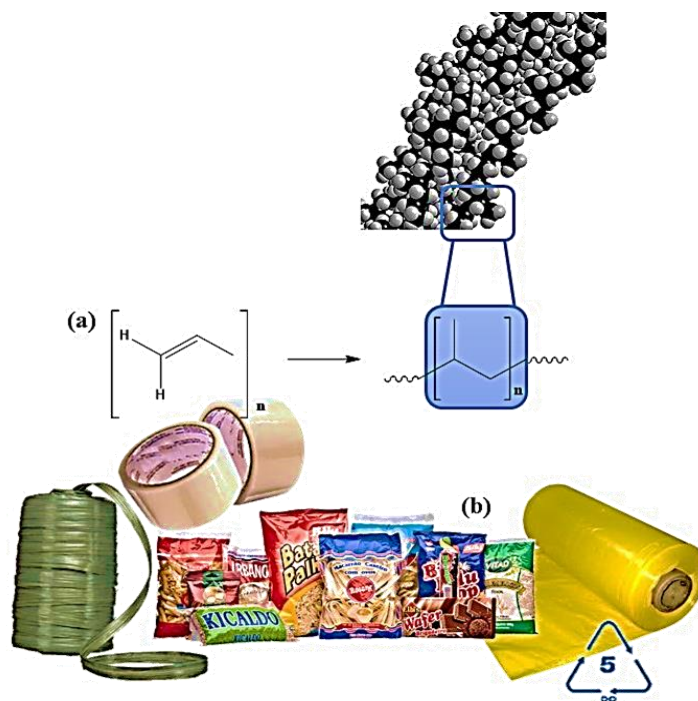


Figura 3.1.2 – Esquema representativo do PP: (a) reação de polimerização do propeno e (b) embalagens de PP.

3.2 Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo

A explosão demográfica urbana e o consequente aumento da geração de resíduos pós-consumo aumentaram a produção de lixo nas últimas décadas, ativando assim a agressão ao meio ambiente com a poluição. Estes resíduos são materiais provenientes do descarte, muitas vezes inadequado, pela população. Nesse panorama, a reciclagem pode ser uma alternativa para reduzir os impactos ambientais provenientes da produção disseminada do lixo (MUCELIN, BELLINI, 2008).

Por sua vez, pode-se definir a reciclagem como sendo o resultado de uma série de atividades através das quais materiais que se tornariam lixo ou estão no lixo, que são considerados resíduos, são recolhidos seletivamente e processados para uso como matéria-prima na manufatura de bens, feitos anteriormente apenas com matéria-prima virgem (FADINI, FADINI, 2001). No entanto, o processo de reciclagem não pode ser visto como o principal

caminho para os resíduos pós-consumo. Esta é uma atividade econômica que deve ser encarada como um elemento dentro de um conjunto de soluções.

Para a reciclagem dos resíduos encontrados no lixo, é necessário um processo de coleta seletiva ou de triagem do mesmo. O processo de triagem tem sido desenvolvido nas usinas de compostagem ou de incineração e pelos catadores de rua (SHITSUKA *et al.*, 2009; CORNIERI, FRACALANZA, 2010). De modo a contribuir no processo de separação dos resíduos plásticos pós-consumo, o consumidor poderá identificar que a embalagem é reciclável e que deve ser descartada seletivamente visando facilitar o seu encaminhamento para a indústria recicladora, através de uma simbologia de reciclagem, conforme representação da Figura 3.2.1.

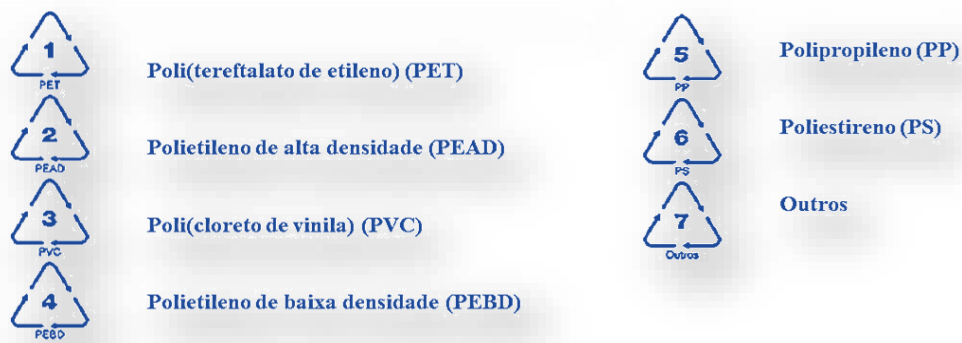


Figura 3.2.1 – Simbologia dos resíduos plásticos adotados no processo de reciclagem.
Fonte: adaptado de ATKINS e JONES (2012).

Além disso, devido à imensa variedade de plásticos existentes no mercado e do grande volume descartado, a gestão de resíduos plásticos torna-se complexa, pois correlaciona-se com várias outras áreas, tais como o desenvolvimento sustentável, mudanças climáticas, biodiversidade, proteção ambiental, energia, agricultura e proteção dos solos. Deve-se notar, porém, que as regulamentações dificilmente enfocam diretamente os resíduos plásticos, e menos ainda os tipos específicos de plásticos. Isso limita os incentivos à separação dos resíduos plásticos, ainda mais quando outros materiais que também compõem os resíduos sólidos são encontrados em maiores quantidades e peso, como é o caso do papel e da madeira. Mesmo com o crescimento das exigências ambientais, a reciclagem tem sido apontada de forma crescente como opção de destinação cada vez mais utilizada no pós-consumo.

Com o plástico reciclado, pode-se reutilizá-lo para fazer partes de carros, peças de mobiliário, fibras, tecidos e películas (PACHECO FILHO *et al.*, 2005). A cadeia produtiva dos plásticos, ou melhor, o ciclo de vida do plástico (Figura 3.2.2) contribui decisivamente para o

desenvolvimento sustentável, ajudando na conservação dos recursos naturais, melhorando a qualidade de vida das pessoas e contribuindo para o crescimento econômico, social e ambiental.

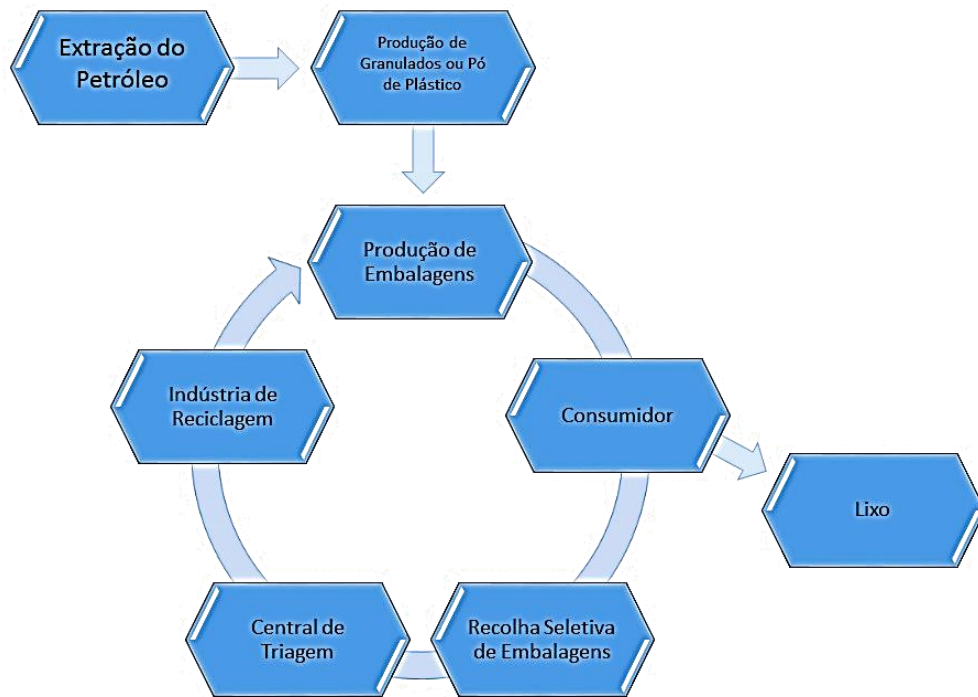


Figura 3.2.2 – Esquema do ciclo de vida do plástico.

Fonte: baseado em IBRAHIM *et al.* (2007).

3.2.1 Desenvolvimento Sustentável

No sentido etimológico da palavra desenvolvimento, sua origem é: tirar a casca que envolve a semente, o que dá, então, a possibilidade de desenvolver. Foi partindo deste conceito, que muitos teóricos tentaram definir o “desenvolvimento” (GANDHI, 1997), porém, o sentido desta palavra está em construção.

Em 1972, surge um estudioso preocupado com a questão do desenvolvimento sustentável e apresenta, em Estocolmo, uma noção conhecida por “ecodesenvolvimento” que mais tarde, em 1987, passa a ser chamada de “desenvolvimento sustentável”. A abordagem fundamentada na harmonização e objetivos sociais, ambientais e econômicos se manteve inalterada desde o encontro de Estocolmo, até as conferências do Rio de Janeiro (SACHS, 1997), pois, antes, a ideia de desenvolvimento era somente relacionada ao crescimento econômico, tornando esta uma ideia singular, porque levava em conta apenas o Produto Interno Bruto (PIB) *per capita*. A partir da conferência de Estocolmo a ideia de desenvolvimento

passou a ser vista como uma ideia plural, ou seja, multidimensional, pois deixou-se de dar ênfase apenas à questão econômica e passou-se a ver o desenvolvimento como apropriação efetiva de todos os direitos humanos, políticos, sociais, econômicos e culturais, incluindo-se aí o direito coletivo ao meio ambiente (VEIGA, 2005).

Não se pode falar em desenvolvimento sustentável sem citar a mais importante conferência da Organização da Nações Unidas (ONU), que foi a Rio-92. Originalmente, a Rio-92 não seria sediada no Brasil, pois, naquela época, em meados de 1987-1988, o Brasil era alvo de imensas críticas pela questão ambiental, sobretudo em relação à questão da Amazônia. Então, o governo brasileiro considerou ser mais importante, em vez de ter uma posição defensiva, ter uma posição de trazer o mundo ao Brasil e discutir essas questões e, de certa forma, antecipar-se dentro desse novo cenário da sustentabilidade. Porque foi o primeiro momento em que o mundo estava se dando conta de que havia alguma coisa acontecendo no clima, havia a questão da camada de ozônio e havia, também, um aumento do desmatamento muito registrado naquele período, no final dos anos 80 (CORDANI *et al.*, 1997; LAYRARGUES, 1997).

Então, o Brasil trouxe a conferência que seria lembrada como Rio-92 e, na verdade, essa conferência tinha como título o resultado da Reunião de Estocolmo. Porque a conferência se chamava Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, ou seja, o título da conferência do Rio de Janeiro traduzia o resultado de Estocolmo, incorporando meio ambiente e desenvolvimento. E um dos motivos pelos quais essa conferência foi convocada foi o resultado do Relatório Brundtland, de 1987. Este relatório foi encomendado pela ONU e foi presidida por Gro Brundtland, primeira-ministra da Noruega, e colocou essa visão de meio ambiente em um contexto de desenvolvimento e, mais do que isso, colocou de maneira muito clara também a dimensão social da questão do tratamento do meio ambiente, propondo o conceito de desenvolvimento sustentável (LAYRARGUES, 1997).

O desenvolvimento sustentável é aquele que, segundo a definição do Relatório Brundtland, não prejudica a possibilidade da geração seguinte poder se desenvolver. Tal relatório teve um impacto muito grande em 1987 e, portanto, foi o que de certa forma instigou a proposta de uma nova conferência que seria a sequência de Estocolmo (CORDANI *et al.*, 1997; BARBOSA, 2008).

Contudo, a Rio-92 foi uma conferência que não só teve muitas palavras, muitos documentos importantes, mas teve também a proposta de convenções que passaram a orientar a maneira como iriam ser tratados dois temas que eram considerados importantes, embora, estivessem meio soltos. Um, a biodiversidade e, o outro, a mudança do clima.

3.3 Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea é um campo muito importante e que vem crescendo a cada ano em todo o mundo. Cerca de 90 % dos processos químicos envolvem catalisadores em pelo menos um dos seus passos. No momento, por causa de problemas ambientais, a catálise parece ser ainda mais importante do que antes e podendo constituir uma das principais fontes de melhorias em nossa sociedade. Pesquisas também mostraram que mais de 60 % dos 63 principais produtos e 90 % das 34 inovações de processos envolveram a catálise, o que ilustra o papel fundamental deste campo nas indústrias química, petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e água para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais (FECHETE *et al.*, 2012).

É interessante citar que as primeiras atividades de pesquisa em catálise no Brasil ocorreram no início de 1970 por pesquisadores do Instituto de Química da USP e do Centro de Pesquisas da Petrobrás. Do ponto de vista organizacional, a comunidade catalítica brasileira começou a estruturar-se durante os preparativos do VI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, realizado no Rio de Janeiro, em 1978. O simpósio foi organizado sob a presidência de Martin Schmal, atualmente professor emérito da UFRJ, com a colaboração dos pesquisadores Leonardo Nogueira, Roger Frety e Yiu Lau Lam, estes dois últimos pesquisadores vinculados na época ao Instituto Militar de Engenharia. A repercussão deste simpósio entre os catalíticos brasileiros incentivou os participantes a dar início à organização de um encontro similar, de caráter nacional. Assim, em 1981 realizou-se o I Seminário de Catálise, realizado no Instituto Militar de Engenharia, no Rio de Janeiro. Nesse mesmo ano foi publicado o primeiro livro de catálise escrito por autor brasileiro (Remolo Ciola, Fundamentos da Catálise). O sucesso do I Seminário de Catálise mostrou a potencialidade da catálise no Brasil (SCHMAL, CARDOSO, 2003).

Esta trajetória, com mais de 40 anos de avanços progressivos da catálise heterogênea, evidencia sua crescente potencialidade em incontáveis benefícios para a sociedade no Brasil. A importância deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos, em particular no desenvolvimento de novos catalisadores para a conversão de produtos químicos com alto valor econômico e processos mais eficientes em termos de gastos energéticos, principalmente, no tratamento da poluição ambiental. Na química fina, no hidrotratamento de óleos pesados, na geração de hidrogênio, na transformação da biomassa como uma fonte promissora de matérias-primas, são de grande interesse, tanto do ponto de vista da ciência quanto das aplicações tecnológicas. Este levantamento das vantagens da catálise heterogênea é essencial, pois, pode

levar a conclusão de que apesar de muitos catalisadores e processos catalíticos já terem sido descobertos e desenvolvidos, existem muitas oportunidades para novos empreendimentos, novos processos e novos materiais com características únicas. Portanto, dentro deste raciocínio, segue-se que existem desafios para as novas gerações de cientistas, engenheiros, químicos e pesquisadores na área da catálise.

3.4 Catalisadores Heterogêneos Mesoporosos

Duas classes de materiais que são muito utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes são os sólidos inorgânicos microporosos (diâmetro de poros ≤ 20 Å) e mesoporosos (diâmetro de poros entre 20-500 Å). A utilidade destes materiais é evidenciada em suas microestruturas, as quais permitem que moléculas tenham acesso às grandes superfícies e cavidades internas, realçando a atividade catalítica e adsortiva (ROTH, VARTULI, 2005). A principal classe das peneiras moleculares é o grupo dos materiais microporosos. Estes materiais são exemplificados pela grande família de aluminossilicato cristalinos conhecidos como zeólitas em que os microporos são arranjos regulares de canais com tamanho uniforme (BAERLOCHER *et al.*, 2007). Esforços consideráveis foram dedicados ao desenvolvimento de redes com diâmetro de poros dentro da faixa de mesoporosidade, até que em 1992, cientistas da *Mobil Corporation* conseguiram chegar ao desenvolvimento de uma família de peneiras moleculares mesoporosas designadas de M41S. A família de materiais M41S é constituída por três membros básicos: MCM-41 que possui fase hexagonal, MCM-48 que possui fase cúbica e MCM-50, material de fase lamelar de pouca estabilidade (VARTULI *et al.*, 1994).

A peneira molecular de fase hexagonal MCM-41 é um material constituído por um arranjo de canais hexagonais unidimensionais e uniformes de silicatos polimerizados com diâmetros de poros que podem variar de 2 a 10 nm. Este material apresenta algumas características interessantes para aplicações catalíticas e adsortivas, tais como, poros de forma bem definida com estreita distribuição de diâmetro de poros, possibilidade de ajuste do tamanho de poro, grande volume de poro, alta área superficial ($600-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta densidade de grupos silanol internos (40-60 %) com superfície aberta para modificações, possibilidade de incorporação de outros elementos em sua estrutura, acidez superficial, além de boa estabilidade térmica e mecânica (SELVAM *et al.*, 2001). A Figura 3.4.1 mostra um modelo para a estrutura mesoporosa hexagonal do MCM-41.

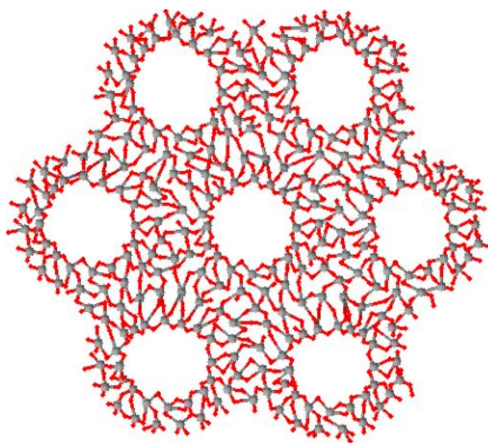


Figura 3.4.1 - Modelo representativo para a estrutura hexagonal do MCM-41.

Fonte: adaptado de VARTULI *et al.* (1994).

A peneira molecular de fase cúbica MCM-48 é o segundo material mais estudado desta família, e apresenta uma cela unitária de simetria cúbica, com um arranjo de canais tridimensionais, o qual consiste de duas redes contínuas interpenetrantes de canais quirais (YATES *et al.*, 2006). Estes pares enantioméricos de canais porosos são conhecidos por estarem separados por uma parede inorgânica que segue exatamente um giróide de superfície mínima periódica infinita (KIM *et al.*, 2008). O sistema de poros da MCM-48 pode ser representado também por um sistema de canais intergeminados que não se interseccionam. Esta rede de canais tridimensionais única pode fornecer uma abertura altamente porosa com fácil e direto acesso para moléculas, facilitando, assim, inclusão ou difusão ao longo dos poros de canais sem o bloqueio destes. A Figura 3.4.2 mostra um modelo para a estrutura mesoporosa cúbica do MCM-48.

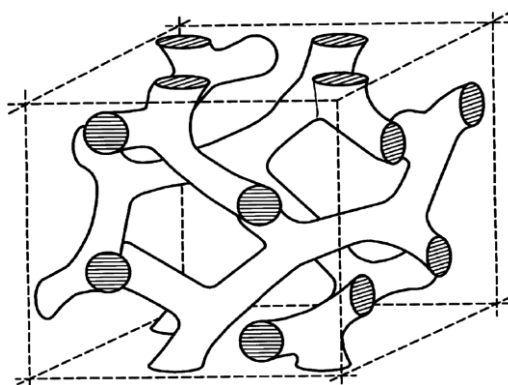


Figura 3.4.2 - Modelo representativo para a estrutura cúbica do MCM-48.

Fonte: ROTH, SEWELL (2000).

Catalisadores heterogêneos microporosos têm um valor considerável, embora seus poros relativamente pequenos sejam inacessíveis às moléculas volumosas (HUANG *et al.*, 2008 b). Devido a isso, há um crescente interesse em desenvolver catalisadores mesoestruturados que possam favorecer a entrada de moléculas volumosas, tendo um aumento significativo na seletividade.

3.5 Síntese do AlMCM-48 e Sítios Ácidos

Catalisadores do tipo AlMCM-48, normalmente, são sintetizados pelo método hidrotérmico à temperatura ambiente devido às suas vantagens, tais como: tempos curtos de reação, economia de energia, boa reprodutibilidade e geração de sítios ácidos por calcinação, sem a necessidade de procedimentos de permuta iônica pós-síntese (MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2014; KIBOMBO *et al.*, 2014; FEI *et al.*, 2014). Considerando as vantagens do presente processo de síntese, os resultados promissores, a falta de estudos sobre a preparação e caracterização e potenciais aplicações do AlMCM-48, a síntese hidrotérmica que inclui a combinação de uma fonte de sílica inorgânica com um direcionador de estrutura, que serve como uma espécie de molde, e uma fonte de alumínio a partir de uma mistura de reação, que se mantém em condições suficientes para formar o AlMCM-48.

Apesar das vantagens potenciais do AlMCM-48, há uma dificuldade inerente na formação bem sucedida deste catalisador mesoporoso. Provavelmente, isto está relacionado com o processo de síntese para a produção de materiais de boa qualidade, o que se torna ainda mais difícil quando são feitas tentativas para impregnar alumínio no âmbito da sílica por síntese direta (RUSSO *et al.*, 2008). Isto é o que tem incentivado o estudo e o desenvolvimento de novas pesquisas, do ponto de vista da catálise, na produção de um catalisador ácido sólido, com alto grau de ordenação cúbica, já que a incorporação de alguma fonte de alumínio, na estrutura do MCM-48, introduz sítios ácidos e melhora as propriedades catalíticas para a resultante AlMCM-48 (CHEN *et al.*, 2013; YIN *et al.*, 2014). No entanto, possa comprometer significativamente a estrutura do material (XIA, MOKAYA, 2004), havendo poucos estudos que evidenciam sínteses bem sucedidas deste catalisador.

Contudo, os aluminossilicatos podem ser utilizados como catalisadores ácidos sólidos, especialmente para a decomposição de hidrocarbonetos (XIA, MOKAYA, 2004). Assim, os AlMCM-48 são potenciais catalisadores ácidos sólidos para decompor alcanos de cadeia longa, devido aos dois canais de poros interligados em três dimensões independentes que são menos sensíveis ao bloqueio dos poros (CHEN *et al.*, 2013). Os grandes canais mesoporosos podem

ultrapassar o impedimento estérico e facilitar a difusão, permitindo, assim, as grandes moléculas a se decompor em pequenas através dos sítios ácidos (HUANG *et al.*, 2008 a), como pode ser observado na Figura 3.5.1.

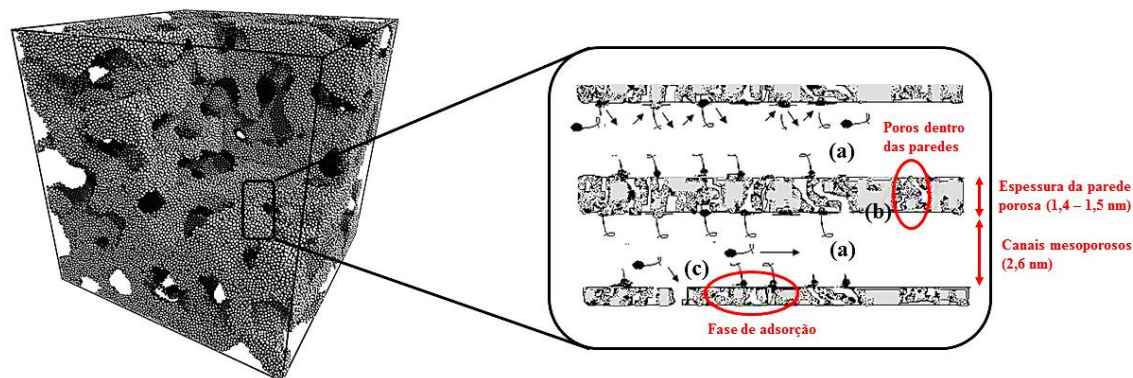


Figura 3.5.1 - Diagrama esquemático amostral da estrutura do AlMCM-48: (a) canais principais, (b) paredes mesoporosas com poros dentro das paredes, (c) sítios ácidos.
Fonte: adaptado de HUANG *et al.* (2008 b).

Estes sítios ácidos, no estado sólido, como um suporte de catalisador são decisivos não só para o fracionamento de grandes moléculas de hidrocarbonetos, mas também para a adsorção de compostos aromáticos (HUANG *et al.*, 2008 a). Isto proporciona uma cinética de transferência de massa mais favorável em aplicações catalíticas do que o seu análogo, o MCM-41 com o seu sistema de poros unidimensional (SHUMACHER *et al.*, 1999). Isso faz com que o MCM-48 consiga ser um catalisador mais atraente. Desta forma, o estudo do desempenho do AlMCM-48 na decomposição de polímeros pós-consumo pode ser bastante atrativo.

3.6 Pirólise de Resíduos Poliméricos Pós-Consumo

Partindo da etimologia da palavra pirólise que vem do grego e significa “decomposição pelo calor”, ou seja, a quebra de um determinado material com auxílio da energia térmica (SILVÉRIO *et al.*, 2008), a pirólise de resíduos plásticos ou o craqueamento térmico sob atmosfera inerte é considerada um dos métodos mais viáveis de reciclagem para obter gás ou combustíveis líquidos, ou ainda, para recuperar os monômeros e contribuir para a preservação do meio ambiente e, particularmente, intensificar economicamente a valorização do petróleo (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 o consumo é

elevado. Além disso, a pirólise de resíduos poliméricos torna-se uma tarefa difícil, devido ao comprimento da cadeia carbônica ser grande.

Assim, o craqueamento sobre um catalisador mesoporoso ácido, para gerar produtos de alto valor agregado, é uma opção (HOLM *et al.*, 2011), e pode atenuar as limitações do craqueamento térmico, diminuindo a temperatura de reação (ou energia de ativação), e aumentar a seletividade de produtos valiosos (COELHO *et al.*, 2012). Embora as tecnologias para a pirólise de resíduos plásticos sejam razoavelmente bem desenvolvidas, a intensificação do processo exige um conhecimento mais acentuado de certos aspectos considerados fundamentais, como as reações envolvidas onde várias alternativas têm sido propostas (LIN, YANG, 2005; YIN *et al.*, 2014; VAZ JÚNIOR, SOARES, 2014; ABBAS-ABADI *et al.*, 2014) e propriedades do catalisador (SERRANO *et al.*, 2012; AHMAD *et al.*, 2013).

A pirólise ocorre no interior de um reator, do qual resulta em gás rico em hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos, e uma mistura de hidrocarbonetos líquidos (JAN *et al.*, 2013). Os gases produzidos podem ser utilizados para fornecer energia térmica ao reator, para a produção de combustíveis, ou ainda, para produção energética, quando queimado em um motor ou turbina (ABBAS-ABADI *et al.*, 2014). No caso da mistura de hidrocarbonetos líquidos, esta também pode ser utilizada para produção energética e produção de combustíveis ou como matéria-prima para a indústria petroquímica, na produção de novos polímeros ou outros materiais (ARTETXE *et al.*, 2014). Em alguns casos, durante o processo de pirólise, pode ainda ser formado um resíduo carbonoso, o qual pode ser utilizado para produção de carvão ativado. No entanto, a composição e a quantidade relativa dos produtos resultantes do processo pirolítico pode variar em função do tipo de polímero, do tipo de reator e das condições reacionais (AGUADO *et al.*, 2014).

3.7 Reação de Degradação do PEAD e do PP

A degradação das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas (DE PAOLI, 2008). Por isso, os tratamentos térmico e catalítico de poliolefinas podem apresentar diferenças significativas. Em termos de mecanismo, a degradação térmica segue um caminho de reação radicalar com etapas de transferência de hidrogênio. Normalmente, não há reações de rearranjo, enquanto os produtos ramificados apenas forem formados em reações secundárias, como resultado da interação entre os dois radicais. Como consequência, o craqueamento térmico de

poliolefinas conduz para uma ampla distribuição de hidrocarbonetos até produtos cerosos. Altas temperaturas, superiores a 500 °C, são necessárias para obter produtos mais oleosos. Em contraste, o craqueamento catalítico tem lugar devido às temperaturas mais baixas e à formação de hidrocarbonetos de cadeia menor que são ramificados. Este craqueamento pode potencialmente reduzir os custos e aumentar o rendimento de produtos valiosos (KAMINSKY, NUÑEZ-ZORRIQUETA, 2007).

É importante citar que a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação covalente seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. A iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas. Alguns exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais são mostrados na Tabela 3.7.1 (DE PAOLI, 2008).

Tabela 3.7.1 – Alguns exemplos de energias das ligações químicas para C primário.

Ligação	Energia (kJ.mol ⁻¹)
C-C	347
C-Cl	340
C-F	486
C-H	431
C-O	358
O-CO	460
C=O (cetona)	745

Em cadeias poliméricas, os átomos de carbono estão, de um modo geral, ligados a outros átomos de carbono por ligação covalente C-C. A energia da ligação C-H varia na seguinte ordem: C primário 425 kJ.mol⁻¹, C secundário 411 kJ.mol⁻¹ e C terciário 404 kJ.mol⁻¹, respectivamente (Figura 3.7.1). Isto implica dizer, que, a presença de átomos de C terciário nas ligações C-H podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de C primários ou secundários (ATKINS, JONES, 2012).

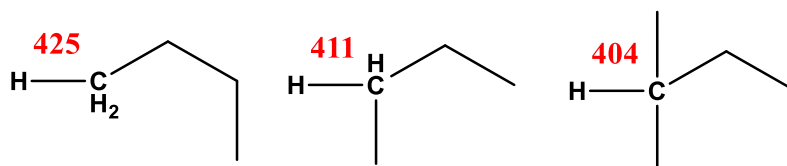


Figura 3.7.1 – Representação da ligação C-H nos tipos de carbonos (primário, secundário e terciário) e suas respectivas energias em kJ.mol⁻¹.

Fonte: DE PAOLI (2008).

O rompimento das ligações C-H na Figura 3.7.1 ocorre quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação. Além disso, a depender da forma como o processo de degradação se inicia, o rompimento das ligações C-C pode ser homolítico ou heterolítico (Figura 3.7.2). O rompimento homolítico (Figura 3.7.2 A) corresponde à quebra da ligação covalente, com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres. No rompimento heterolítico (Figura 3.7.2 B) o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (este terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (este terá carga positiva e será um cátion) (DE PAOLI, 2008).

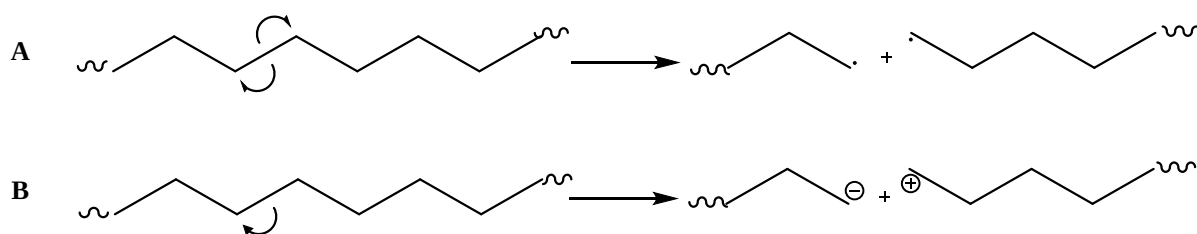


Figura 3.7.2 – Rompimento homolítico (A) e heterolítico (B), da ligação C-C.
 Fonte: adaptado de DE PAOLI (2008).

Geralmente, observa-se o rompimento homolítico, que gera macrorradicais alquila. Tomando-se como base uma poliolefina, pode-se ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais (Figura 3.7.3). Quando a ligação C-C da cadeia principal se rompe são formados dois macrorradicais alquila, que poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da morfologia. Neste caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero (SAHA, GHOSHAI, 2007; DE PAOLI, 2008).

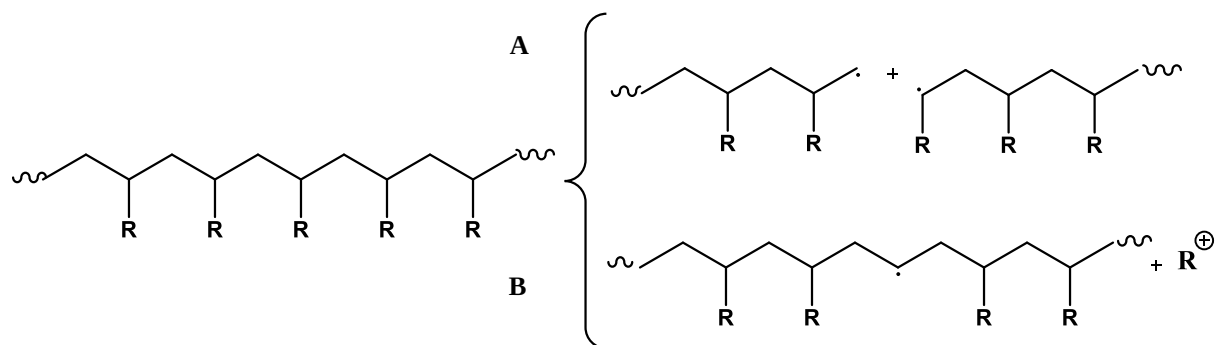


Figura 3.7.3 – Representação esquemática das reações de rompimento de ligações C-C na cadeia principal (A) e em grupos laterais (B) (R = H, CH₃, C₆H₅ ramificações de cadeia ou outros substituintes). Fonte: adaptado de DE PAOLI (2008).

No caso do rompimento de uma ligação C-C com uma cadeia lateral ou um substituinte, formar-se-á um macrorradical alquila localizado em um C secundário. Este macrorradical corresponderá ao remanescente da macromolécula original. Também, formar-se-á um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade. Neste caso, a recombinação dos radicais dificilmente ocorre e a propagação da reação é favorecida (SAHA, GHOSHAI, 2007).

Como informado anteriormente, a presença de átomos de C terciários na cadeia polimérica implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de C secundários. Esses átomos de C terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, como no caso do PP. A ordem de estabilidade segue a seguinte sequência: PEAD > PP. Nestes casos, ocorrerá o rompimento da ligação C-H, como exemplificado no mecanismo da Figura 3.7.4 (KAMINSKY, NUÑEZ-ZORRIQUETA, 2007).

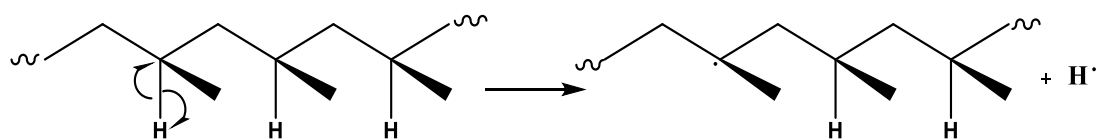


Figura 3.7.4 – Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em PP. Fonte: adaptado de DE PAOLI (2008).

Uma vez formados os radicais livres, localizados nos C terciários ou mesmo nos secundários, pode-se ter, dependendo do polímero, dois mecanismos de propagação, a reticulação e a cisão- β (Figura 3.7.5). No caso do PEAD, na ausência de oxigênio, predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação. No PP, que tem um carbono terciário a cada unidade repetitiva, durante a degradação na ausência de oxigênio a

cisão- β , predomina e ocorre uma redução acentuada da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais (SAHA, GHOSHAI, 2007; DE PAOLI, 2008).

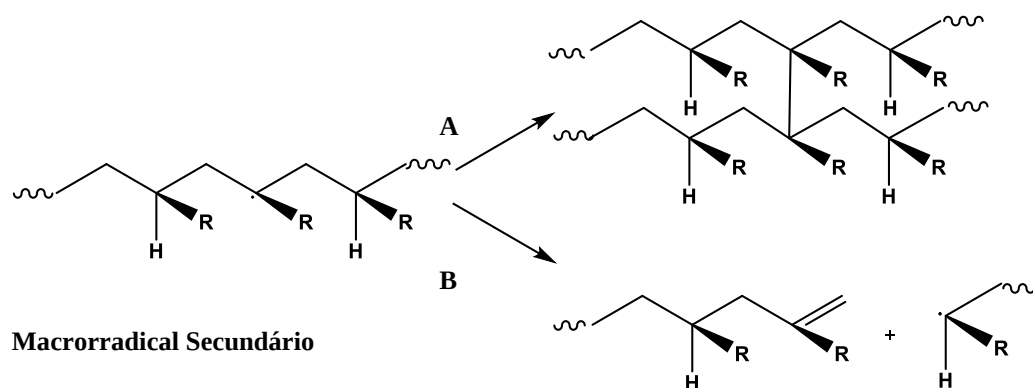


Figura 3.7.5 – Mecanismo de reticulação (A) e de cisão- β (B), em cadeias poliméricas substituídas. Fonte: adaptado de DE PAOLI (2008).

3.8 Métodos Cinéticos de Isoconversão

Em 2011, o Comitê de Cinética da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) publicou recomendações sobre como estimar a cinética de decomposição térmica de sólidos. Uma das suas recomendações foi a utilização de métodos de isoconversão para derivar a energia de ativação aparente como uma função da extensão da conversão e/ou da temperatura (SAMUELSSON *et al.*, 2015). A dependência destas duas variáveis é determinada sem fazer qualquer suposição sobre o modelo de reação. Assim sendo, todos os métodos de isoconversão têm sua origem no princípio isoconversional que afirma que a taxa de reação constante a extensão da conversão é apenas uma função da temperatura e que a dependência da temperatura da taxa de isoconversão pode ser usada para avaliar os valores da energia de ativação (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Por sua vez, o método de isoconversão é baseado no fato que se a taxa de reação for igual a constante cinética, em função da temperatura, vezes a função que representa o modelo de degradação térmica para qualquer processo em estudo, então, a energia de ativação é constante para um certo grau de conversão. Assim, uma reação química é medida a pelo menos três diferentes taxas de aquecimento e as respectivas curvas de conversão são calculadas a partir das curvas termogravimétricas (VYAZOVKIN *et al.*, 2014).

A velocidade de reação de um processo catalítico depende da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). Para cada processo, a velocidade de reação dada como função da conversão $f(\alpha)$ é diferente e pode ser determinado a partir de dados experimentais. Para reações

complexas, como a degradação de polímeros, a função $f(\alpha)$ é complicada e em geral desconhecida (ARKHANGEL'SKII *et al.*, 2013). Aplicando os métodos de isoconversão propostos por Flynn-Wall-Ozawa e Vyazovkin, podem ser obtidos dados confiáveis e informações cinéticas consistentes sobre o processo como um todo (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

3.8.1 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método de FWO é chamado de método de isoconversão e tem sido extensivamente usado para calcular a energia de ativação (E_a) proveniente de experimentos termoanalíticos em razões de aquecimento constante, ou seja, consiste em determinar a E_a diretamente das curvas obtidas na análise térmica TG/DTG em várias taxas de aquecimento. Assim, o estudo da cinética de degradação térmica e catalítica de polímeros tem como conceito que a variação da massa do composto, em decorrência de um estímulo térmico, em função do tempo, obedece a Equação (1) (ANDRADE *et al.*, 2008).

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

Onde:

- $d\alpha/dt$ representa a taxa de reação;
- α representa o grau de conversão da amostra;
- t o tempo para a conversão;
- T a temperatura absoluta;
- $k(T)$ a constante cinética em função da temperatura;
- $f(\alpha)$ a função que representa o modelo de degradação térmica para o processo em estudo.

A constante cinética de uma reação obedece à equação de Arrhenius, conforme a Equação (2).

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (2)$$

Onde:

- E_a é a energia de ativação, em $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

- A o fator pré-exponencial;
- R a constante universal dos gases perfeitos ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- T a temperatura absoluta (K).

A taxa de aquecimento é expressa pela Equação (3).

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

A Equação (1) pode ser reescrita na forma da Equação (4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Usando as Equações (2), (3) e (4), obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dT} \beta = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (5)$$

A Equação (5) pode ser expressa sob a forma de sua integral, $g(\alpha)$, obtendo-se então:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT = g(\alpha) \quad (6)$$

Como este é um método iterativo, utilizam-se valores tabelados para as iterações. Esses valores foram determinados e tabelados por Doyle (YEU-CHERNG, KUO, 1996). Os valores calculados pela aproximação por Doyle só são aplicáveis aos graus de conversão na gama entre 5 e 20 % (DOYLE, 1965). Neste trabalho, a E_a foi calculada variando o grau de conversão (α) na gama de 10 a 90 %, tendo em vista, que esta faixa de conversão é apenas para referência. Assim, o termo $p(x)$ é adicionado na Equação (6) e resolvendo-se a integral, chega-se à Equação (8):

$$p(x) \approx -2,315 - 0,457x, \text{ onde } x = E_a/RT \quad (7)$$

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right) + \log p(x) \quad (8)$$

A Equação (8) pode ser reescrita na forma:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Portanto, para um processo onde uma amostra é submetida a aquecimento controlado, sob uma determinada razão de aquecimento β , a inclinação da reta obtida para $\log \beta$ versus $1/T$ é igual a $-0,457 E_a/RT$, onde T é a temperatura relativa à altura máxima da curva termoanalítica, também conhecida como temperatura de pico T_m , ou seja, a E_a pode ser determinada a partir do declive do $\log \beta$ versus $1/T$ para um dado valor de α (ANDRADE *et al.*, 2008). Este método para determinar a E_a pela Equação (9) é conhecido como método de FWO. Além disso, é um método de isoconversão que permite determinar a E_a sem nenhum conhecimento do mecanismo de reação (SONAK *et al.*, 2015). A partir desta definição, tem-se que a energia de ativação pode ser calculada a partir da seguinte equação (ANDRADE *et al.*, 2008):

$$E_a \cong -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} \right) \quad (10)$$

Onde:

$$\left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} \right) = \text{coeficiente angular} = b$$

Assim, a Equação (10) pode ser reescrita na forma:

$$E_a \cong -2,19Rb \quad (11)$$

3.8.2 Método de Vyazovkin

O método de isoconversão de Vyazovkin ou *model-free kinetics* é um método integral onde qualquer modelo pode ser selecionado e permite avaliar tanto reações simples quanto reações complexas, usando múltiplas taxas de aquecimento (VYAZOVKIN, WIGHT, 1999; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; VYAZOVKIN *et al.*, 2014).

Tomando a equação de velocidade como função da conversão, e dividindo-se pela taxa de aquecimento, obtém-se a Equação (4). Depois, substituindo a constante de velocidade pela equação de Arrhenius e integrando, obtém-se a Equação (6). Desta forma, considerando a $E/2RT \gg 1$, a temperatura total pode ser estimada por:

$$\int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT \approx \frac{R}{E_a} T^2 e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

Substituindo a temperatura total e aplicando o logaritmo natural, obtém-se:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

A Equação (13) é a expressão final do modelo de Vyazovkin. Portanto, segundo este modelo, a inclinação da reta que melhor se ajusta aos pontos de um gráfico de $\ln (\beta/T^2)$ versus $1/T$ é igual a $-E_a/R$. Assim, pode-se calcular a energia de ativação pelo coeficiente angular, isolando a função $g(\alpha)$ no coeficiente linear, visto que esta função, principalmente para a pirólise de polímeros pós-consumo, que envolve reações complexas, é de difícil determinação (HASANI *et al.*, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores AlMCM-48 foram obtidos através da síntese hidrotérmica e caracterizados por técnicas físico-químicas fundamentais de análise, tais como: DRX, adsorção de nitrogênio, MEV e análise térmica via TG/DTG. Foram selecionados e caracterizados os polímeros pós-consumo (PP e PEAD) e os mesmos foram submetidos ao processo de pirólise térmica e catalítica. Assim foi possível obter curvas de conversão, bem como dados cinéticos para o processo de degradação térmica e catalítica.

4.1 Síntese do AlMCM-48

O método geral mais utilizado para a síntese de peneiras moleculares mesoporosas altamente estruturadas é o método hidrotérmico que inclui a combinação de uma fonte de sílica inorgânica ou orgânica com um direcionador de estrutura (geralmente, utiliza-se o CTMABr que serve como uma espécie de molde) e uma fonte de alumínio a partir de uma mistura de reação, que é mantida em condições suficientes para formar o AlMCM-48. Tal produto produzido pelo processo desta reação possui um padrão de difração de raios-X indicativo de uma cela unitária cúbica com simetria Ia3d (CHEN *et al.*, 2013). Neste trabalho, a estratégia de síntese proposta do aluminosilicato MCM-48 foi adaptado dos procedimentos experimentais de Huang *et al.* (2008 a) e Venkatachalam *et al.* (2012) e em diversos trabalhos da literatura (MONNIER *et al.*, 1993; SCHUMACHER *et al.*, 1999; XIA, MOKAYA, 2004; CHEN *et al.*, 2013; MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2014). Esta escolha deu a agilidade necessária para que fosse preparado o maior número de modelos para os testes catalíticos. Neste caso, utilizou-se como fonte de sílica inorgânica, o tetraetil ortosilicato (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, Aldrich), como direcionador foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, $C_{19}H_{42}BrN$, Vetec), a pseudobohemita (óxido-hidróxido de alumínio, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, 69,2 % de Al_2O_3 e 30,8 % de H_2O) como fonte de alumínio, o hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) como agente mineralizante e água destilada. As sínteses foram conduzidas a 140 °C em uma autoclave de poli(tetrafluoro-etileno) (PTFE ou Teflon) envolto em uma proteção de aço inox por um período de 72 horas. As razões de Si/Al para a síntese foram de 50, 100 e 150.

O procedimento para a obtenção do gel de síntese consistiu na preparação de duas soluções. Como apresentado no procedimento de síntese, conforme esquema geral ilustrado na Figura 4.1.1.

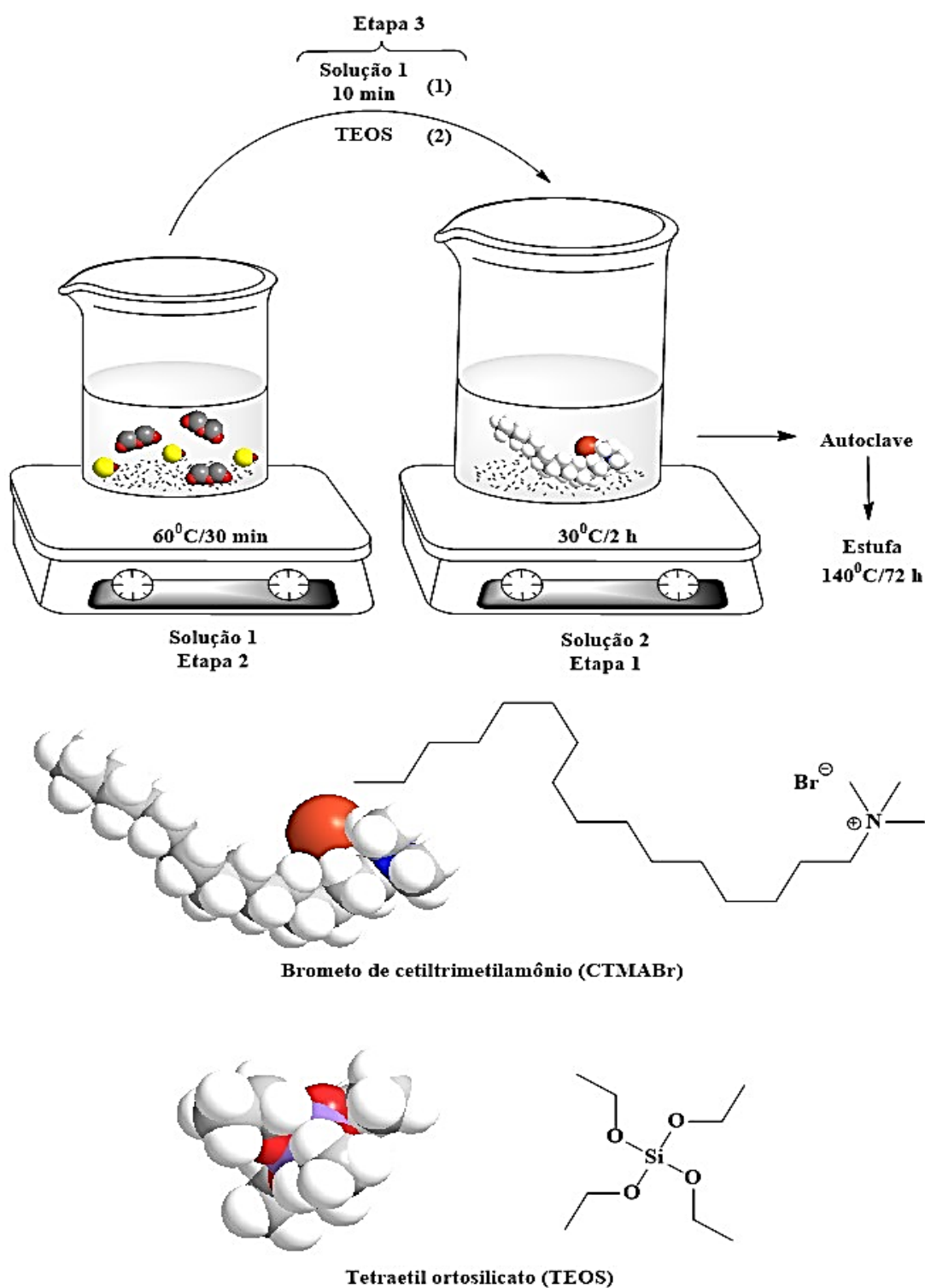


Figura 4.1.1 - Esquema geral do procedimento para a obtenção do gel de síntese do AlMCM-48. Ilustrando as fórmulas estruturais do direcionador (CTMABr) e da fonte de sílica (TEOS) utilizados na síntese. Os átomos de C estão representados na cor cinza, os átomos de O na cor vermelha, o átomo de Br na cor laranja, o átomo de N na cor azul, os átomos de Na na cor amarela, átomos de Al na cor preta, átomos de H na cor branca e o átomo de Si na cor lilás.

As duas soluções foram preparadas em três etapas, como segue: na etapa 1 foi feita a mistura da solução 2 partindo da massa de CTMABr em $\frac{2}{3}$ do total de água destilada adicionados em um bquer de 100 ml, fechado com filme de PVC (policloreto de vinila), sob agitação magnética por 30 minutos ou até o direcionador de estrutura se dissolver, à temperatura ambiente.

Concomitantemente à etapa 1, a etapa 2 foi conduzida dissolvendo-se a quantidade de NaOH no restante de água destilada ($\frac{1}{3}$), seguida da adição da pseudobohemita em um bquer de 50 ml, fechado com filme de PVC (policloreto de vinila), sob agitação magnética, a 60 °C. Decorridos exatamente 30 minutos, a etapa 3 (1) consistiu em verter a solução 1 na solução 2 e após 10 minutos, mantendo-se o sistema sob agitação e temperatura ambiente, adicionou-se o TEOS gota a gota, etapa 3 (2).

Passado o tempo total de 2 h, o material resultante foi transferido para uma autoclave em PTFE envolvida em uma proteção de aço inoxidável e acondicionada na estufa previamente aquecida a 140 °C, e passou por um processo de envelhecimento por 72 h. As proporções estequiométricas do gel de síntese resultante estão indicadas na Tabela 4.1.1. O pH final do sistema esteve na faixa de 11-13, pois a fase cúbica do AlMCM-48 é favorecida quando as condições reacionais estão a um pH elevado e de uma fonte de sílica altamente polimerizada, ou seja, a relação CTMABr/TEOS também elevada (MONNIER *et al.*, 1993).

Tabela 4.1.1 – Proporções estequiométricas do gel de síntese.

Amostras	Composição do Gel
50	1 TEOS : 0,0100 Al ₂ O ₃ : 0,5950 CTMABr : 0,26 NaOH : 72 H ₂ O
100	1 TEOS : 0,0050 Al ₂ O ₃ : 0,5950 CTMABr : 0,26 NaOH : 72 H ₂ O
150	1 TEOS : 0,0033 Al ₂ O ₃ : 0,5950 CTMABr : 0,26 NaOH : 72 H ₂ O

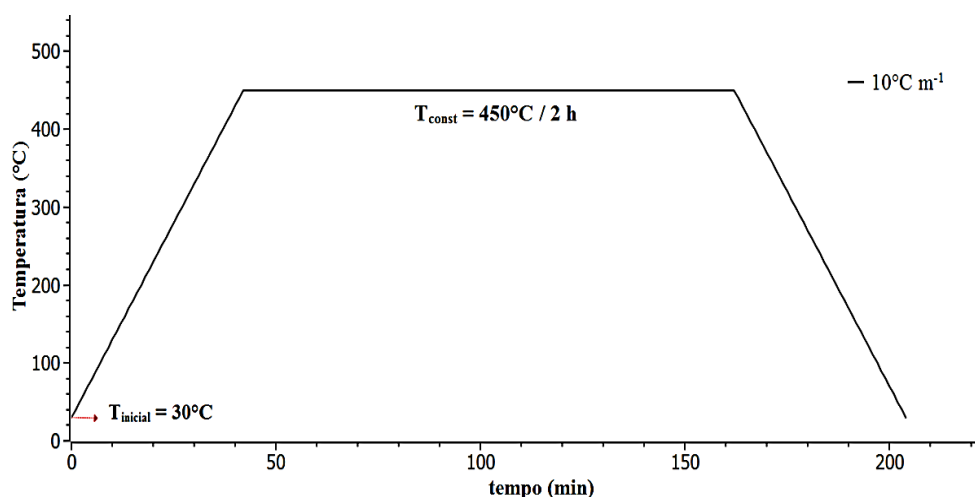
Na Tabela 4.1.2 apresentam-se os dados experimentais das respectivas quantidades em gramas dos reagentes precursores necessários à síntese de 55 g de gel, calculadas em função das proporções molares do gel de síntese.

Tabela 4.1.2 – Quantidades em gramas dos reagentes para a síntese do AlMCM-48.

Amostras	TEOS	Al ₂ O ₃	CTMABr	NaOH	H ₂ O
50	6,706	0,048	6,919	0,671	40,897
100	6,751	0,023	6,931	0,655	40,918
150	6,792	0,016	6,981	0,649	40,925

A autoclave foi então arrefecida até à temperatura ambiente e o produto sólido separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo e repetidamente lavado com uma grande quantidade de água destilada e passou pelo processo de secagem numa estufa a 100 °C por oito horas. Por fim, o material tal como sintetizado foi submetido a calcinação.

O processo de calcinação consistiu em submeter cada amostra a aquecimento da temperatura de 30 °C até 450 °C em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e mantida constante a temperatura de 450 °C por duas horas em uma mufla. A Figura 4.1.2 mostra o perfil de aquecimento das amostras de AlMCM-48. Distribuiu-se cada amostra em cadinho de porcelana formato navicular para promover uma melhor distribuição da temperatura em um determinado espaço de tempo, bem como uma melhor difusividade do direcionador, durante a saída dos poros do material.

**Figura 4.1.2** - Perfil de aquecimento das amostras de AlMCM-48 imposta no procedimento de calcinação em uma taxa de aquecimento de 10 °C.m⁻¹.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

Realizaram-se as técnicas de caracterização dos catalisadores calcinados no Laboratório de Catálise – LabCat e nos laboratórios multiusuários da Universidade Federal de Sergipe – UFS.

- (1) As medidas de difração de raios-X, do AlMCM-48, foram obtidas em um difratômetro da *Shimadzu*, modelo XRD-6000, a partir de amostras em pó, utilizando uma fonte de radiação de Cu K α (1,5418 Å) com filtro de níquel e uma voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. As medidas por DRX foram realizadas no intervalo angular com 2θ variando de 1,5 até 10 graus com um passo de 0,02 graus.
- (2) A técnica de adsorção de nitrogênio foi utilizada para determinar a área superficial específica. As isotermas de adsorção-dessorção das amostras de AlMCM-48 foram obtidas utilizando-se nitrogênio como adsorvato a 77,15 K em um analisador automatizado de adsorção de gás da *Micromeritics*, modelo ASAP 2020. Antes das medições de adsorção-dessorção, cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente degaseificada a 250 °C durante 3 horas sob vácuo (10^{-3} Pa) na porta de degaseificação do analisador de adsorção (VENKATACHALAM *et al.*, 2012).
- (3) As micrografias de varredura das amostras de AlMCM-48 foram obtidas usando um MEV da *Hitachi* modelo TM3000. Montaram-se as amostras usando uma fita adesiva de carbono dupla face condutora.
- (4) A análise térmica via TG/DTG realizou-se em um analisador da *Shimadzu* modelo DTG-60H, usando nitrogênio como gás de arraste a 40 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30-900 °C, na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

4.3 Processo de Pirólise Térmica e Catalítica via Reação de Decomposição do PEAD e do PP

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat, situado no Centro de Tecnologia – CTEC, da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Os polímeros selecionados para o estudo foram resinas plásticas de produtos para cosméticos (PEAD) e recipientes para armazenar alimentos (PP), fornecidos na forma aproximada de *pellets* pela Plastec (Maceió-AL). Estes *pellets* foram congelados com nitrogênio líquido para obter materiais mais densos, moídos e peneirados até atingir uma

granulometria maior que 35 mesh, conseguindo um material na forma de pó, conforme Figura 4.3.1. Geralmente, usa-se pó com granulometria entre 25 – 100 mesh a fim de uniformizar as partículas, pois a presença de partículas muito pequenas com outras relativamente grandes pode trazer como consequência a transferência de calor de forma não homogênea (SPINACÉ, DE PAOLI, 2005). Por conseguinte, as resinas em pó foram submetidas a pirólise térmica e catalítica, a fim de investigar a perda de massa como extensão da conversão em função da temperatura.



Figura 4.3.1 - Resinas dos polímeros pós-consumo (PEAD, PP) usadas no processo de pirólise.

As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo-se as amostras em pó de PEAD e PP, separadamente, na temperatura de 30-900 °C, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, com o fluxo de ar sintético a 40 ml.min⁻¹ em um calorímetro de varredura diferencial. Nas mesmas condições operacionais, uma pequena massa das amostras em pó dos polímeros citados e dos catalisadores sintetizados foram pesados em um vidro relógio, misturados e guardados em *vials* para fazer as análises de pirólise via TG/DTG.

As amostras polímero/catalisador foram preparadas pesando-se 50 % em peso do polímero e 50 % em peso do catalisador, obtendo uma razão de 1:1 em peso, para uma massa total de 10-13 mg. Além disso, foram preparadas amostras polímero/catalisador para cada taxa

de aquecimento, ou seja, foram dois polímeros diferentes (PEAD e PP) para três proporções de catalisadores ($\text{Si/Al} = 50, 100 \text{ e } 150$) e três taxas de aquecimento ($\beta = 5, 10 \text{ e } 20 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), totalizando 18 amostras e utilizadas as mesmas condições operacionais citadas sem o uso do AIMCM-48.

Os resultados da análise térmica foram correlacionados através dos métodos cinéticos de isoconversão propostos por FWO e Vyazovkin, obtendo-se assim dados para o processo de degradação dos polímeros estudados, com e sem catalisador, determinados através da energia de ativação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Identificação da Estrutura Cúbica do AlMCM-48

Os difratogramas de raios-X obtidos pelo método do pó foram realizados, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura cúbica mesoporosa proposta na literatura (BECK *et al.*, 1992). Neste caso foi dada ênfase a se observar a obtenção de quatro picos de difração, referentes aos planos, cujos índices são (211), (220), (420) e (332). Esses planos são característicos de uma estrutura cúbica com grupo espacial $Ia3d$, comum a materiais do tipo MCM-48 (BECK *et al.*, 1992; MONNIER *et al.*, 1993; CHEN *et al.*, 2013). A Figura 5.1.1 apresenta o DRX das amostras de AlMCM-48 com as diferentes razões Si/Al (50, 100 e 150).

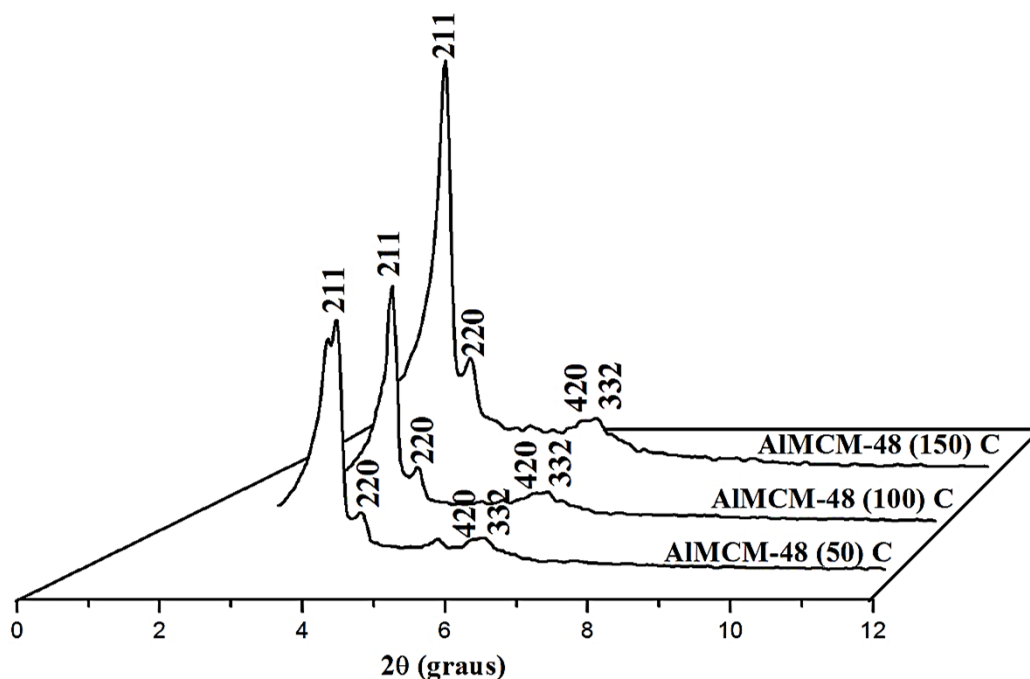


Figura 5.1.1 - Difratogramas de raios-X das amostras de AlMCM-48 calcinadas.

Como pode-se observar as amostras apresentaram bons resultados, obtendo um catalisador sólido com estrutura cúbica definida e organizada a longo alcance, visto que foram obtidos os picos principais de difração, que correspondem aos índices (211), (220), (420), (332) característicos. Além disso, pode-se inferir que todas as amostras mantiveram elevada ordenação cúbica na temperatura reacional de 140 °C por 72 h e manteve sua estabilidade quando a temperatura foi elevada, no processo de calcinação, a 450 °C por 2 h.

O índice d_{211} ocorreu em aproximadamente $2\theta = 2,31$ para o Si/Al = 50, $2\theta = 2,37$ para o Si/Al = 100 e $2\theta = 2,39$ para o Si/Al = 150. Também observou-se que a intensidade do índice d_{211} nos catalisadores indicou um impacto da pseudobohemita na estrutura da sílica mesoporosa do AlMCM-48, ou seja, os resultados do DRX comprovam que quanto maior a quantidade de pseudobohemita incorporada na sílica menos ordenado é o catalisador, pois, apresentou um decréscimo no alcance do índice d_{211} : AlMCM-48 (50) < AlMCM-48 (100) < AlMCM-48 (150).

5.2 Análise Térmica dos Catalisadores

Na Figura 5.2.1 pode-se observar e comparar facilmente a estabilidade térmica relativa das amostras de AlMCM-48, ou seja, cada catalisador (Si/Al = 50, 100, 150) apresentou um perfil termogravimétrico equivalente e termicamente estável. Houve três etapas de perdas de massa. A primeira etapa de perda de massa, que foi a mais acentuada, da faixa de temperatura de 30-170 °C com uma variação de massa de 17-19 %, e esse percentual corresponde a dessorção de água fisissorvida nos poros do material. Na segunda etapa de perda de massa correspondente à faixa de temperatura que vai de 170-600 °C, com variação de perda de massa de menos de 5 %, atribuída à remoção dos íons direcionadores (CTMA⁺) e na terceira etapa de perda de massa que vai da faixa de temperatura de 600-850 °C e observada a temperatura de pico de aproximadamente 620 °C onde houve uma leve perda de massa verificada pelas curvas DTG (Figura 5.2.2), isso pode ter ocorrido devido à remoção residual do íon CTMA⁺ e liberação de água, proveniente do processo de condensação secundária da formação dos grupos silanóis (ARAUJO, JARONIEC, 2000).

Ademais, observa-se um pequeno efeito da razão Si/Al sobre a perda de massa nos catalisadores. O catalisador com razão Si/Al = 150 apresentou um deslocamento da curva TG de 2,79 %, da perda de massa, em comparação com o catalisador com razão Si/Al = 50, ou seja, à medida que a quantidade de alumínio aumentou, a perda de massa tornou-se mais efetiva, ocasionando limitações difusionais ao transporte de calor, e em consequência disto, maior energia exigiu ao processo. No entanto, pode-se inferir que maiores quantidades de alumínio impregnado na sílica a tornou termicamente mais estável. Isto deve-se a maior formação dos grupos silanóis na superfície do suporte (HUANG *et al.*, 2008 a). Evidenciando estabilidade térmica notável em temperaturas acima de 850 °C.

Para uma melhor visualização das etapas de perdas de massa, foi feita uma tabela com o percentual de massa perdida e as respectivas faixas de temperatura (Tabela 5.2.1).

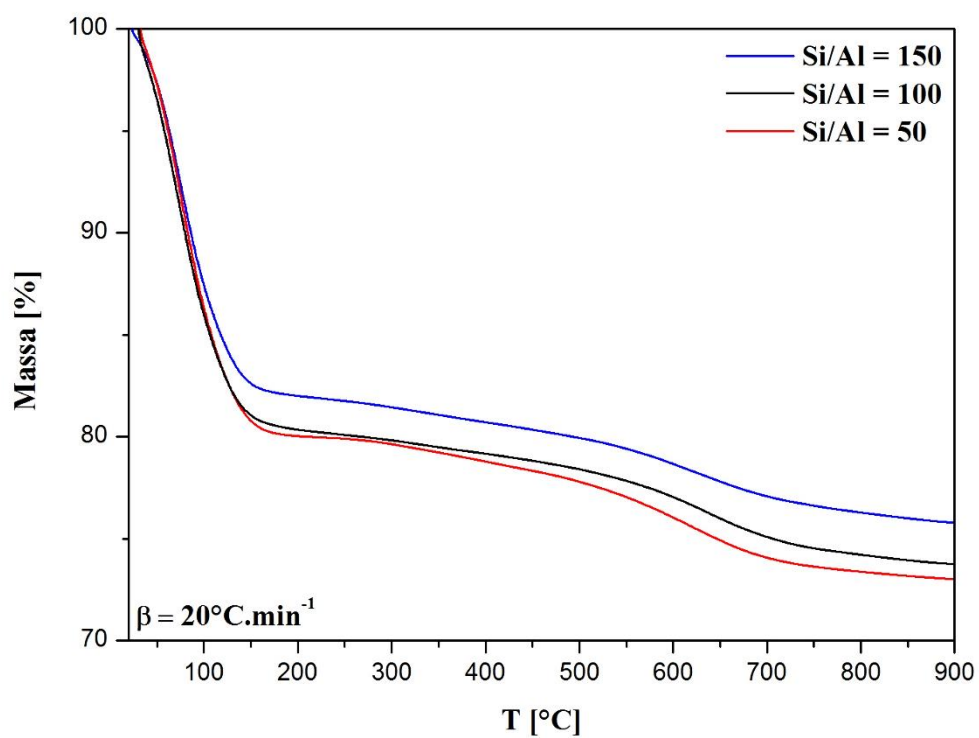


Figura 5.2.1 – Curvas TG das amostras de AlMCM-48 calcinadas (Si/Al = 50, 100, 150).

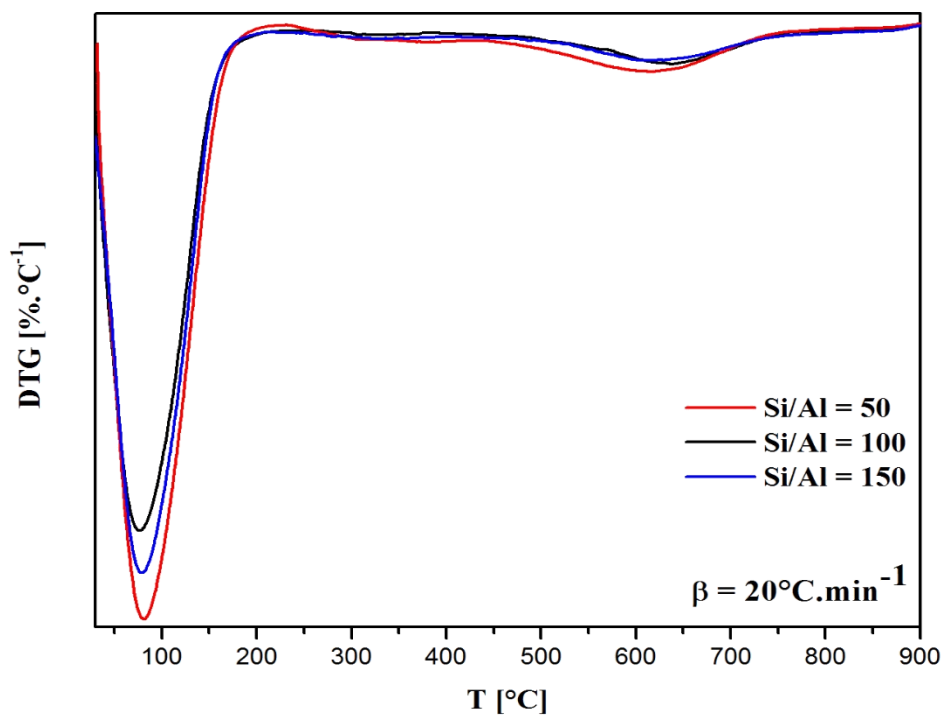


Figura 5.2.2 - Curvas DTG das amostras de AlMCM-48 calcinadas (Si/Al = 50, 100, 150).

Tabela 5.2.1 – Perdas percentuais de massa e as respectivas faixas de temperatura para os catalisadores nas diferentes razões Si/Al, na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

AlMCM-48 (Si/Al)	Massa da Amostra (mg)	Faixa de Temperatura (°C)			
		30-170	170-600	600-850	30-850
		Perda de Massa (%)			
50	11,56	19,97	4,02	2,81	26,80
100	10,25	19,67	3,32	3,07	26,06
150	11,70	17,99	3,38	2,64	24,01

5.3 Adsorção de Nitrogênio

Desde que a adsorção é um fenômeno de superfície, os adsorventes eficientes são aqueles que apresentam grandes superfícies por unidade de massa e têm grandes forças atrativas (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Na Tabela 5.3.1 são apresentados os resultados da análise de adsorção de nitrogênio para os diferentes catalisadores utilizados neste trabalho. Os AlMCM-48 apresentaram elevadas áreas superficiais, acima de 1000 m².g⁻¹ comprovadas pela equação de BET e, portanto, têm maior capacidade de adsorção, bem como, apresentam uma maior uniformidade na distribuição de tamanhos de poros. Estes resultados, da adsorção de nitrogênio, correlacionam-se diretamente com os resultados apresentados nos difratogramas de raios-X. Para a amostra com menor teor de alumínio observou-se alta ordenação de longo alcance estrutural, ou seja, a intensidade do índice d₂₁₁ no catalisador com razão Si/Al = 150 apresentou alta ordenação estrutural, já o aumento do teor de alumínio levou à diminuição das intensidades de pico, justificando a interferência da pseudobohemita na sílica.

De acordo com a literatura, amostras com elevado teor de alumínio têm uma capacidade de adsorção maior, embora o seu volume de poros seja menor, ou seja, por um lado, o alumínio cria os sítios ácidos dentro da estrutura do catalisador, melhorando o fenômeno de adsorção, por outro lado, o alumínio muito incorporado diminui a ordenação e o volume dos poros do AlMCM-48, que impõe um efeito negativo sobre o comportamento de adsorção do catalisador (HUANG *et al.* 2008 a). Assim sendo, com a incorporação da pseudobohemita na estrutura do MCM-48, percebeu-se que tanto o tamanho de área superficial quanto o volume dos poros dos catalisadores diminuíram. Mas, a acidez pode ter sido aumentada e a dispersão da fase ativa sobre a superfície do suporte pode ter sido melhorada. Já que quanto mais pseudobohemita introduzida no âmbito da sílica mesoporosa, mais sítios ácidos são criados,

mais eficiente é o catalisador para uso em processos catalíticos, embora, a estrutura dos materiais torna-se menos ordenada.

Tabela 5.3.1 – Resultados da análise de adsorção do AlMCM-48.

AlMCM-48 (Si/Al)	$S_{BET} (m^2.g^{-1})^*$	$V_{BJH} (cm^3.g^{-1})^{**}$	$D_{BJH} (Å)^{**}$
50	1052	0,584	30
100	1305	0,841	33
150	1331	0,801	31

* Área superficial estimada pela equação de BET.

** Volume de poros e diâmetro estimado pela teoria de BJH.

Na Figura 5.3.1 são mostradas as curvas de adsorção-dessorção das amostras de AlMCM-48 e observou-se, com as diversas razões Si/Al, que deram origem a isotermas de adsorção do tipo IV, de acordo com a IUPAC, com laço de histerese H tipo III encontrado em sólidos formados a partir de agregados de partículas cúbicas, com tamanhos uniformes e característico de materiais mesoporosos (BRUNAUER *et al.*, 1940), onde a histerese está associada ao fenômeno de condensação capilar (KARNAUKHOV *et al.*, 1989). Além disso, a ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido.

Observou-se ainda que o fenômeno de histerese foi mais acentuado para os materiais com razão Si/Al = 100 e 150, e apesar de apresentarem pouca diferença no diâmetro médio dos poros, apresentaram valores de área específica praticamente iguais e um aumento, pouco considerável, no volume dos poros. Mesmo assim, isto pode sugerir que o catalisador com razão Si/Al = 100 apresenta poros mais largos que os do catalisador com razão Si/Al = 150. Sendo assim, o aumento do diâmetro é compensado pelo aumento do volume de poros e as áreas específicas dos dois catalisadores são comparáveis.

Observou-se também um ponto de inflexão a pressões relativas entre 0,25 a 0,38. Isto corresponde ao preenchimento dos poros e do aumento no volume adsorvido, indicando uma distribuição de poros de tamanhos uniformes, compatíveis com outros materiais em condições semelhantes. Segundo o modelo de Zsigmondy, a partir do ponto T, apresentado na Figura 5.3.1, começa a ocorrer condensação capilar nos poros mais estreitos e, com o aumento progressivo da pressão relativa, os poros mais largos vão sendo preenchidos até que a pressão de saturação é atingida (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

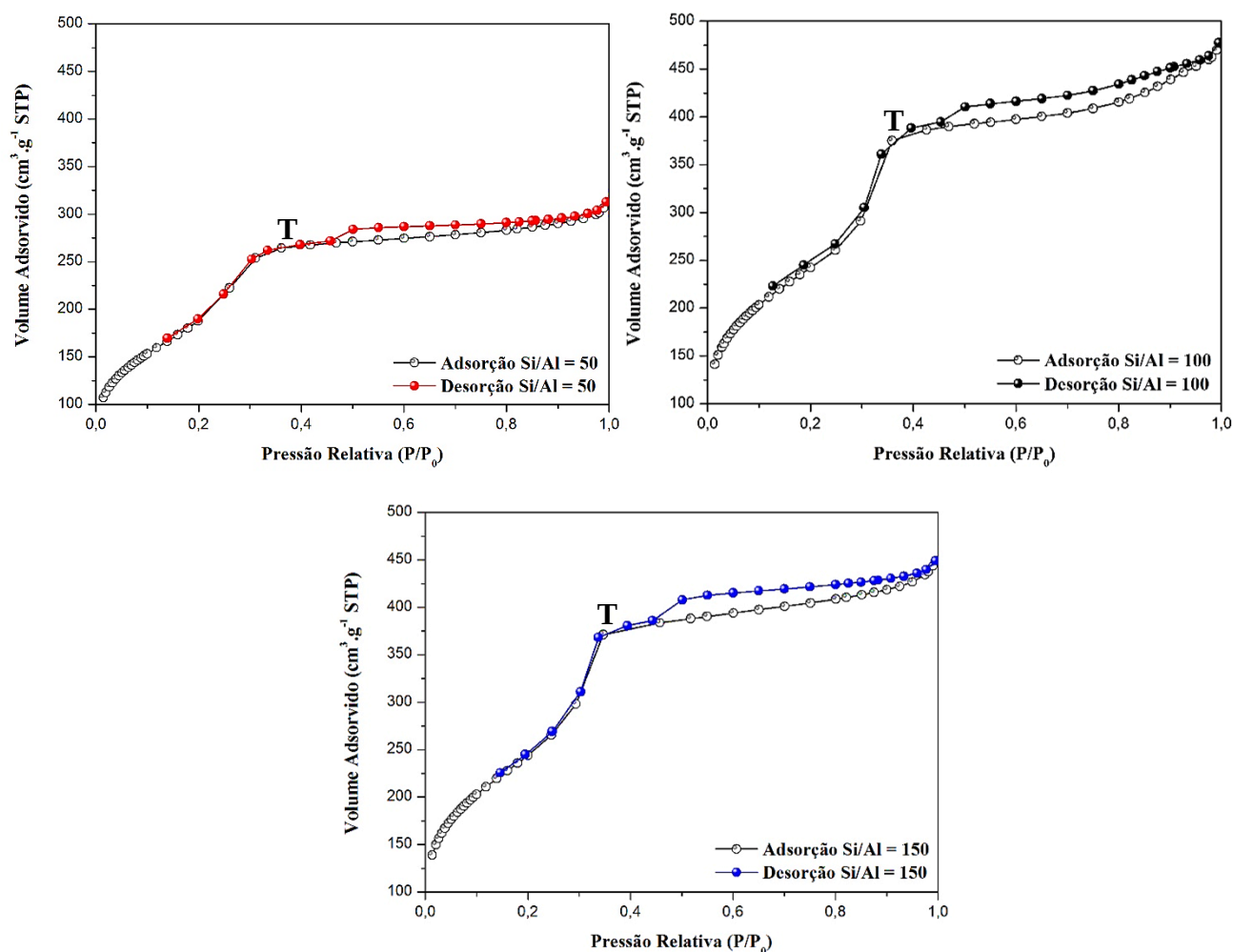


Figura 5.3.1 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras de AlMCM-48, das razões Si/Al = 50, 100 e 150, respectivamente.

5.4 Morfologia do AlMCM-48

As imagens por microscopia eletrônica de varredura do AlMCM-48, mostradas na Figura 5.4.1, evidenciam a formação de morfologia de partículas esféricas e aglomeradas, relatadas na literatura (HUANG *et al.*, 2008 b). A morfologia esférica regular provavelmente resulta de um equilíbrio entre a energia de interface, que favorece a minimização da área de superfície, e da energia de estiramento (que favorece a superfície paralela), que é original do papel diferente dos parâmetros termodinâmicos básicos, tais como, as forças entrópicas e entálpicas repulsivas de interação (WOHLGEMUTH *et al.*, 2001). Por exemplo, a temperaturas elevadas, as forças de entropia são dominantes e a estrutura é uma mistura homogênea, ao mesmo tempo interações repulsivas entálpicas exercem e conduzem à formação de fases ordenadas a temperaturas mais baixas (ZHAO *et al.*, 2012).

Pode-se também dizer que os catalisadores sintetizados estão bem estruturados e ordenados, que corroboram com os resultados do DRX e da adsorção de nitrogênio, embora existam partículas de tamanhos diferentes e não uniformes nas amostras com razão Si/Al = 50 e 100, isso pode ter acontecido devido à impregnação da pseudoboemita na sílica, já que de um modo geral, as boemitas apresentam variações nos tamanhos dos cristalitos (YATES *et al.*, 2006), refletindo uma certa perda de estrutura de poros regulares.

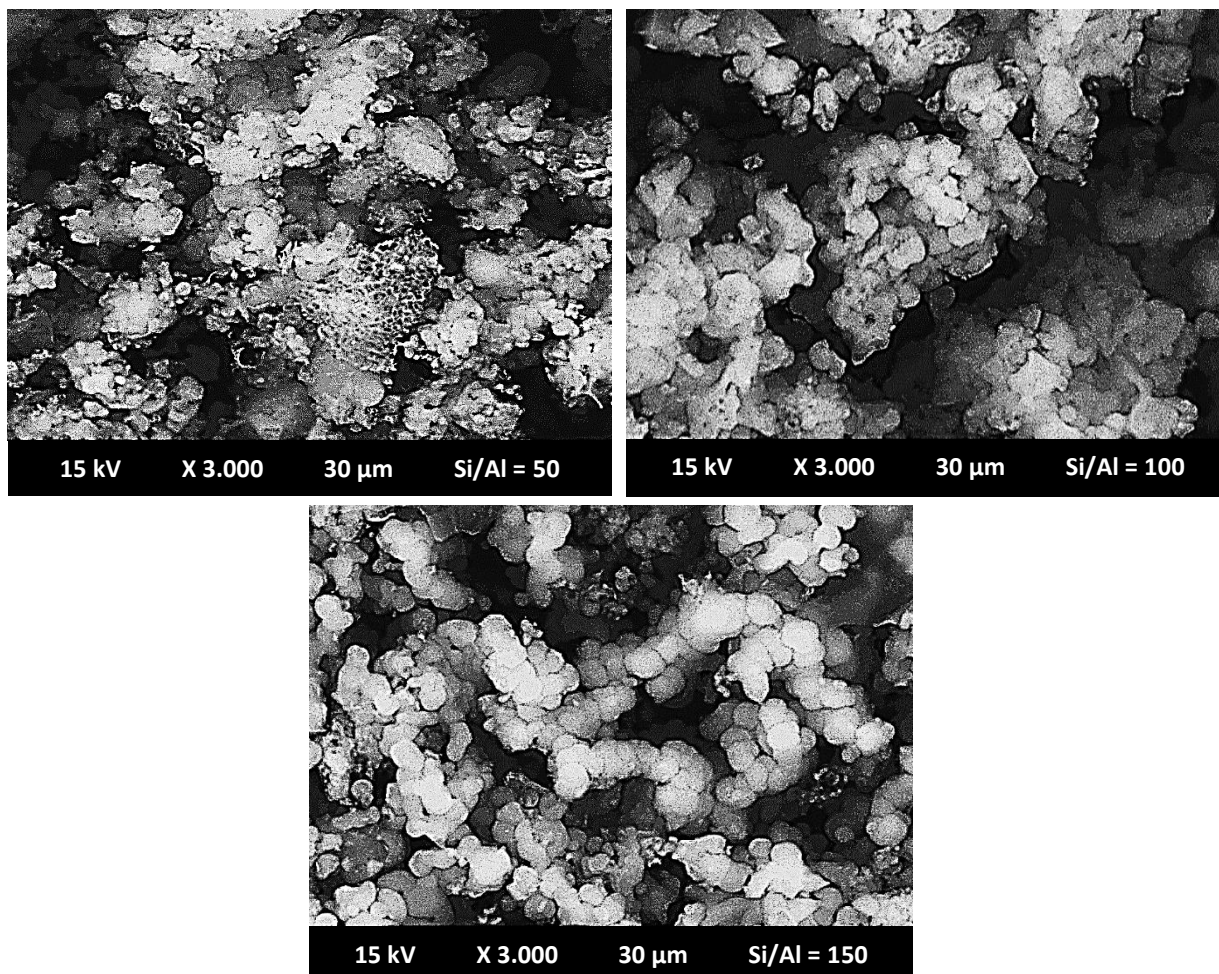


Figura 5.4.1 - Micrografias de varredura do AlMCM-48 calcinados a 450 °C, com diferentes razões Si/Al (50, 100, 150) e razão molar CTMABr/TEOS de 0,59.

5.5 Pirólise Térmica do PEAD e do PP

Os resultados obtidos das pirólises térmicas do PEAD e PP via TG são mostrados nas Figuras 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3. Para o PEAD (Figura 5.5.1), estão identificadas a temperatura de início da variação de massa, $T_i = 188^\circ\text{C}$ e a temperatura onde o processo responsável pela variação de massa foi concluído, $T_f = 485^\circ\text{C}$. Pode-se observar que entre essas temperaturas, a degradação do PEAD foi completa, com uma perda de massa de 100 %. Além disso, determinou-se ainda a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima, $T_m = 336 - 375 - 387^\circ\text{C}$, que correspondem ao máximo do pico da curva da derivada, DTG, nas taxas de aquecimento $\beta = 5, 10$ e $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Toda esta região corresponde à ruptura homolítica das cadeias macromoleculares do PEAD. As unidades químicas produzidas são voláteis nessa faixa de temperatura, que podem ser separados em hidrocarbonetos (KUMAR *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2015) com a predominância de alcenos (GONZÁLES *et al.*, 2011), e induzem a perda irreversível de massa (ZHANG *et al.*, 2015).

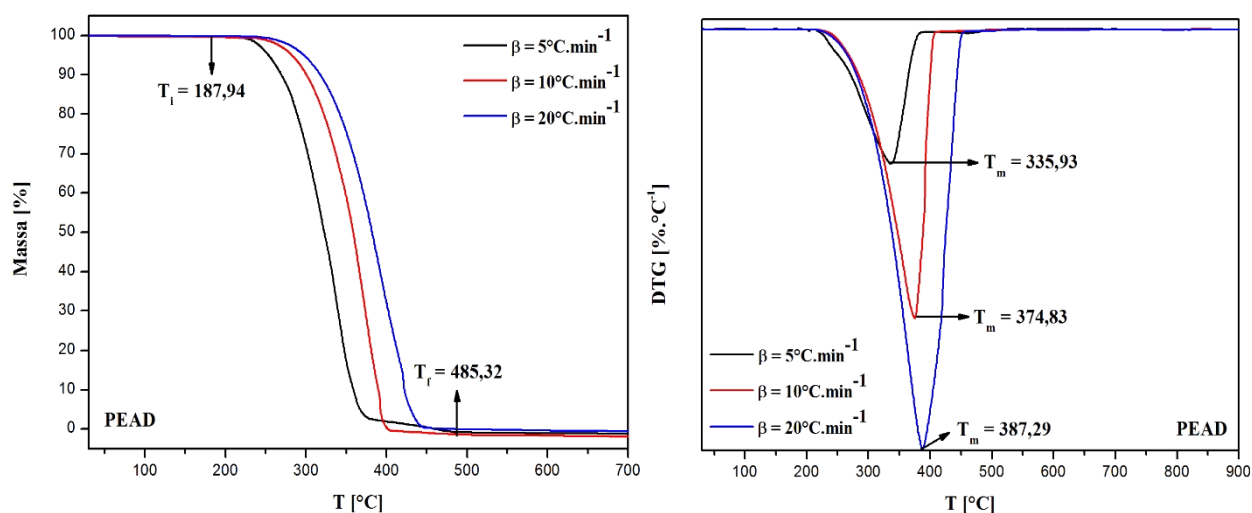


Figura 5.5.1 – Curvas TG/DTG da pirólise térmica do PEAD em diferentes taxas de aquecimento β .

Quanto ao PP, Figura 5.5.2, verifica-se que a temperatura de início da variação de massa é $T_i = 223,17^\circ\text{C}$ e a temperatura onde o processo foi concluído, $T_f = 584^\circ\text{C}$. Pode-se observar que entre essas temperaturas, a degradação do PP foi completa, com uma perda de massa de 100 %. No entanto, a reação de pirólise se mostrou complexa, pois, houve quatro eventos de perdas de massa nas taxas de aquecimento de 5 e $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Isto pode ter ocorrido devido à formação de produtos secundários, provenientes de reações intermoleculares e intramoleculares (SHIONO *et al.*, 2015), já que a natureza destas reações depende tanto da

temperatura de reação quanto da permanência dos produtos no sistema reacional (KUMAR *et al.*, 2011). Além disso, devido à ocorrência das variações de perdas de massa foi possível determinar várias temperaturas de pico observadas nas curvas DTG (Figura 5.5.3), nas taxas de aquecimento $\beta = 5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

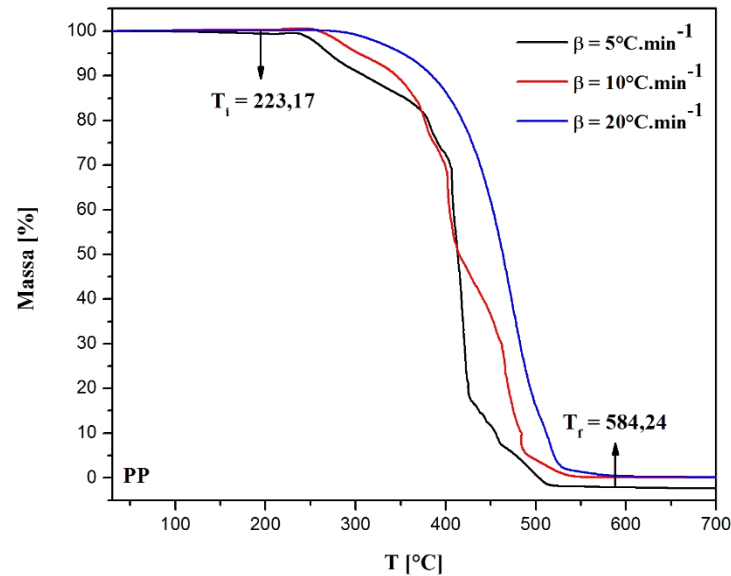


Figura 5.5.2 – Curvas TG da pirólise térmica do PP em diferentes taxas de aquecimento β .

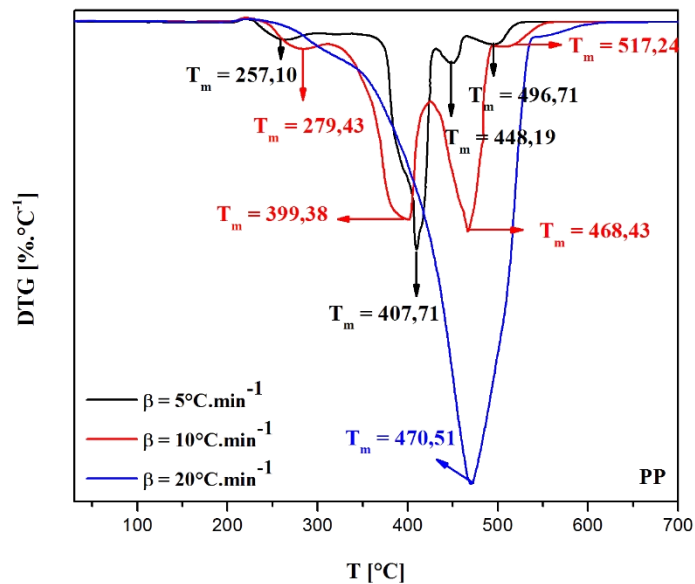


Figura 5.5.3 – Curvas DTG da pirólise térmica do PP em diferentes taxas de aquecimento β .

Na Tabela 5.5.1 apresenta um resumo das condições experimentais da pirólise térmica do PEAD e do PP, em uma termobalança da *Shimadzu* modelo DTG-60H. Utilizou-se ar sintético como gás de arraste, numa vazão de 40 ml.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30 – 900 °C, em diferentes taxas de aquecimento ($\beta = 5, 10, 20$ °C.min⁻¹), em cadinhos de alumina.

Tabela 5.5.1 – Dados experimentais do procedimento da pirólise térmica.

Amostras	Massa da Amostra* (mg)	β^{**} (°C.min ⁻¹)	T _i [♠] (°C)	T _m [♦] (°C)	T _f [♣] (°C)
PEAD	12,07	5	188	336	485
	11,12	10	188	375	485
	10,41	20	188	387	485
PP	11,55	5	223	408	584
	12,05	10	223	399 468	584
	12,24	20	223	471	584

* Quantidade de massa inicial do polímero colocado nos cadinhos de alumina.

** Diferentes taxas de aquecimento (β) às quais as amostras foram submetidas.

♠ Temperatura inicial do começo de variação de massa das amostras no procedimento de pirólise.

♦ Temperatura de pico onde a velocidade das reações chega ao máximo.

♣ Temperatura final da variação de massa das amostras no procedimento de pirólise.

As curvas de conversão foram obtidas partindo das curvas termogravimétricas (TG). Nas tais curvas TG selecionou-se a etapa de perda de massa em função da temperatura, dada em *Kelvin* (K), para a qual se quer determinar a energia de ativação. Assim, através dos pontos selecionados, obtiveram-se as curvas de conversão nas diversas taxas de aquecimento β utilizadas, através da Equação (14):

$$\alpha_n = \frac{M_i - M_n}{M_i - M_f}, \text{ como } M_i \leq M_n \leq M_f \rightarrow 0 \leq \alpha_n \leq 1 \quad (14)$$

Onde, M_n denota a massa da amostra no ponto n da curva TG.

Nos gráficos da conversão (α) versus a temperatura, do PEAD e do PP (Figura 5.5.4), apresentam-se as temperaturas de conversão (α) quando é zero e no fim da conversão quando é 1, para os polímeros estudados. Ainda, na Tabela 5.5.2, é possível observar e comparar as condições operacionais para se obter uma determinada conversão em função da temperatura, nas três taxas de aquecimento do PEAD e do PP.

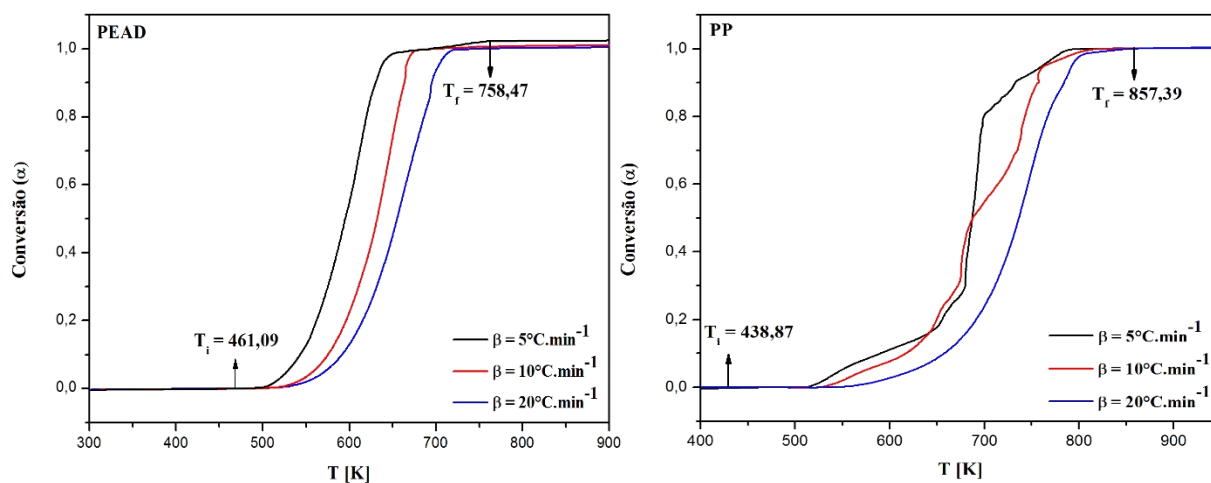


Figura 5.5.4 – Curvas da α versus T (K) do PEAD e do PP em diferentes taxas de aquecimento β .

Tabela 5.5.2 – Conversão da pirólise térmica do PEAD e do PP.

PEAD						PP					
$\beta = 5$ (°C.min ⁻¹)		$\beta = 10$ (°C.min ⁻¹)		$\beta = 20$ (°C.min ⁻¹)		$\beta = 5$ (°C.min ⁻¹)		$\beta = 10$ (°C.min ⁻¹)		$\beta = 20$ (°C.min ⁻¹)	
α (%)	T (K)	α (%)	T (K)	α (%)	T (K)	α (%)	T (K)	α (%)	T (K)	α (%)	T (K)
10	543	10	575	10	591	10	590	10	617	10	657
20	562	20	596	20	615	20	655	20	649	20	691
30	575	30	610	30	631	30	679	30	672	30	711
40	586	40	622	40	644	40	682	40	677	40	725
50	595	50	632	50	655	50	687	50	687	50	736
60	604	60	639	60	665	60	691	60	714	60	746
70	612	70	647	70	675	70	694	70	735	70	755
80	619	80	654	80	686	80	699	80	742	80	766
90	630	90	663	90	695	90	732	90	757	90	784

5.6 Pirólise Catalítica do PEAD e do PP

Em contraste à pirólise térmica, a pirólise catalítica apresenta condições operacionais de temperaturas mais baixas e a formação de hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica, que são ramificados (KUMAR *et al.*, 2011). Assim, na degradação da cadeia polimérica, com um catalisador ácido, o peso molecular das cadeias poliméricas principais pode ser rapidamente reduzido através de sucessivos ataques de sítios ácidos no catalisador, obtendo-se uma fração elevada de produtos de baixo peso molecular (KUMAR *et al.*, 2011). Além do mais, o craqueamento catalítico pode potencialmente reduzir os custos e aumentar o rendimento dos produtos valiosos (MUHAMMAD *et al.*, 2015; SAMUELSSON *et al.*, 2015).

As condições operacionais foram descritas na metodologia proposta neste trabalho usando uma termobalança da *Shimadzu* modelo DTG-60H. Assim, foi possível analisar os eventos de perdas de massa em função da temperatura através das curvas TG/DTG, da Figura 5.6.1 até a Figura 5.6.6, dos polímeros pós-consumo estudados. Verificou-se também que as temperaturas iniciais (T_i) das perdas de massa foram deslocadas para valores mais baixos quando o PEAD e o PP foram pirolisados na presença do AlMCM-48, indicando a potencial atividade catalítica deste material. Este comportamento pode ser explicado pela acidez associada com o sistema de mesoporosidade do AlMCM-48.

Observou-se que os perfis termogravimétricos parecem ser equivalentes, embora existam fases distintas, caracterizadas basicamente de três eventos de perda de massa nos termogramas das curvas TG, relacionadas com os picos de quedas observados nas curvas DTG. De acordo com a literatura, os resultados mostram (Tabela 5.6.1) que o primeiro evento, correspondendo à redução na massa de aproximadamente 1-13 % numa faixa de temperatura de 30-200 °C, pode ser atribuído à remoção de água e voláteis leves, além de frações muito reativas (MUHAMMAD *et al.*, 2015), que gera macrorradicais alquila (Figura 3.7.3). O segundo evento, na qual é responsável por aproximadamente 50 % em peso da perda de massa dos polímeros, na faixa de temperatura de 200-400 °C, os produtos principais condensados são formados por hidrocarbonetos alifáticos, em olefinas e parafinas. No terceiro evento, ao longo do intervalo de temperatura 400-700 °C, houve uma perda de massa relevante proveniente de insaturações terminais das cadeias poliméricas, responsáveis pela formação de produtos gasosos obtidos a 510 °C (BRACHI *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2015; SCHWARZINGERA *et al.*, 2015), com rendimentos entre 15-34 %.

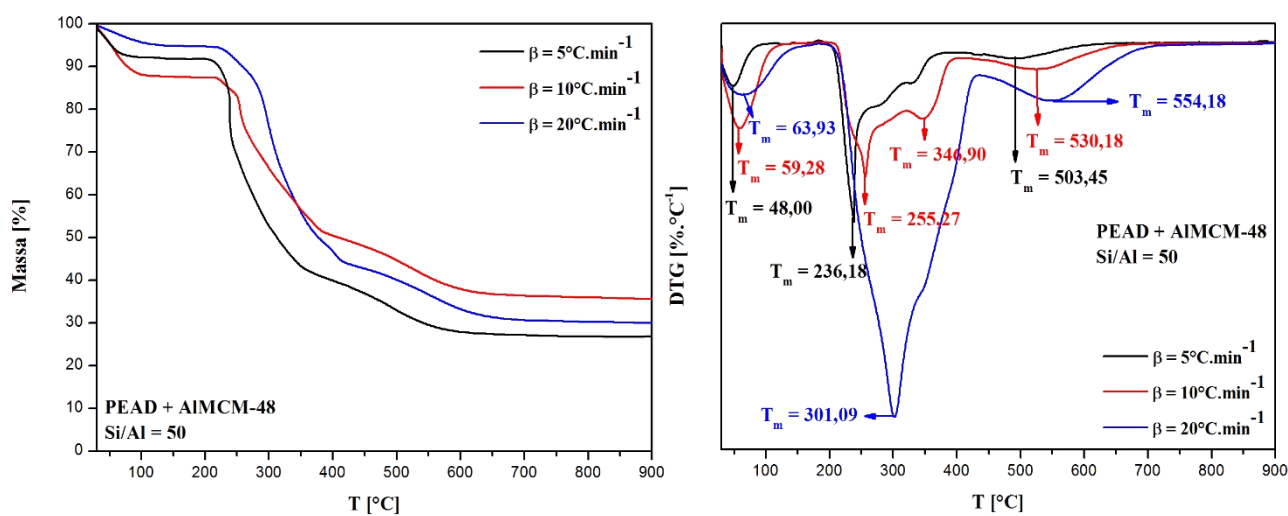


Figura 5.6.1 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 50.

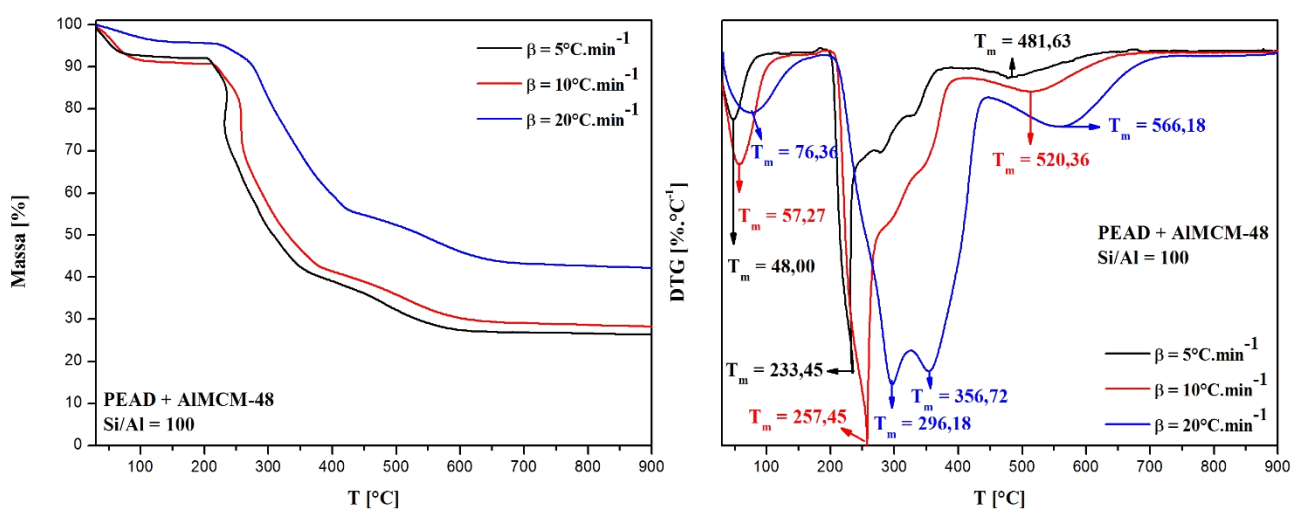


Figura 5.6.2 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 100.

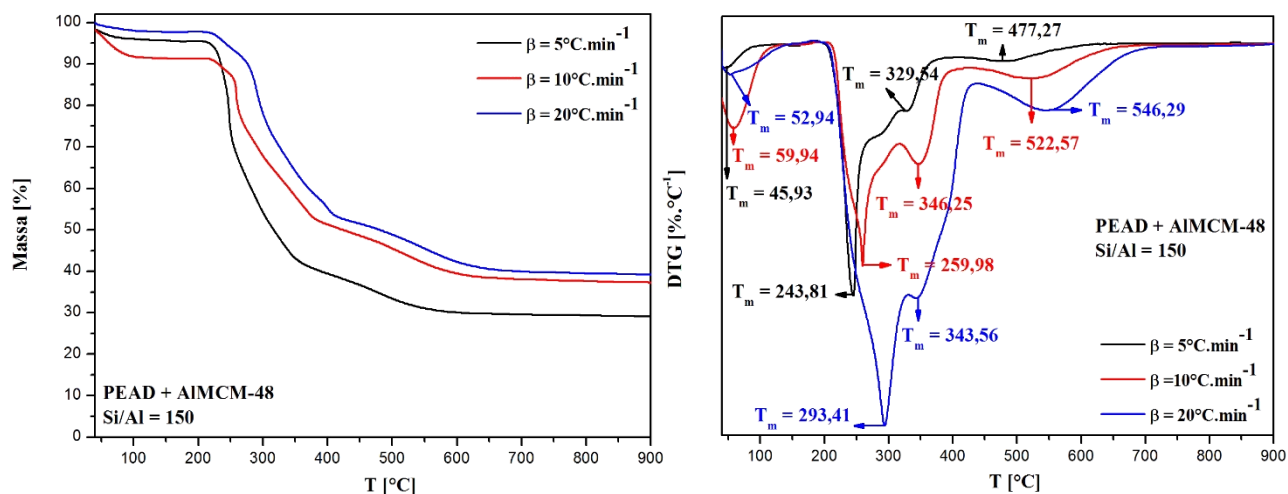


Figura 5.6.3 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PEAD, na razão Si/Al = 150.

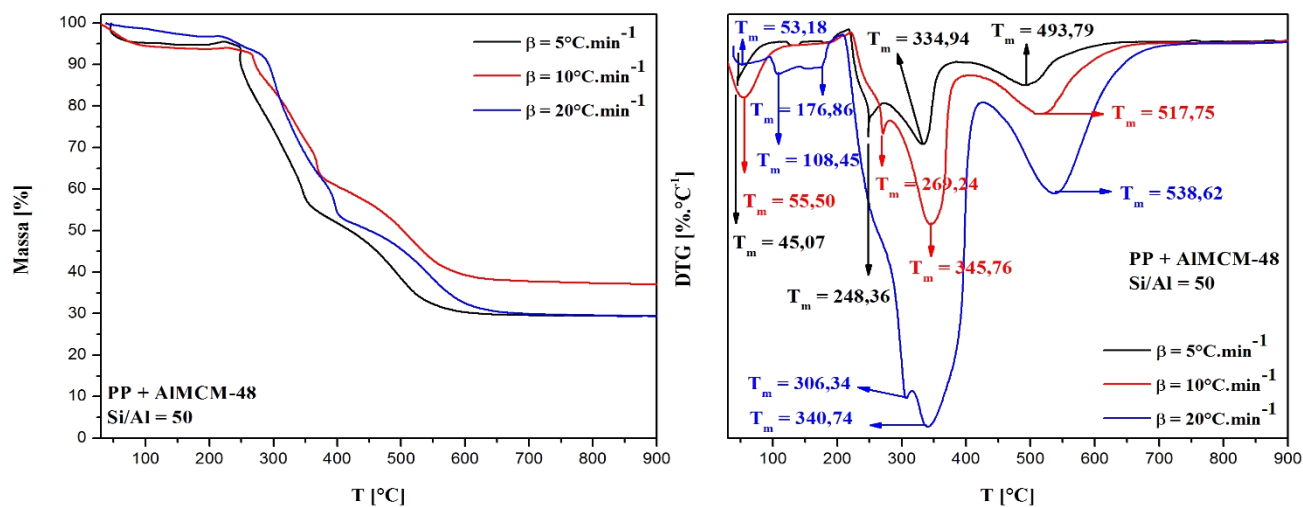


Figura 5.6.4 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 50.

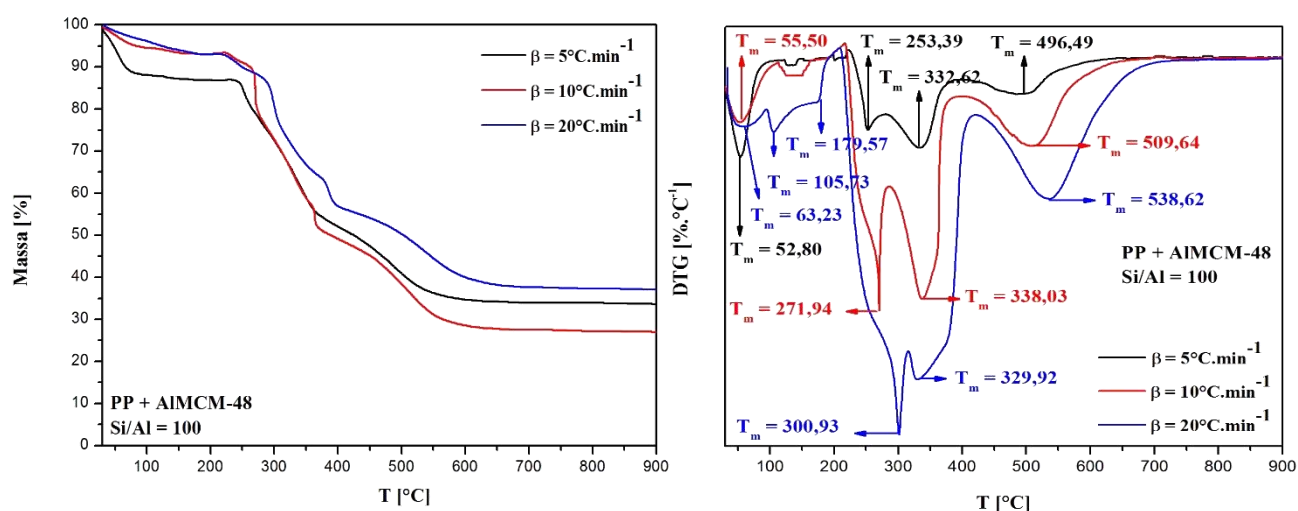


Figura 5.6.5 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 100.

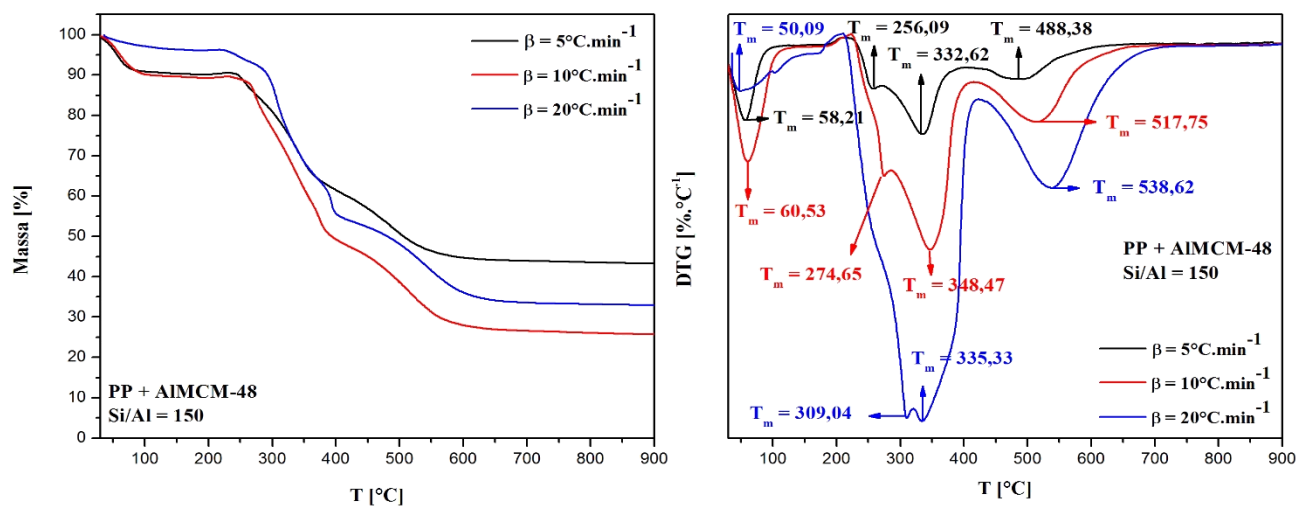


Figura 5.6.6 – Curvas TG/DTG da pirólise catalítica do PP, na razão Si/Al = 150.

Tabela 5.6.1 – Dados experimentais do procedimento da pirólise catalítica: perdas percentuais de massa e as respectivas faixas de temperatura para as amostras de PEAD e PP.

Amostras	AlMCM-48 (Si/Al)	$\beta^{\bullet}$ (°C.min ⁻¹)	Massa da Amostra [♦] (mg)	Faixa de Temperatura (°C)			
				30-200	200-400	400-700	30-700
				Perda de Massa (%)			
PEAD	50	5	11,49	8,11	48,23	24,92	81,25
		10	10,04	12,33	36,99	26,77	76,09
		20	11,72	5,15	50,30	19,12	74,58
			11,08 [♣]				77,31 [♣]
	100	5	11,64	7,62	51,35	5,31	64,28
		10	10,73	8,64	48,37	22,29	79,29
		20	10,49	4,20	39,24	34,06	77,50
			10,95 [♣]				73,69 [♣]
	150	5	12,62	4,37	51,86	18,50	74,74
		10	11,35	8,59	38,51	23,41	70,52
		20	10,95	1,71	44,63	15,23	61,56
			11,64 [♣]				68,94 [♣]
PP	50	5	10,94	5,13	37,40	32,89	75,43
		10	10,39	6,25	30,09	31,78	68,13
		20	11,49	3,24	42,64	27,65	73,53
			10,94 [♣]				72,36 [♣]
	100	5	11,03	13,01	31,50	34,54	79,05
		10	11,13	6,67	41,55	30,91	79,14
		20	11,93	7,01	35,56	26,77	69,34
			11,36 [♣]				75,84 [♣]
	150	5	12,20	9,80	25,48	30,63	65,91
		10	10,67	10,49	39,30	34,02	83,81
		20	11,21	3,95	39,99	26,27	70,21
			11,36 [♣]				73,31 [♣]

♦ Quantidade de massa inicial da mistura polímero/catalisador colocado nos cadinhos de alumina.

● Diferentes taxas de aquecimento (β) às quais as amostras foram submetidas.

♣ Médias das massas das amostras iniciais e médias das perdas de massas, respectivamente.

Ainda em concordância com a Tabela 5.6.1, o melhor rendimento para o PEAD foi com o catalisador Si/Al = 50, pois, houve uma média de degradação do polímero de 77,31 %, em uma faixa de temperatura de 30–700 °C. Já para o PP o melhor rendimento foi com o catalisador Si/Al = 100, que houve uma média de degradação de 75,84 % na faixa de temperatura de 30–700 °C. Acredita-se que não houve a degradação de 100 % das amostras devido a formação de um produto sólido acinzentado proveniente dos catalisadores. Estes

resultados já eram esperados, pois, a degradação de polímeros utilizando catalisadores mesoporosos ácidos está estritamente relacionada às limitações da transferência de massa devido ao tamanho dos poros do catalisador, na qual opera como um pequeno reator onde os radicais livres produzidos ao longo da degradação dos polímeros aceleram este processo (MARCILLA *et al.*, 2003), e com a quantidade de pseudobohemita impregnada na rede de canais tridimensionais do AlMCM-48.

De acordo com os resultados apresentados, ainda é possível inferir que, o estudo termogravimétrico de decomposição térmica e catalítica do PEAD e do PP mostrou que a adição do AlMCM-48, com diferentes razões Si/Al (50, 100, 150), produziu uma redução notável de aproximadamente 100 °C, para o PEAD, e de aproximadamente 150-200 °C, para o PP, na temperatura da taxa de decomposição máxima (T_m), nos picos mais acentuados das curvas DTG, nas diferentes taxas de aquecimento (β) nas quais as amostras polímero/catalisador foram submetidas, ou seja, observou-se nas curvas DTG que as reações iniciaram em temperaturas bem abaixo nos processos catalíticos do que nos processos não catalíticos.

Nos gráficos da conversão (α) *versus* a temperatura, do PEAD e do PP da pirólise catalítica (Figuras 5.6.7-5.6.12), apresentam-se as temperaturas de conversão (α) quando é zero e no fim da conversão quando é 1. Ainda, na Tabela 5.6.2, é possível observar e comparar as condições operacionais para se obter uma determinada conversão em função da temperatura, nas três taxas de aquecimento.

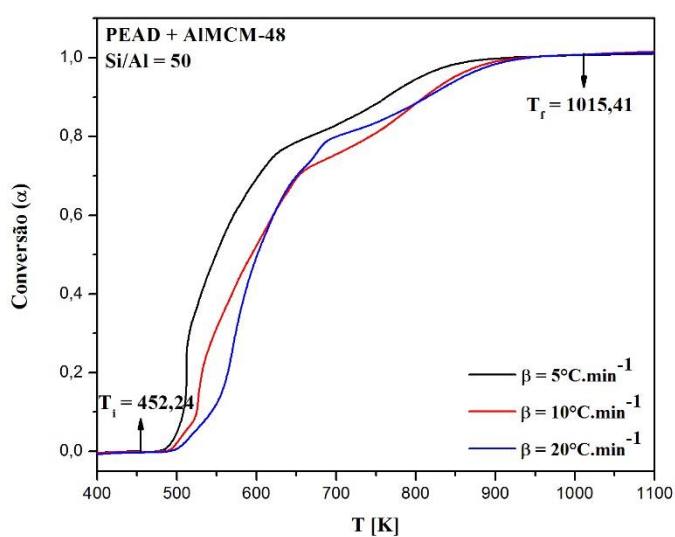


Figura 5.6.7 – Curvas da α *versus* T (K) do PEAD da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 50.

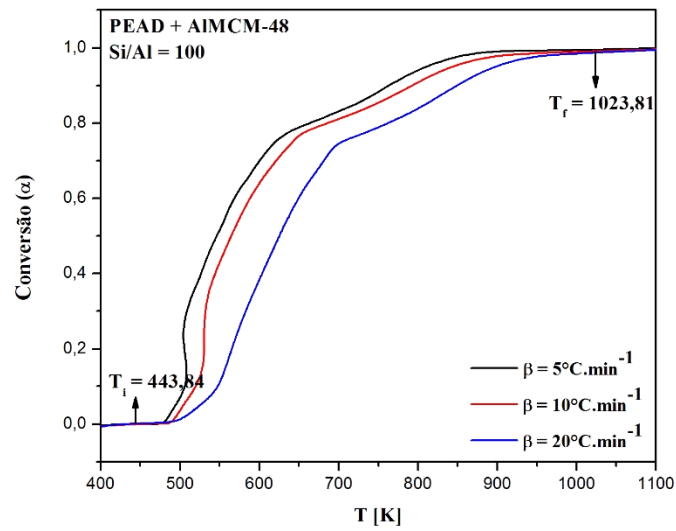


Figura 5.6.8 – Curvas da α versus T (K) do PEAD da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 100.

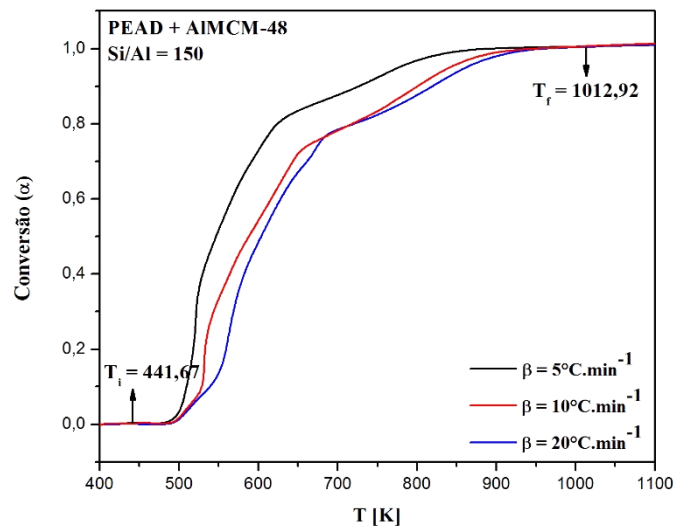


Figura 5.6.9 – Curvas da α versus T (K) do PEAD da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 150.

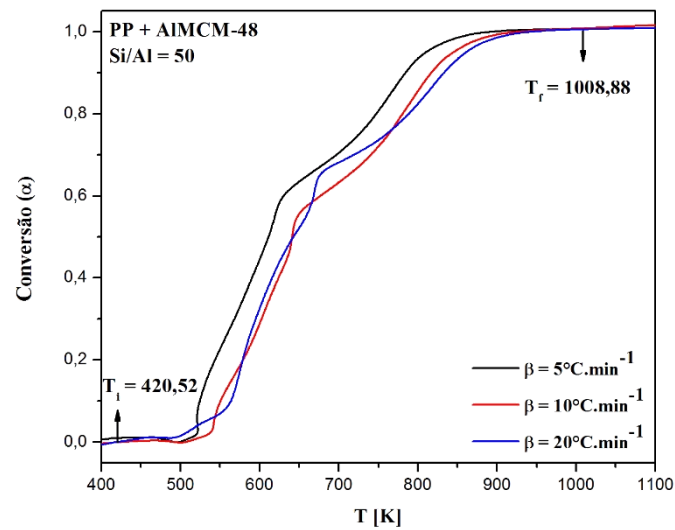


Figura 5.6.10 – Curvas da α versus T (K) do PP da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 50.

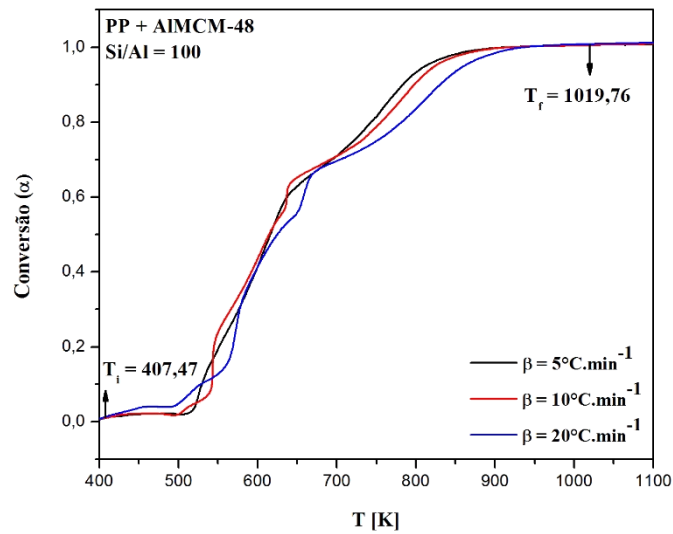


Figura 5.6.11 – Curvas da α versus T (K) do PP da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 100.

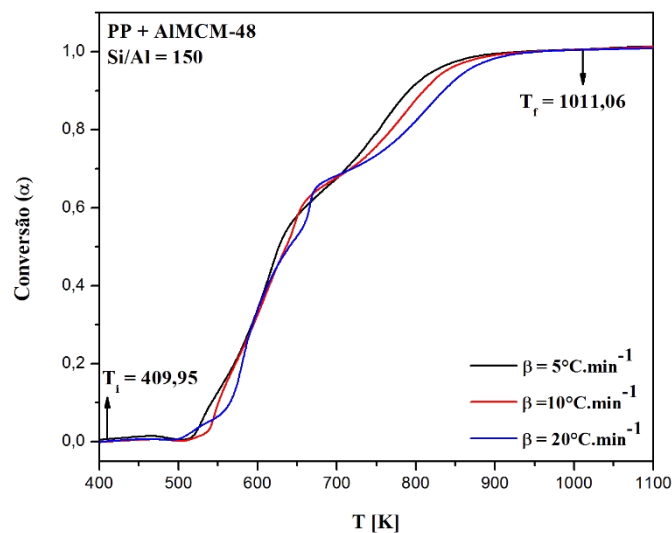


Figura 5.6.12 – Curvas da α versus T (K) do PP da pirólise catalítica, na razão Si/Al = 150.

De acordo com a literatura, a taxa de aquecimento afeta consideravelmente as curvas TG e DTG (BRACHI *et al.*, 2015), consequentemente, também afeta as curvas de conversão. Assim, observou-se na Tabela 5.6.2 que quanto maior a taxa de aquecimento (β) maior a temperatura em uma dada conversão (α). No entanto, as amostras de PP com os catalisadores Si/Al = 50, 100 e 150 não apresentaram essa característica, nas $\alpha = 30, 40$ e 60 . Evidenciaram problemas nas temperaturas calculadas para cada grau de conversão. Sabe-se que a temperatura da amostra é determinada pelas condições de transferência de calor entre o forno e a amostra, assim, os problemas nas temperaturas calculadas podem ter sido devido à condutividade térmica limitada da amostra ou devido ao efeito térmico do processo que pode levar a autoaquecimento ou arrefecimento (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Provavelmente, aqui já se revela a complexidade

do processo, o que pode evidenciar problemas em se calcular a E_a como função da α . Além disso, alteraram-se as formas das curvas TG das misturas de PP/Catalisador (Si/Al = 50, 100 e 150) para as taxas de aquecimento $\beta = 5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, já que o processo de degradação é mais lento, e na taxa de aquecimento $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ a curva se apresentou mais uniforme, confirmando tal uniformidade na curva DTG (Figuras 5.6.4-5.6.6). Acredita-se que a formação de produtos secundários passou despercebida nesta última taxa de aquecimento citada, visto que a natureza destas reações depende tanto da temperatura quanto da permanência dos produtos no sistema reacional.

Tabela 5.6.2 – Conversão (α) da pirólise catalítica do PEAD e do PP.

Amostras	AlMCM-48 (Si/Al)	$\beta^{\bullet}$ ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)	α (%)									
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	
			Temperatura (K)									
PEAD	50	5	508	512	515	530	549	571	602	666	763	
		10	524	531	547	569	593	621	652	742	810	
		20	543	564	574	585	601	621	650	700	814	
	100	5	505	505	508	526	546	568	600	663	763	
		10	519	530	532	544	564	588	621	686	792	
		20	547	565	583	603	625	649	681	762	849	
	150	5	509	518	521	529	546	566	591	624	726	
		10	528	533	543	563	588	616	643	718	800	
		20	539	559	568	582	603	628	661	721	819	
PP	50	5	524	543	568	590	611	630	696	747	784	
		10	550	578	602	623	641	676	740	780	816	
		20	563	578	595	615	642	668	719	788	833	
	100	5	529	551	576	597	616	637	693	743	783	
		10	542	544	566	592	614	636	691	755	797	
		20	528	568	577	597	625	657	704	782	830	
	150	5	541	570	592	610	626	659	711	753	791	
		10	550	572	594	614	636	655	717	769	810	
		20	565	580	593	612	640	665	719	789	835	

• Diferentes taxas de aquecimento (β) às quais as amostras foram submetidas.

5.7 Comportamento Cinético da Pirólise do PEAD e do PP sobre AlMCM-48

Em concordância com os resultados já apresentados, pode-se inferir que a pirólise térmica e catalítica dos polímeros pós-consumo analisados neste trabalho foi complexa e pode ter envolvido muitas reações, difíceis de identificar. Assim sendo, é muito complicado obter os parâmetros cinéticos exatos de cada reação envolvida na pirólise dos polímeros, uma vez que estes parâmetros representam o comportamento da decomposição térmica do polímero como função da temperatura (KUMAR *et al.*, 2011; CAFIERO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; SHIONO *et al.*, 2015).

No presente trabalho, em que a tecnologia da pirólise é aplicada para o tratamento de resíduos poliméricos pós-consumo com o uso de catalisadores mesoporosos ácidos, preocupou-se com o comportamento relacionado a se obter a energia de ativação (E_a) ao invés dos mecanismos químicos exatos envolvidos durante a pirólise do PEAD e do PP. Desta forma, todas as curvas termogravimétricas obtidas a partir dos experimentos de diferentes taxas de aquecimento (β) foram usadas na análise cinética, depois de terem sido convertidas para as curvas da conversão (α) *versus* T (K) pela Equação (14). Assim, para proporcionar a análise cinética com um padrão de referência, as massas inicial e final das amostras foram identificadas, para cada experimento, que saiu de uma faixa aproximada de temperatura entre 400-1000 K para uma conversão que vai de 0 a 1, ou seja, $\alpha = 0$ para $T_i = 400$ K e, no fim da conversão, $\alpha = 1$ para $T_f = 1000$ K. Correspondendo a faixa de temperatura em que a conversão ocorreu e subsequentemente onde foi aplicado os métodos cinéticos de isoconversão de FWO e Vyazovkin para determinar a E_a como uma função da extensão da conversão.

Os gráficos do tipo $\log \beta$ *versus* $1/T$, originados de reações que dão uma linha reta, podem ser chamados de gráficos de Arrhenius (ATKINS, JONES, 2012). Como a inclinação do gráfico de Arrhenius é proporcional a E_a , pode-se inferir que, quanto maior for a E_a maior será a variação do $\log \beta$ com o inverso da temperatura. Portanto, as reações que têm energias de ativação baixas, apresentam gráficos de Arrhenius pouco inclinados, têm velocidades que aumentam muito pouco com a temperatura. As reações que têm energias de ativação altas, apresentam gráficos de Arrhenius muito inclinados, têm velocidades que dependem fortemente da temperatura.

Assim sendo, as parcelas do método de FWO e Vyazovkin do $\log \beta$ *versus* $1/T$ e $\ln \beta/T^2$ *versus* $1/T$, respectivamente, para diferentes valores de α , deram origem a linhas retas e levemente inclinadas, mostradas nas Figuras 5.7.1, 5.7.2, 5.7.3, 5.7.4 e 5.7.5, referentes ao PEAD, PEAD + Catalisador (1:1) e ao PP, PP + Catalisador (1:1), respectivamente. Além

disso, para cada valor da conversão, a E_a foi calculada a partir do declive dessas linhas de regressão, através da média de diferentes taxas de aquecimento. Cada inclinação corresponde ao valor de $-E_a/R$ para aquela conversão. Assim, obteve-se os valores da energia de ativação aparente em função do grau de conversão da pirólise dos polímeros pós-consumo sobre catalisadores tipo AlMCM-48.

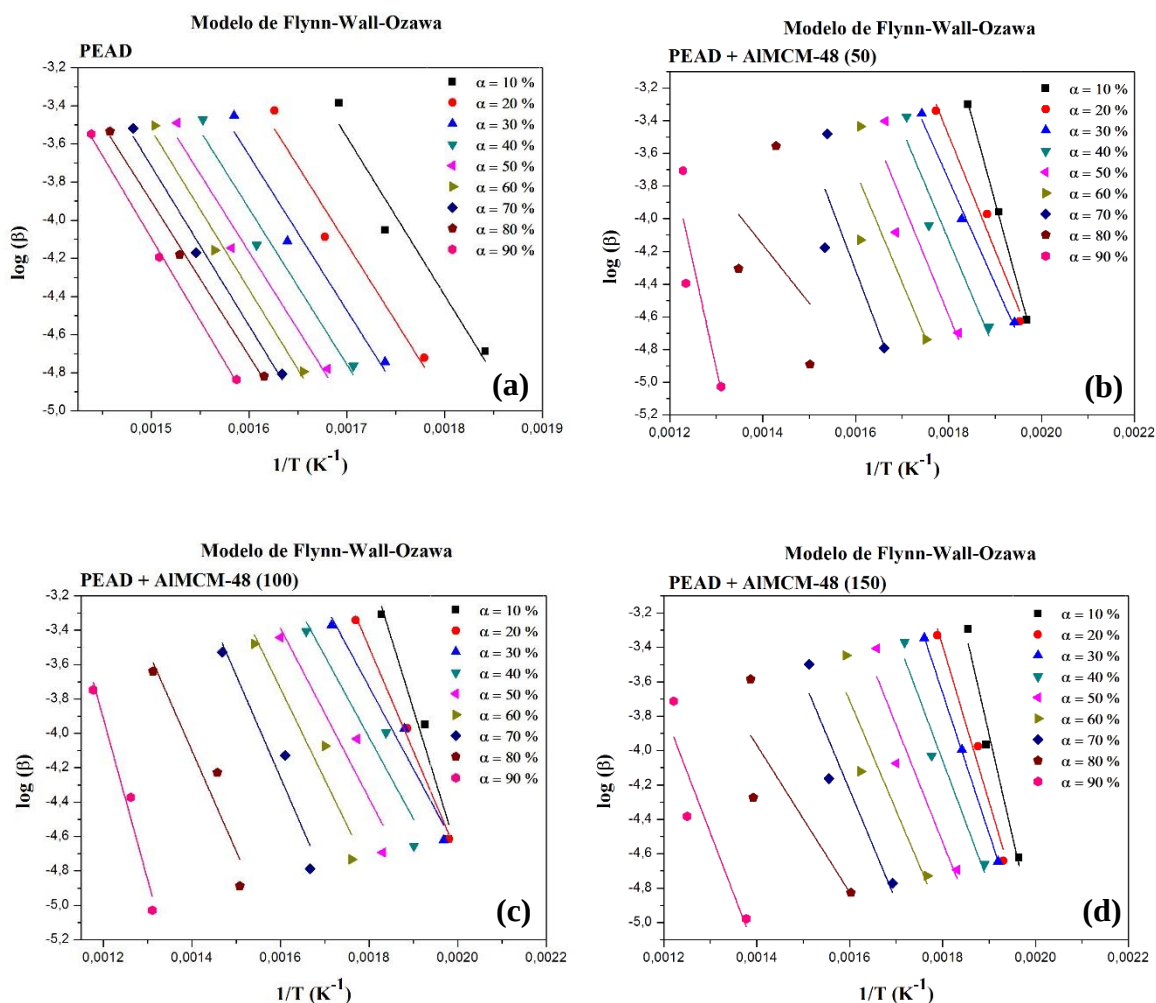


Figura 5.7.1 – Gráficos do $\log \beta$ versus $1/T$, para cada conversão (α), das amostras de PEAD puro (a) e PEAD sobre diferentes catalisadores AlMCM-48 ($\text{Si/Al} = 50, 100, 150$) (b), (c), (d), respectivamente, de acordo com o método de FWO.

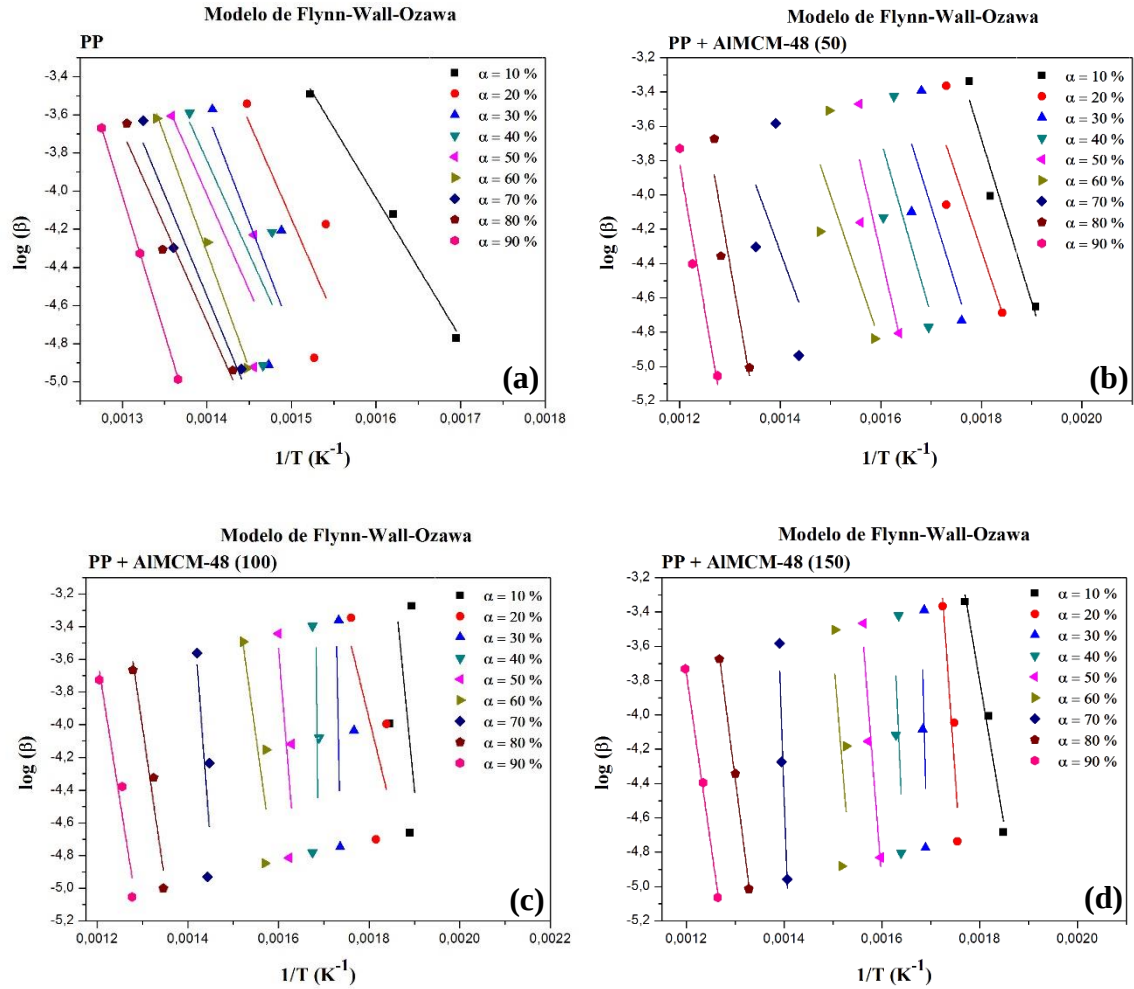


Figura 5.7.2 – Gráficos do $\log \beta$ versus $1/T$, para cada conversão (α), das amostras de PP puro (a) e PP sobre diferentes catalisadores AlMCM-48 (Si/Al = 50, 100, 150) (b), (c), (d), respectivamente, de acordo com o método de FWO.

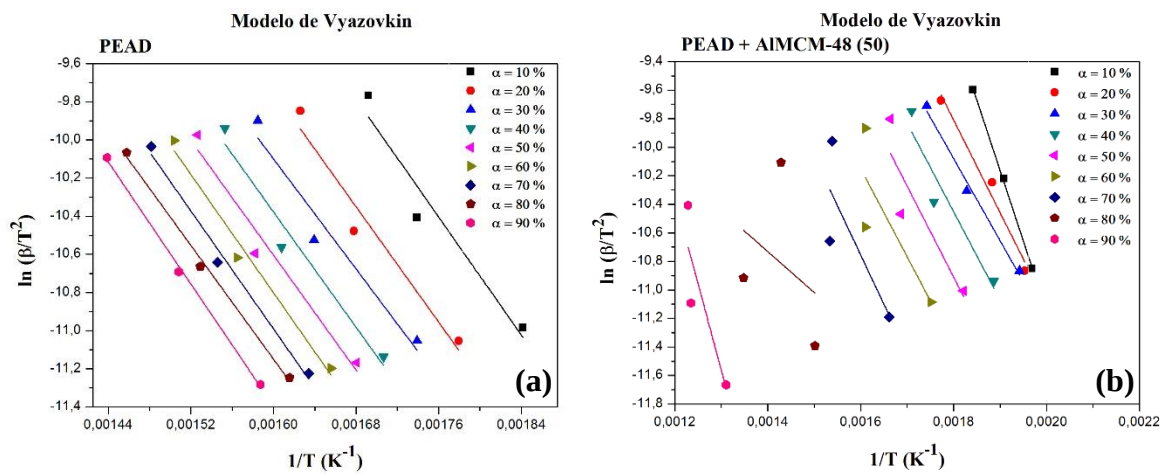


Figura 5.7.3 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$, para cada conversão (α), das amostras de PEAD puro (a) e PEAD sobre AlMCM-48 (Si/Al = 50) (b), de acordo com o método de Vyazovkin.

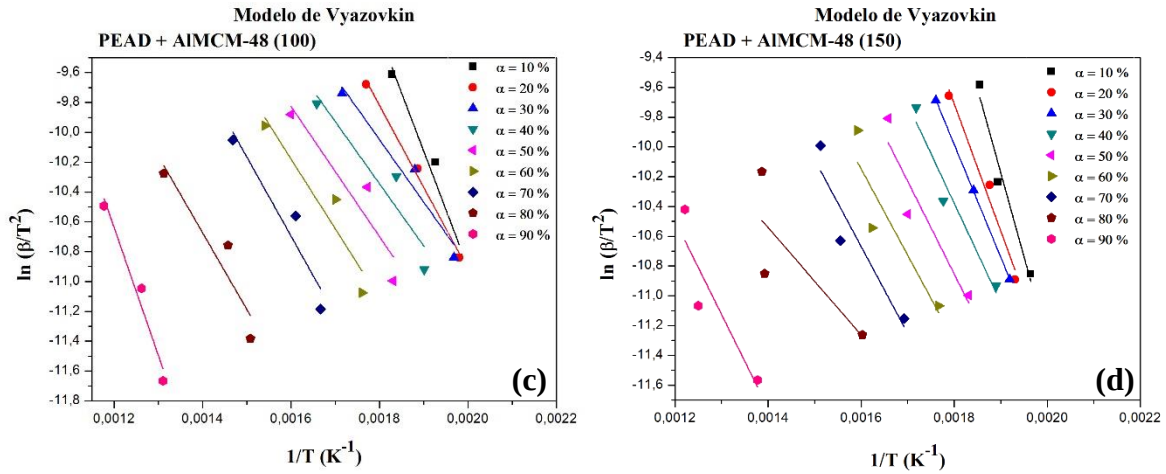


Figura 5.7.4 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$, para cada conversão (α), das amostras de PEAD sobre diferentes catalisadores AIMCM-48 (Si/Al = 100 e 150) (c) e (d), respectivamente, de acordo com o método de Vyazovkin.

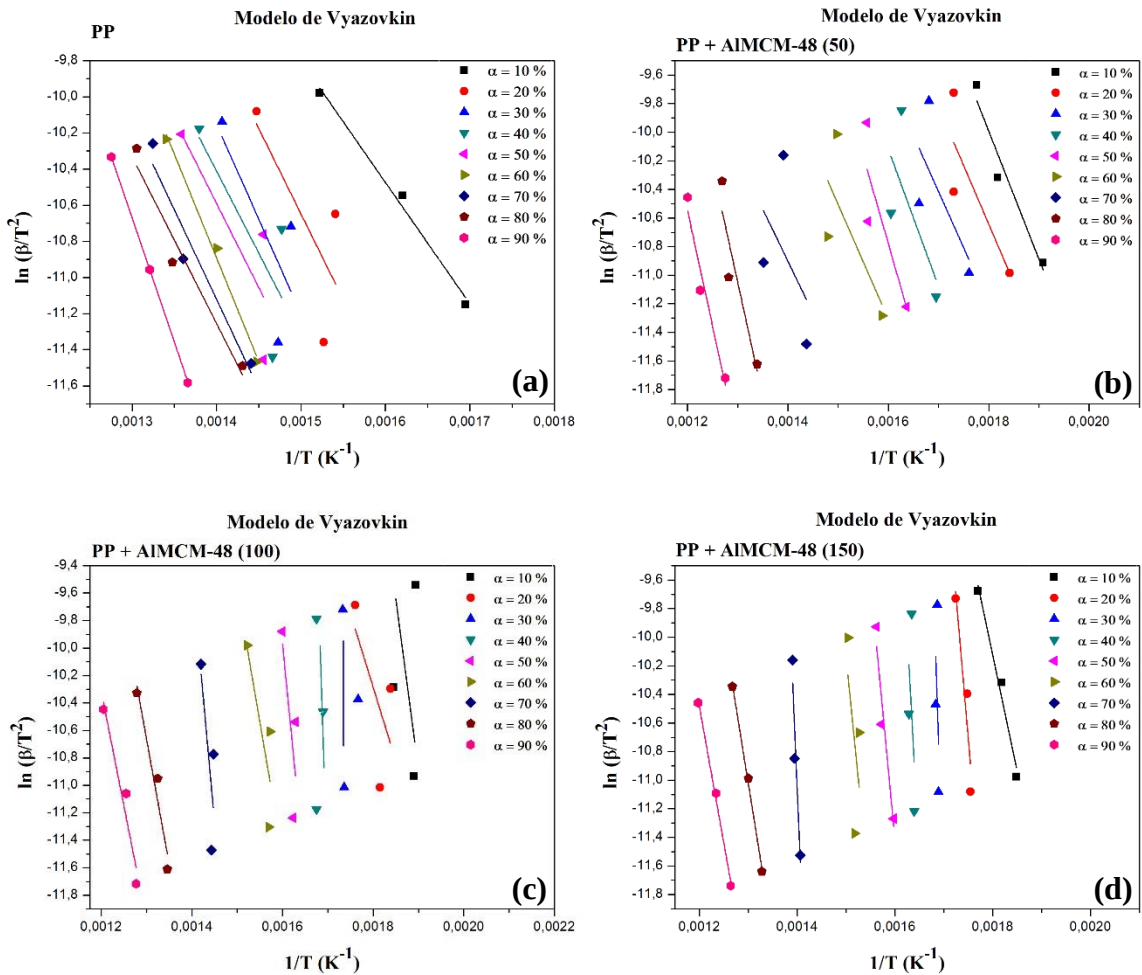


Figura 5.7.5 – Gráficos do $\ln \beta/T^2$ versus $1/T$, para cada conversão (α), das amostras de PP puro (a) e PP sobre diferentes catalisadores AIMCM-48 (Si/Al = 50, 100, 150) (b), (c), (d), respectivamente, de acordo com o método de Vyazovkin.

Os valores das E_a do PEAD e do PP puros, sem a presença do catalisador, obtidos usando o método de FWO estão listados na Tabela 5.7.1, juntamente com os valores das E_a usando o método de Vyazovkin.

Tabela 5.7.1 – Valores de energias de ativação da pirólise térmica, calculados pelos métodos de FWO e Vyazovkin.

Amostras	α (%)	$E_{a(\text{FWO})}^\diamond$	$E_{a(\text{Vyazovkin})}^\clubsuit$	ε^*
PEAD	10	151,021	64,259	1,350
	20	148,303	62,841	1,360
	30	147,984	59,947	1,469
	40	148,676	62,792	1,368
	50	148,426	62,595	1,371
	60	152,557	64,400	1,369
	70	152,376	64,242	1,372
	80	147,573	61,973	1,381
	90	157,691	66,507	1,371
		150,512 [♣]	63,284 [♣]	1,379 [♣]
PP	10	133,661	75,489	0,771
	20	184,583	77,341	1,387
	30	209,564	95,463	1,195
	40	178,098	82,390	1,162
	50	182,327	76,800	1,374
	60	222,151	114,550	0,939
	70	193,586	55,851	2,466
	80	181,485	78,707	1,306
	90	264,665	87,235	2,034
		194,458 [♣]	82,647 [♣]	1,404 [♣]

♦ Energia de ativação dada em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valores calculados pelo método de FWO.

♣ Energia de ativação dada em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valores calculados pelo método de Vyazovkin.

* Erro relativo, valores calculados pela equação: Erro Relativo = $\varepsilon = |E_{a(\text{FWO})} - E_{a(\text{Vyazovkin})}| / E_{a(\text{Vyazovkin})}$.

♣ Média das energias de ativação das amostras estudadas.

Comparando os referidos valores de E_a , da Tabela 5.7.1, observou-se que o erro relativo (ε) nas respectivas energias, tal como induzidos pela aproximação da integral de

temperatura utilizada para derivar a equação em que o método de FWO é baseado, pode ser considerado pequeno, sendo menor do que o nível convencionalmente aceito de 10 % na E_a , segundo a literatura (VYAZOVKIN, WIGHT, 1999). Assim, no que diz respeito à pirólise de polímeros pós-consumo, significa que o método de FWO pode ser convenientemente utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos, tanto para o PEAD quanto para o PP, apesar de que o método de Vyazovkin ser mais preciso sobre a realização de cálculos dos parâmetros cinéticos sobre os dados de análise térmica, de acordo com o Comitê de Cinética da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) (VYAZOVKIN *et al*, 2011).

A Figura 5.7.6 apresenta graficamente os resultados apresentados na Tabela 5.7.1, sobre a E_a versus a α , onde, é facilmente observado que o comportamento cinético tanto para o método de FWO quanto para o método de Vyazovkin, na análise cinética do PEAD, é evidentemente mais linear do que o PP, nas E_a em baixo e alto grau de α , seguido por valores de E_a quase constante. Isto reflete a natureza do PEAD que apresentou características físico-químicas mais susceptíveis ao ataque térmico, ou seja, necessitou de uma menor energia para promover sua degradação em comparação com o PP, fato este que corrobora com os resultados da pirólise térmica apresentados nas curvas TG das Figuras 5.5.1 e 5.5.2, nas diferentes taxas de aquecimento. Além disso, o método de Vyazovkin evidenciou uma diferença média de $E_a = 87,220 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o PEAD e $E_a = 111,811 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o PP, quando comparado com o método de FWO. Mesmo assim, é importante ressaltar que, ambos os métodos foram eficazes na determinação dos valores das energias de ativação aparente em função do grau de conversão nas reações de pirólise dos polímeros pós-consumo.

Da Figura 5.7.7 a 5.7.10 mostram a dependência da E_a versus a α , tal como calculados por ambos os métodos de isoconversão, em uma gama de temperatura de interesse para o processo de pirólise catalítica. Observou-se uma redução bem considerável nas energias de ativação em baixo e alto grau de conversão, nas amostras de PEAD sobre as diferentes razões Si/Al (50, 100, 150) dos catalisadores, mais especificamente nas $\alpha = 30$ e $\alpha = 80$, seguido por um comportamento quase constante, sem a presença de múltiplos picos, na respectiva faixa de conversão de $40 \leq \alpha \leq 60$ e, subsequente a $\alpha = 80$, por um aumento rápido das energias de ativação, variando entre $70 \leq \alpha \leq 90$. A justificativa destes resultados pode estar associada à potencial atividade catalítica do AlMCM-48, em todas as razões Si/Al, dando ênfase ao catalisador com razão Si/Al = 100 em quase toda a extensão da conversão, exceto na $\alpha = 80$ onde o catalisador com razão Si/Al = 50 se destacou. Provavelmente, este comportamento se justifica pela quantidade de pseudoboehemita impregnada no âmbito da sílica, pois, os

catalisadores apresentaram boas características estruturais e texturais, conforme resultados apresentados na Tabela 5.3.1.

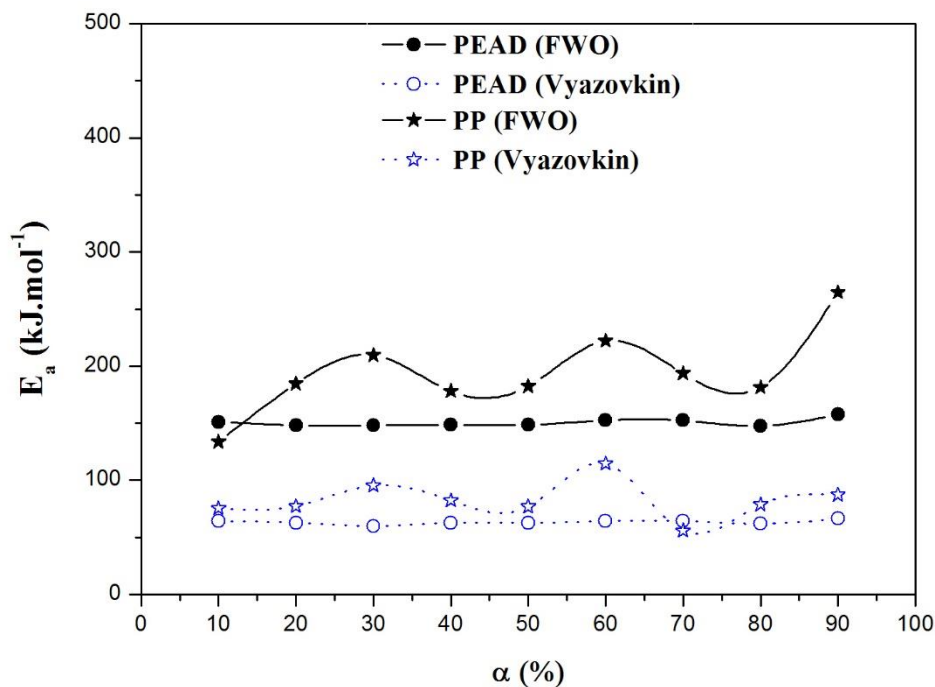


Figura 5.7.6 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD e PP, sem catalisador, de acordo com os métodos cinéticos de FWO e Vyazovkin.

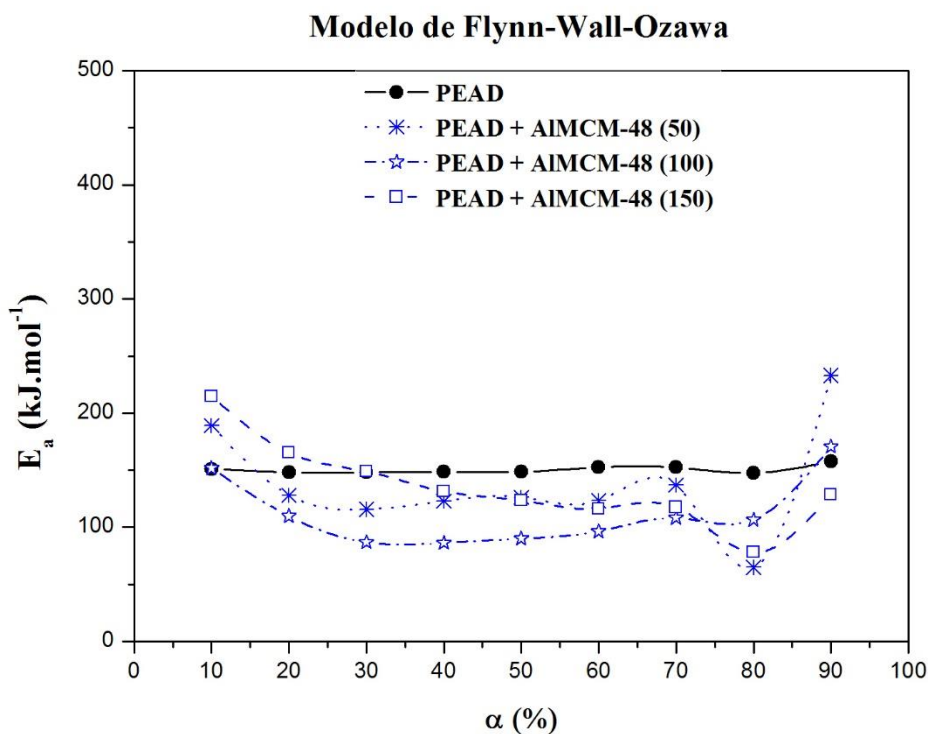


Figura 5.7.7 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD puro e PEAD sobre diferentes catalisadores AIMCM-48 ($\text{Si}/\text{Al} = 50, 100, 150$), de acordo com o método cinético de FWO.

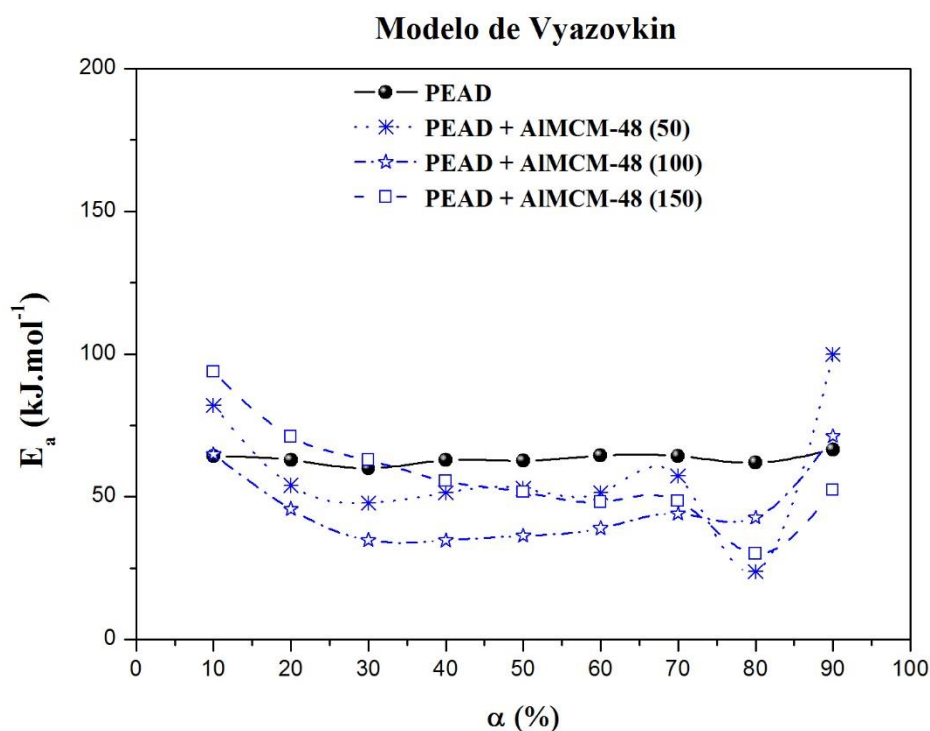


Figura 5.7.8 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PEAD puro e PEAD sobre diferentes catalisadores AlMCM-48 ($\text{Si/Al} = 50, 100, 150$), de acordo com o método cinético de Vyazovkin.

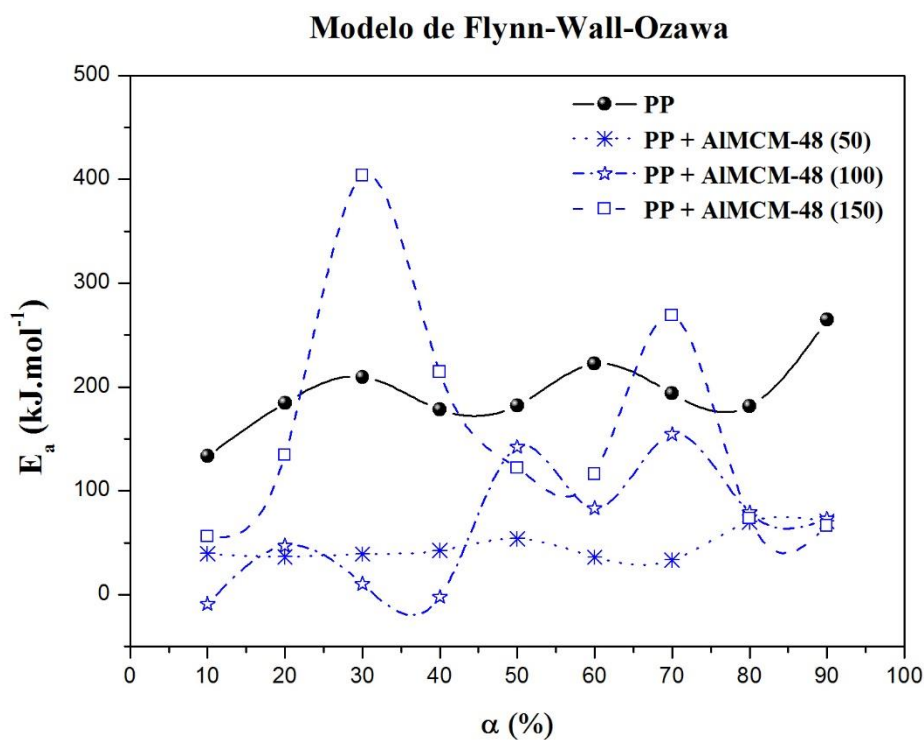


Figura 5.7.9 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PP puro e PP sobre diferentes catalisadores AlMCM-48 ($\text{Si/Al} = 50, 100, 150$), de acordo com o método cinético de FWO.

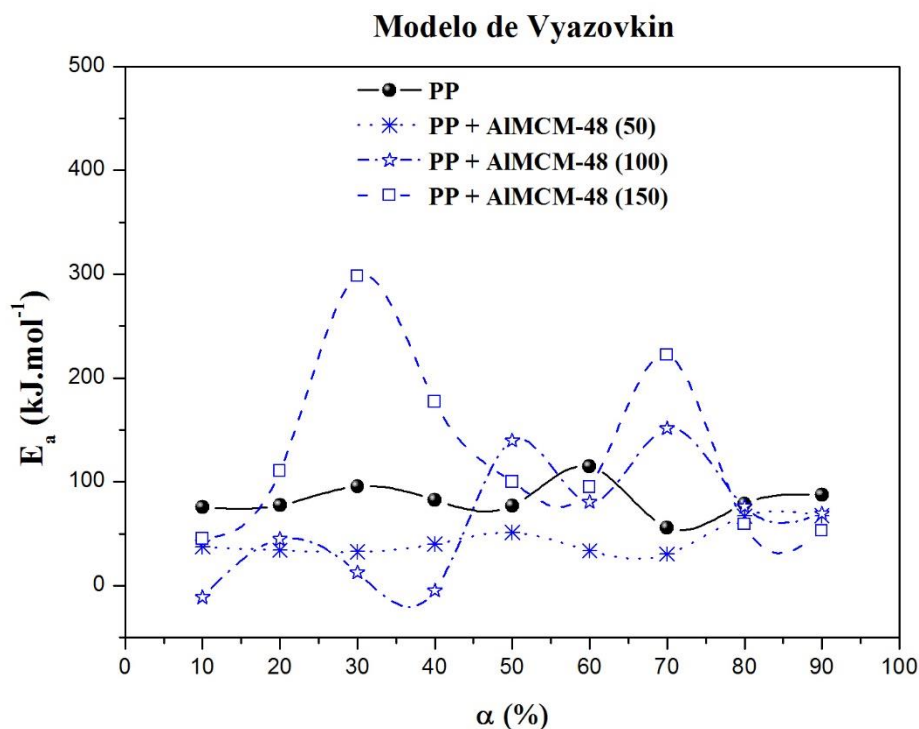


Figura 5.7.10 – Comportamento cinético sobre a E_a versus α das amostras de PP puro e PP sobre diferentes catalisadores AIMCM-48 (Si/Al = 50, 100, 150), de acordo com o método cinético de Vyazovkin.

Nas Figuras 5.7.9 e 5.7.10, os métodos revelaram a complexidade do processo, ou seja, o comportamento cinético das curvas refletiu, de certa forma, as três etapas principais de perdas de massa nos termogramas das curvas TG, em uma faixa de temperatura que variou de 200-450 °C, mostrados nas Figuras 5.6.4, 5.6.5 e 5.6.6. Uma comparação entre os dois métodos, com base nos valores da conversão, revelou que a primeira alteração, observada nas Figuras 5.7.9 e 5.7.10, nas $\alpha = 10-30$, corresponde, aproximadamente, aos máximos das T_m do primeiro pico das curvas DTG nas Figuras 5.6.4, 5.6.5 e 5.6.6, bem como a segunda mudança na faixa de conversão que vai da $\alpha = 30-60$, correspondendo aos máximos das T_m do segundo pico e, por último, em alta conversão que vai da $\alpha = 60-90$, correspondendo ao máximo do terceiro pico das curvas DTG. Consistentemente, quanto menor for o valor da E_a , maior a perda de massa, ao comparar os valores apresentados nas Tabelas 5.6.1 e 5.6.2.

Portanto, em busca da literatura específica que trata da cinética de decomposição de polímeros sobre catalisadores mesoporosos ácidos, em particular, os métodos cinéticos de isoconversão abordados neste trabalho, analisou-se que os valores das energias de ativação variam muito de uma publicação para outra. Provavelmente esta discrepância é causada principalmente pela diferença na propriedade da amostra (como, por exemplo, a pureza) e a metodologia de avaliação dos parâmetros cinéticos.

6 CONCLUSÕES

Com base no procedimento de síntese proposto neste trabalho, nas diversas técnicas de caracterização dos catalisadores AlMCM-48 e na investigação da aplicação destes catalisadores na reciclagem química de embalagens de polímeros pós-consumo, constituídas por PEAD e PP, visando à valorização desses resíduos, pode-se concluir que:

- (a) Através da síntese hidrotérmica, foram sintetizadas com sucesso as peneiras moleculares mesoporosas do tipo AlMCM-48, modificadas pela incorporação de alumínio, em diferentes razões Si/Al (50, 100 e 150).
- (b) Os métodos de caracterização dos catalisadores AlMCM-48 evidenciaram materiais com estrutura cúbica definida e organizada, visto que foram obtidos por DRX os picos principais de difração, que correspondem aos planos (211), (220), (420), (332) característicos deste tipo de material. A análise térmica (TG/DTG) mostrou que houve três etapas de perdas de massa e cada catalisador (Si/Al = 50, 100, 150) apresentou um perfil termogravimétrico equivalente e termicamente estável. Verificaram-se elevadas áreas superficiais, acima de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, comprovadas pela equação de BET. Além disso, as curvas de adsorção-dessorção das amostras de AlMCM-48 corresponderam a uma isoterma de adsorção do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, de acordo com a IUPAC. As imagens por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a morfologia de partículas esféricas e aglomeradas.
- (c) Os polímeros pós-consumo (PEAD e PP) foram submetidos à pirólise térmica. Entre a faixa de temperatura que vai da temperatura inicial até a temperatura final, a degradação do PEAD e do PP foi completa, com uma perda de massa de 100 %. De um ponto de vista prático, esta análise evidenciou a faixa da temperatura à qual o polímero se degradou por completo. No entanto, a reação de pirólise térmica para o PP se mostrou complexa, pois, houve quatro eventos de perdas de massa nas taxas de aquecimento de 5 e $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.
- (d) O estudo termogravimétrico de decomposição térmica e catalítica dos polímeros em estudo mostrou que a adição do AlMCM-48, com diferentes razões Si/Al (50, 100, 150),

produziu uma redução notável de aproximadamente 100 °C, para o PEAD, e de aproximadamente 150-200 °C, para o PP, na temperatura da taxa de decomposição máxima (T_m), nos picos mais acentuados das curvas DTG, nas diferentes taxas de aquecimento (β) nas quais as amostras polímero/catalisador foram submetidas, ou seja, observou-se nas curvas DTG que as reações iniciaram em temperaturas bem abaixo nos processos catalíticos do que nos processos não catalíticos. Isto indicou a potencial atividade catalítica do catalisador. Além disso, observou-se que os perfis termogravimétricos pareceram ser equivalentes, embora, existiram fases distintas, caracterizadas basicamente de três eventos de perda de massa nos termogramas das curvas TG, relacionadas com os picos de quedas observados nas curvas DTG.

- (e) Foram obtidas curvas de conversão do PEAD e do PP na presença dos catalisadores AlMCM-48, através do processo de pirólise térmica e catalítica. Ainda, foi possível observar e comparar as condições operacionais para se obter uma determinada conversão em função da temperatura, nas três taxas de aquecimento. Na pirólise catalítica do PEAD o catalisador que apresentou mais eficiência foi aquele com Si/Al = 50, com um rendimento de 77,31 %, e quanto ao PP o catalisador mais eficiente foi o da razão Si/Al = 100, que apresentou um rendimento de 75,84 %. Além disso, não houve degradação de 100 % na pirólise catalítica devido as limitações no transporte de transferência de massa devido ao tamanho dos poros do catalisador.
- (f) Avaliou-se o desempenho da decomposição do PEAD e do PP com o uso dos métodos cinéticos de isoconversão propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin para prever a atividade catalítica dos diferentes catalisadores AlMCM-48 (Si/Al = 50, 100, 150) e constatou-se, na análise cinética, que ambos os métodos foram eficazes na determinação dos valores das energias de ativação aparente em função do grau de conversão nas reações de pirólise dos polímeros pós-consumo. Além disso, o método de Vyazovkin evidenciou uma diferença média de $E_a = 87,220 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o PEAD e $E_a = 111,811 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o PP, quando comparado com o método de FWO. Ainda, é interessante citar que as E_a determinadas por ambos os métodos, mostraram o mesmo comportamento sobre a dependência da conversão e que a $E_{a(\text{PEAD})} < E_{a(\text{PP})}$.
- (g) A pirólise catalítica do PEAD e do PP sobre um catalisador mesoporoso ácido tipo AlMCM-48 foi um processo bastante atrativo, com relação a diminuição dos resíduos

plásticos pós-consumo no combate à poluição ambiental, pois a atividade catalítica foi evidenciada com sucesso, levando potencialmente a um processo mais econômico, em termos de gastos de energia. Além disso, acredita-se que a acidez aliada aos canais mesoporosos que não se interseccionam do AlMCM-48 parecem ser os responsáveis pela atividade no processo de degradação do PEAD e do PP.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A aplicação do AlMCM-48 está ganhando atenção considerável devido às suas propriedades únicas, incluindo alta área superficial específica, grande volume de poros, estabilidade térmica e possibilidade de modificação da sua superfície. Esta última característica parece ser mais interessante para aplicações catalíticas por causa da infinidade de possibilidades para modificá-la, ou seja, as modificações podem ser usadas para ajustar a funcionalidade de superfície para incorporar espécies químicas ou para alterar as propriedades texturais (TAGUCHI, SCHÜTH, 2005). Devido a este fato, as perspectivas futuras do AlMCM-48 quanto a aplicação em reações de pirólise para obter produtos com alto valor agregado, estão apresentadas abaixo:

- (a) Otimizar o processo de síntese hidrotérmica variando as fontes de alumínio, empregando-se, por exemplo, sulfato de alumínio, isopropóxido de alumínio e butóxido de alumínio ou incorporando outras espécies químicas, como, por exemplo, o espinélio MgAl_2O_4 . Além disso, alguns autores reportam que a estabilidade térmica e mecânica do aluminosilicato MCM-48 pode ser notavelmente aumentada por tratamento pós-síntese dos materiais sintetizados em água (XIA, MOKAYA, 2004; HUANG et al., 2008 a) e que esta também é a maneira mais eficaz de aumentar a atividade catalítica (VENKATACHALAM et al., 2012). Assim, faz-se necessário que tal catalisador, para uma melhor eficácia do processo de pirólise catalítica de polímeros pós-consumo, apresente propriedades ácidas acentuadas. Para que isso seja possível, é importante obter a forma protônica do AlMCM-48 através do procedimento de troca iônica.
- (b) Caracterizar os catalisadores por espectroscopia na região do infravermelho, fluorescência de raios-X com energia dispersiva e microscopia eletrônica de transmissão para determinar com mais refinamento as propriedades texturais e a natureza das espécies químicas presentes na peneira molecular do AlMCM-48.
- (c) Aumentar o número de amostras estudadas, variando os tipos de polímeros pós-consumo, como o politereftalato de etileno (PET) e o policloreto de vinila (PVC), já que há uma tendência no consumo e o consequente aumento após o uso destes materiais.

- (d) Estudar quantitativamente a degradação térmica e catalítica, através da pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massa, das espécies químicas produzidas.

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.
- AGUADO, R.; ELORDI, G.; ARRIZABALAGA, A.; ARTETXE, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Principal component analysis for kinetic scheme proposal in the thermal pyrolysis of waste HDPE plastics. *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 357–364, 2014.
- 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, n° 10, p. 2625–2643, 2009.
- ANDRADE, J.; FRUTUOSO, A. G.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; BEZERRA, E. M. Estudo da decomposição térmica de propelente sólido composto de baixa emissão de fumaça. *Quim. Nova*, v. 31, n° 2, p. 301–305, 2008.
- ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. *Thermochimica Acta*, v. 363, p. 175–180, 2000.
- ARKHANGEL'SKII, I.V.; DUNAEV, A.V.; MAKARENKO, I.V.; TIKHONOV, N. A.; BELYAEV, S. S.; TARASOV, A.V. Non-Isothermal kinetic methods. Workbook and Laboratory Manual. *Edition Open Access*, 2013.
- ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Kinetic modelling of the cracking of HDPE pyrolysis volatiles on A HZSm-5 zeolite based catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 116, p. 635–644, 2014.
- ATKINS, P; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5 ed., cap. 5, 6, 19, Porto Alegre: *Bookman*, 2012.
- BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- BAI, F.; GUO, W.; LÜ, X.; LIU, Y.; GUO, M.; LI, Q.; SUN, Y. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data. *Fuel*, v. 146, p. 111–118, 2015.
- BARBOSA, G. S. O desafio do desenvolvimento sustentável. 4° ed. *Revista Visões*, v. 1, n°4, p. 1–11, 2008.
- BECK, J. S.; VARTULI, 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 thermal templates. *Journal Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834–10843, 1992.

BRACHI, P.; MICCIO, F.; MICCIO, M.; RUOPPOLO, G. Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 130, p. 147–154, 2015.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, n° 7, p. 1723–1732, 1940.

CAFIERO, L.; CASTOLDI, E.; TUFFI, R.; CIPRIOTI, S. V.; Identification and characterization of plastics from small appliances and kinetic analysis of their thermally activated pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 109, p. 307-318, 2014.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2° ed em. e ampli., São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CHEN, D.; YIN, L.; WANG, H.; HE, P. Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, In Press, Corrected Proof, 2015.

CHEN, F.; HUANG, L.; YANG, X.; WANG, Z. Synthesis of Al-substituted MCM-41 and MCM-48 solid acids with mixed cationic–anionic surfactants as templates. *Materials Letters*, v. 109, p. 299–301, 2013.

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

CORDANI, U. G.; MARCOVITCH, J.; SALATI, E. Avaliação das ações brasileiras após a Rio-92. *Estudos Avançados*, v. 11, n° 29, p. 399-408, 1997.

CORNIERI, M. G.; FRACALANZA, A. P. Desafios do lixo em nossa sociedade. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n° 16, p. 57-64, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n° 1, p. 1-13, 2003.

DE PAOLI, M-A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

DOYLE, C. D. Series approximations to the equation of thermogravimetric data. *Nature*, v. 207, p. 290-291, 1965.

FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. Lixo: desafios e compromissos. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. Edição especial – 2001. Pesquisado em 20/01/2015, disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/lixo.pdf>.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C.; The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, v. 189, p. 2– 27, 2012.

FEI, Z.; AI, S.; ZHOU, Z.; CHEN, X.; TANG, J.; CUI, M.; QIAO, X. Enhanced activity of MCM-48 based tin catalyst for synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol by adjusting the

mesochannel environment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, Issue 6, p. 4146–4151, 2014.

GANDHI. As teorias do desenvolvimento: do evolucionismo à globalização – *Sociologia do Desenvolvimento*. [s.l.]: p. 148-163, 1997.

GONZÁLEZ, Y. S.; COSTA, C.; MÁRQUEZ, M. C.; RAMOS, P. Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 101–112, 2011.

HASANI, S.; SHAMANIAN, M.; SHAFYEL, A.; BEHJATI, P.; SZPUNAR, J. A. Non-isothermal kinetic analysis on the phase transformations of Fe–Co–V alloy. *Thermochimica Acta*, v. 596, p. 89–97, 2014.

HE, Z.; LI, G.; CHEN, J.; HUANG, Y.; AN, T.; ZHANG, C. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops. *Environment International*, v. 77, p. 85–94, 2015.

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

HUANG, L.; HUANG, Q.; XIAO, H.; EIC, M. Al-MCM-48 as a potential hydrotreating catalyst support: I – Synthesis and adsorption study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 404–410, 2008 a.

HUANG, L.; HUANG, Q.; XIAO, H.; EIC, M. Al-MCM-48 as a potential hydrotreating catalyst support: II – Diffusion property study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, p. 121–128, 2008 b.

IBRAHIM, G. D.; PEIXOTO, J. A. A.; XAVIER, L. S.; SOUZA, D. P. Análise de ciclo de vida de sacos plásticos produzidos por reciclagem: estudo de caso em Seropédica, RJ. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. A energia que move a produção: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p. 1-11, 09 a 11 de outubro de 2007.

JAN, M. R.; SHAH, J.; GULAB, H. Catalytic conversion of waste high-density polyethylene into useful hydrocarbons. *Fuel*, v. 105, p. 595–602, 2013.

KAMINSKY, W.; NUÑEZ-ZORRIQUETA, I-J. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 79, Issues 1–2, p. 368–374, 2007.

KARNAUKHOV, A. P.; FENELONOV, V. B.; GAVRILOV, V. Y. Study of the effect of surface chemistry and adsorbent texture on adsorption isotherms by comparative method. *Pure & Appl. Chem.*, v. 61, n. 11, p. 1913-1920, 1989.

KIBOMBO, H. S.; BALASANTHIRAN, V.; WU, C-M.; PENG, R.; KOODALI, R. T. Exploration of room temperature synthesis of palladium containing cubic MCM-48 mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 198, p. 1–8, 2014.

KIM, S.; IDA, J.; GULIANTES, V. V.; LIN, J. Y. S. Adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p.628, 2008.

KUMAR, S.; PANDA, A. K.; SINGH, R. K. A review on tertiary recycling of highdensity polyethylene to fuel. *Resour. Conserv. Recycl.*, v. 55, p. 893-910, 2011.

LAYRARGUES, P. P. Do ecodesenvolvimento ao desenvolvimento sustentável: evolução de um conceito? *Proposta*, v. 25, nº 71, p. 5-10, 1997.

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. 113–122, 2005.

MARCILLA, A.; GÓMEZ, A.; REYES-LABARTA, J. A.; GINER, A. Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 233–240, 2003.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; PERERA-MERCADO, Y. A.; GARCÍA-CERDA, L. A.; MERCADO-SILVA, J. A.; CASTRUITA, G. Influence of the reaction conditions on the thermal stability of mesoporous MCM-48 silica obtained at room temperature. *Ceramics International*, v. 40, p. 4155-4161, 2014.

MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R. S.; STUCKY, G. D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZY, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, v. 261, nº 5126, p. 1299-1303, 1993.

MUCELIN, C. A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. *Sociedade & Natureza*, Uberlândia, v. 20, nº 1, p. 111-124, 2008.

MUHAMMAD, C.; ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. In Press, Accepted Manuscript, 2015.

OBEID, F.; ZEAITER, J.; AL-MUHTASEB, ALA'A H.; BOUHADIR, K. Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 85, p. 1–6, 2014.

ÖZKAN, K.; ERGIN, S.; IŞIK, S.; IŞIKLI, I. A new classification scheme of plastic wastes based upon recycling labels. *Waste Management*, v. 35, p. 29–35, 2015.

PACHECO-FILHO, J. G. A.; GRACILIANO, E. C.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 507-512, 2005.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; S. JÚNIOR, H; CASARIN, S. A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. *Polímeros*, v. 21, nº 2, p. 90-97, 2011.

ROTH, W. J.; SEWELL, N. J. U. S. Patent 6, 096, 288, 2000.

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

RUSSO, P. A.; CARROTT, M. M. L. R.; CARROTT, P. J. M.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, F. R.; ROCHA, J. Structure and catalytic activity of Al-MCM-48 materials synthesised at room temperature: Influence of the aluminium source and calcination conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, p. 293–302, 2008.

SACHS, I. Pensando sobre o desenvolvimento na era do Meio Ambiente – *Ideias Sustentáveis* [s.l.]: p. 47-89, 1997.

SAHA, B.; GHOSHAL, A. K. Model-free kinetics analysis of decomposition of polypropylene over Al-MCM-41. *Thermochimica Acta*, v. 460, p. 77–84, 2007.

SAMUELSSON, L. N.; MORIANA, R.; BABLER, M. U.; EK, M.; ENGVALL, K. Model-free rate expression for thermal decomposition processes: The case of microcrystalline cellulose pyrolysis. *Fuel*, v. 143, p. 438–447, 2015.

SCHMAL, M.; CARDOSO, D. Catalysis Update from Brazil. *Cattech*, v. 7, n° 1, p. 6-9; 2003.

SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 201–206, 1999.

SCHWARZINGERA, C.; HINTERSTEINER, I.; SCHWARZINGERA, B.; BUCHBERGER, W.; MOSER, B. Analytical pyrolysis in the determination of the aging of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. In Press, Accepted Manuscript, 2015.

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.; 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.

SHIONO, A.; HOSAKA, A.; WATANABE, C.; TERAMAE, N.; NEMOTO, N.; OHTANI, H. Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer. *Polymer Testing*, v. 42, p. 54-61, 2015.

SHITSUKA, R.; ROSSETI JR., H.; SHITSUKA, D. M.; SHITSUKA, C. D. W. M.; SHITSUKA, R. I. C. M. Educação ambiental e a conscientização da sociedade no tratamento do lixo. Centro Científico Conhecer – *Enciclopédia Biosfera*, Goiânia, v. 5, n° 8, p. 1-9, 2009.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. *Quim. Nova*, v. 31, nº 6, p. 1543-1552, 2008.

SONAK, S.; JAIN, U.; SAHU, A. K.; KUMAR, S.; KRISHNAMURTHY, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study of formation of lithium titanate by solid state route. *Journal of Nuclear Materials*, v. 457, p. 88–93, 2015.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, v. 28, nº 1, p. 65-72, 2005.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 77, p. 1–45, 2005.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, v. 24, nº 6, p. 808-818, 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.

VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa – uma revisão das técnicas e aplicações. *Quim. Nova*, v. 37, nº 4, p. 709-715, 2014.

VEIGA, J. E. 1948 – Desenvolvimento Sustentável: o desafio do século XXI. Rio de Janeiro: *Garamond*, p. 17-82, 2005.

VENKATACHALAM, K.; VISUVAMITHIRAN, P.; SUNDARAVEL, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Catalytic Performance of Al-MCM-48 Molecular Sieves for Isopropylation of Phenol with Isopropyl Acetate. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, nº 3, p. 478-486, 2012.

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

VYAZOVKIN, S.; CHRISSAFIS, K.; DI LORENZO, M. L.; KOGA, N.; PIJOLAT, M.; RODUIT, B.; SBIRRAZZUOLI, N.; SUÑOL, J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, v. 590, p. 1–23, 2014.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340-341, p. 53-68, 1999.

WOHLGEMUTH, M.; YUFA, N.; HOFFMAN, J.; THOMAS, E. L. Triply Periodic Bicontinuous Cubic Microdomain Morphologies by Symmetries. *Macromolecules*, v. 34, p. 6083-6089, 2001.

XIA, Y.; MOKAYA, R. Aluminosilicate MCM-48 materials with enhanced stability via simple post-synthesis treatment in water. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 1–10, 2004.

YATES, T. J. V.; THOMAS, J. M.; FERNANDEZ, J. J.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; MIDGLEY, P. A. Three-dimensional real-space crystallography of MCM-48 mesoporous silica revealed by scanning transmission electron tomography. *Chem. Phys. Lett.*, v.418, p. 540-543, 2006.

YEU-CHERNG, L.; KUO, K.K. Thermal decomposition study of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) solid fuel. *Thermochimica Acta*, v. 275, n° 2, 10, p. 181-191, 1996.

YIN, L. J.; CHEN, D. Z.; WANG, H.; MA, X. B.; ZHOU, G. M. Simulation of an innovative reactor for waste plastics pyrolysis. *Chem. Eng. J.*, v. 237, p. 229-235, 2014.

ZHAO, W.; QIN, M.; WANG, L.; CHU, J.; QU, J.; LI, S.; LI, Q.; QI, T. Synthesis of submicron spherical Fe–MCM-48 with actual gyroid like structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 384, Issue 1, p. 81–86, 2012.

ZHANG, B.; ZHONG, Z.; DING, K.; SONG, Z. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic co-pyrolysis of biomass and high density polyethylene: Analytical Py–GC/MS study. *Fuel*, v. 139, p. 622–628, 2015.

ZHOU, H.; LONGO, Y.; MENG, A.; LI, Q.; ZHANG, Y. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis. *Waste Management*. In Press, Corrected Proof, 2015.