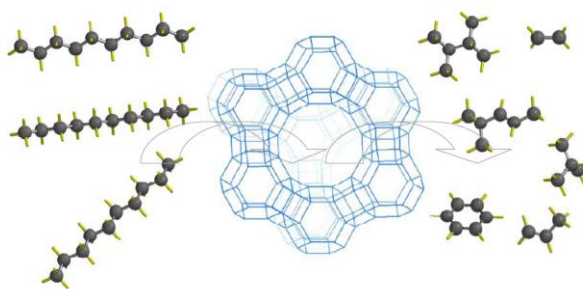




Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química



Aplicação de Zeólitos e Outros Catalisadores Ácidos Para a Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Plásticos Recicláveis



Ana Cristina dos Reis Mota Pardal

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadores: Professor Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos (IST/UTL)

Co-Orientadora: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca (FCT/UNL)

Composição do Júri:

Presidente de Mesa: Professora Doutora Isabel Fonseca (FCT/UNL)

Orientador: Professor Doutor Francisco Lemos (IST/UTL)

Arguente: Doutora Inês Matos (FCT/UNL)

Monte de Caparica, Julho de 2011

**Aplicação de Zeólitos e Outros Catalisadores Ácidos
Para a Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de
Plásticos Recicláveis**

Ana Cristina dos Reis Mota Pardal

Monte de Caparica, Julho de 2011

Aplicação de Zeólitos e Outros Catalisadores Ácidos Para a Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Plásticos Recicláveis

Indicação de *Copyright*

Ana Cristina dos Reis Mota Pardal

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou em forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

O meu primeiro e maior agradecimento irá, sem dúvida, para o Professor Doutor Francisco Lemos e para a Professora Doutora Amélia Lemos, orientadores desta tese. Tenho muito a agradecer-lhes a oportunidade que me deram para realizar o meu trabalho, aceitando-me como sua aluna de mestrado, mostrando sempre muita simpatia, disponibilidade, interesse e todas as condições necessárias para desenvolver a minha tese.

Além disso, tenho ainda de referir todos os conhecimentos científicos que me transmitiram durante a realização da minha tese, tendo sido muito enriquecedor. Agradeço-lhes muito por tudo!

Um especial agradecimento para a Professora Doutora Isabel Fonseca pela sua enorme simpatia, dedicação e ajuda sempre demonstrada.

Não posso deixar de agradecer à Anabela Coelho principalmente pela amizade e pela enorme paciência durante a execução do meu trabalho laboratorial. Agradeço muito toda a sua ajuda, disponibilidade e preocupação demonstrada na minha tese, e ainda todos os esclarecimentos prestados.

Gostaria de agradecer ao Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa pela oportunidade que me deu em poder trabalhar nesta instituição, na qual gostei muito de estar inserida durante este período.

Tenho de referir os meus colegas e amigos, pelo apoio que me deram, em particular a Raquel Romana e a Joana Vieira que acompanharam, desde do início, todo o meu trabalho, especialmente a Joana, que partilhando comigo o mesmo tema de tese, sempre me ajudou muito no trabalho laboratorial e em tudo o que foi necessário, proporcionando um ótimo ambiente de trabalho. Refiro ainda, com muito carinho, todas as minhas colegas que me acompanharam e me ajudaram muito ao longo do curso.

Agradeço especialmente à minha família, em particular à minha mãe a quem dedico esta tese, pois sempre me apoiou especialmente nos momentos mais difíceis da minha vida académica, dando-me sempre força, coragem e motivação para não desistir, mas sim para seguir sempre em frente.

A todos um MUITO OBRIGADA!

Resumo

Este trabalho consistiu essencialmente no estudo da degradação térmica e catalítica de alcanos lineares de cadeia longa, sendo estes, n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀, como modelos para a compreensão da degradação do polietileno de alta densidade (PEAD), bem como do próprio polietileno de alta densidade, usando simultaneamente a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), em atmosfera inerte.

Primeiramente procedeu-se à degradação térmica e catalítica dos alcanos lineares, sendo os catalisadores usados o zeólito HZSM-5 e três modificações deste realizado por permuta iónica com nitrato de sódio. Considerando os vários zeólitos testados, verificou-se que o HZSM-5 foi o catalisador que se mostrou mais activo na redução da temperatura de degradação para cada um dos compostos estudados. O zeólito NaHZSM-5_12 foi o que apresentou uma actividade catalítica menos significativa, pois com este zeólito obtiveram-se sempre temperaturas de degradação muito semelhantes às temperaturas obtidas na degradação térmica. Isto mostra que este zeólito mostrou-se pouco eficaz na redução das temperaturas de degradação dos alcanos.

Para o PEAD fez-se apenas a degradação catalítica deste usando dois carvões, um carvão mesoporoso e um carvão activado NORIT GAC 1240. Verificou-se que ambos os carvões não foram muito eficientes na redução da temperatura de degradação deste polímero em estudo, pois as temperaturas obtidas foram bastante semelhantes à temperatura de degradação térmica.

O uso simultâneo de TGA e DSC permitiu a aplicação de um modelo matemático capaz de descrever as reacções de pirólise para todos os ensaios efectuados. Estimaram-se assim vários parâmetros cinéticos pelo ajuste deste modelo aos dados experimentais. Para os ensaios dos alcanos lineares com os zeólitos, os parâmetros cinéticos revelaram uma redução da energia de activação com o aumento da acidez dos zeólitos. No caso do PEAD, a utilização de ambos os carvões também fez diminuir a energia de activação, no entanto, verifica-se uma diminuição mais acentuada aquando a utilização do zeólito HZSM-5.

Os produtos obtidos nas reacções de pirólise foram analisados por cromatografia gasosa para todos os ensaios. Foi possível verificar que a presença de catalisadores influencia a distribuição dos produtos resultantes da degradação dos compostos em estudo. No entanto, para todos os ensaios estudados obteve-se predominantemente hidrocarbonetos compreendidos no intervalo de C₁ a C₁₀, principalmente parafinas e olefinas e uma quantidade muito reduzida de hidrocarbonetos aromáticos.

Palavras-Chave: Degradação Térmica e Catalítica; Termogravimetria (TG); Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC); Zeólitos; Carvões; Modelo Cinético

Abstract

This work consisted essentially in the study of thermal and catalytic degradation of long-chain linear alkanes, which are, n-C30 n-C40 and n-C50, as models for the understanding of the degradation of high density polyethylene (HDPE), as well itself, using both thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), in an inert atmosphere.

Firstly, the catalytic and thermal degradation of linear alkanes was proceeded; with the zeolite catalysts used HZSM-5 and three modifications of this zeolite by ion exchange with sodium nitrate. Considering the various zeolites tested, it was found that the HZSM-5 was the most active catalyst in reducing the degradation temperature for each of the studied compounds. NaHZSM-5_12 zeolite showed the least significant catalytic activity, because with this zeolite similar catalytic degradation temperatures with the previous thermal degradation were obtained. This shows that the zeolite was not very effective in reducing the alkanes degradation temperature.

For HDPE catalytic degradation, two coals were used, a mesoporous carbon and an activated carbon NORIT GAC 1240. It was found that both coals were not very effective in reducing the degradation temperature of the polymer, because the temperatures obtained were very similar to thermal degradation.

The simultaneous use of TGA and DSC allowed the application of a mathematical model able to describe the pyrolysis for all tests. Many kinetic parameters were estimated by fitting this model into the experimental data. For linear alkanes tests in zeolites, kinetic parameters showed a reduction of activation energy with increasing acidity of zeolites. In HDPE case, the use of both coal also decreased the activation energy. However, a greater reduction can be shown when using zeolite HZSM-5.

The products obtained in pyrolysis were analyzed by gas chromatography for all tests. It was verified that the presence of catalysts influences the distribution of products resulting from the degradation of the under study compounds. However, all the studied tests had predominantly hydrocarbons within the range of C₁ to C₁₀, mainly paraffins and olefins and a very small amount of aromatic hydrocarbons.

Keywords: Catalytic and Thermal Degradation; Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Zeolites, Coal, Kinetic Model

Índice Geral

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vii
Índice Geral	ix
Índice de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xvii
1. Motivação e Objectivos	1
2. Fundamento Teórico	3
2.1. Polímeros	3
2.1.1. Classificação de Polímeros	3
2.1.2. Polietileno	5
2.2. Importância dos Plásticos Para a Sociedade Actual	8
2.3. Aplicações dos Principais Plásticos	9
2.4. Produção e Consumo Mundial de Plásticos	11
2.5. Impacto Ambiental dos Plásticos	13
2.6. Processos de Tratamento de Resíduos Plásticos	15
2.7. Despolimerização de Polímeros	17
2.7.1. Pirólise do Polietileno	17
2.8. Catálise	24
2.8.1. Catalisadores	24
2.8.2. Zeólitos	28
2.8.3. Carvões Activados	34
3. Materiais e Métodos	37
3.1. Compostos Estudados	37
3.2. Catalisadores	38
3.2.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores	38
3.2.2. Especificações dos Catalisadores	40
3.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)	42
3.3.1. Preparação das Amostras	42
3.3.2. Perfil de Temperaturas	42
3.3.3. Equipamento	43
3.4. Análise dos Produtos por Cromatografia Gasosa	45
3.4.1. Recolha do Gás	45
3.4.2. Perfil de Temperaturas	47
3.4.3. Equipamento	47

4.	Resultados e Discussão	49
4.1.	Degradação Térmica e Catalítica de Alcanos de Cadeia Longa (n-C ₃₀ , n-C ₄₀ e n-C ₅₀)	50
4.1.1.	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/DSC)	50
4.1.2.	Modelo Cinético	58
4.1.3.	Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa.....	70
4.2.	Degradação Térmica e Catalítica de Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	76
4.2.1.	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC) .	76
4.2.2.	Modelo Cinético.....	78
4.2.3.	Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa	81
5.	Conclusões.....	85
6.	Perspectivas Futuras.....	89
	Bibliografia.....	91
	Anexos	95

Índice de Figuras

Figura 2.1 – a) Estrutura amorfa de um polímero; b) Estrutura cristalina de um polímero.....	4
Figura 2.2 – Representação esquemática do polietileno de alta densidade (PEAD).....	6
Figura 2.3 – Representação esquemática do polietileno de baixa densidade (PEBD).....	7
Figura 2.4 – Distribuição dos principais tipos de plásticos (2006).....	9
Figura 2.5 – Maiores aplicações dos plásticos (2006).....	9
Figura 2.6 – Produção mundial de plásticos entre 1950 e 2006.....	11
Figura 2.7 – Consumo de plásticos por região.....	11
Figura 2.8 – Produção mundial de plásticos, em 2006.....	12
Figura 2.9 – Consumo de plásticos por país, na Europa, em 2006 (ton/ano).....	12
Figura 2.10 – Gestão de resíduos plásticos nos EUA.....	13
Figura 2.11 – Despolimerização aleatória do polietileno.....	17
Figura 2.12 – Mecanismo radicalar da despolimerização do polietileno.....	18
Figura 2.13 – a) Esquema da unidade básica do zeólito; b) Unidades básicas na estrutura do zeólito.....	29
Figura 2.14 – Unidades Secundárias de Construção.....	30
Figura 2.15 – Estrutura tridimensional do zeólito ZSM-5.....	33
Figura 2.16 – Canais do zeólito ZSM-5.....	34
Figura 2.17 – Representação esquemática da estrutura de carvões activados.....	35
Figura 2.18 – Representação esquemática dos poros de carvão activado.....	36
Figura 3.1 – Distribuição de forças ácidas na série de catalisadores HZSM-5.....	39
Figura 3.2 – Morfologia do zeólito HZSM-5 obtida por SEM; a) com uma ampliação de 2500X; b) com uma ampliação de 5000X.....	39
Figura 3.3 – Morfologia do zeólito NaHZSM-5_12 obtido por SEM; a) com uma ampliação de 2500X; b) com uma ampliação de 5000X.....	40
Figura 3.4 – Instalação de TGA/DSC.....	43
Figura 3.5 – Cadinhos de alumina.....	43
Figura 3.6 – Cadinhos suspensos no “braço” da termobalança.....	43
Figura 3.7 – Montagem do sistema de recolha dos produtos gasosos.....	45

Figura 3.8 – Recolha do gás e balão com os produtos gasosos recolhidos.....	46
Figura 3.9 – Injeção de uma amostra de gases recolhidos.....	46
Figura 3.10 – Instalação de cromatografia gasosa.....	47
Figura 4.1 – Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₃₀	50
Figura 4.2 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₃₀	51
Figura 4.3 – Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₄₀	53
Figura 4.4 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₄₀	53
Figura 4.5 – Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₅₀	55
Figura 4.6 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C ₅₀	55
Figura 4.7 – Temperatura de degradação obtida em função do número de centros ácidos totais para cada um dos compostos em estudo.....	58
Figura 4.8 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₃₀ + HZSM-5.....	61
Figura 4.9 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C ₃₀	62
Figura 4.10 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₄₀ + HZSM-5.....	63
Figura 4.11 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₄₀ + NaHZSM-5_0,51.....	64
Figura 4.12 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₄₀ + NaHZSM-5_11.....	64
Figura 4.13 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₄₀ + NaHZSM-5_12.....	65
Figura 4.14 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C ₄₀	65
Figura 4.15 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₅₀ + HZSM-5.....	67
Figura 4.16 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51.....	67
Figura 4.17 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11.....	68

Figura 4.18 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12.....	68
Figura 4.19 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C ₅₀	69
Figura 4.20 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C ₃₀	70
Figura 4.21 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C ₄₀	72
Figura 4.22 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C ₅₀	74
Figura 4.23 – Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do polímero PEAD.....	76
Figura 4.24 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do polímero PEAD.....	77
Figura 4.25 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o PEAD + carvão mesoporoso.....	79
Figura 4.26 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240.....	79
Figura 4.27 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o PEAD.....	81
Figura B1.1 – Perfil de decomposição térmica do composto n-C ₃₀ obtido directamente por TGA/DSC.....	97
Figura B2.1 – Perfil de degradação catalítica do composto n-C ₃₀ com o zeólito HZSM-5 obtido directamente por TGA/DSC.....	97
Figura C1.1 – Exemplo de um cromatograma obtido para a degradação térmica do composto n-C ₃₀	98
Figura C1.2 – Exemplo de um cromatograma obtido para a degradação catalítica com HZSM-5 do composto n-C ₃₀	99

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades e aplicações dos principais tipos de plásticos.....	10
Tabela 3.1 – Especificações dos compostos n-triacontano, n-tetracontano e n-pentacontano..	37
Tabela 3.2 – Características dos zeólitos usados neste trabalho.....	40
Tabela 3.3 – Características do carvão activado NORIT GAC 1240.....	41
Tabela 3.4 – Características do carvão mesoporoso.....	41
Tabela 4.1 – Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C ₃₀ obtidas a partir dos resultados de TGA/DSC.....	52
Tabela 4.2 – Percentagem de coque formada nos poros do catalisador para o ensaio com o composto n-C ₃₀	52
Tabela 4.3 – Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C ₄₀ obtidas a partir dos resultados de TGA/DSC.....	54
Tabela 4.4 – Percentagem de coque formada nos poros dos catalisadores para os ensaios com o composto n-C ₄₀	54
Tabela 4.5 – Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C ₅₀ obtidas a partir dos resultados TGA/DSC.....	56
Tabela 4.6 – Percentagem de coque formada nos poros dos catalisadores para os ensaios com o composto n-C ₅₀	56
Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C ₃₀ na degradação térmica e catalítica.....	62
Tabela 4.8 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C ₄₀ na degradação térmica e catalítica.....	66
Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C ₅₀ na degradação térmica e catalítica.....	69
Tabela 4.10 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C ₃₀	71
Tabela 4.11 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C ₄₀	73
Tabela 4.12 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C ₅₀	75
Tabela 4.13 – Temperaturas de degradação térmica e catalítica do PEAD obtidas a partir dos resultados TGA/DSC.....	78
Tabela 4.14 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEAD na degradação térmica e catalítica.....	80

Tabela 4.15 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o PEAD.....	82
Tabela A1.1 - Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para os compostos n-C ₃₀ , n-C ₄₀ e n-C ₅₀	95
Tabela A2.1 – Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para o PEAD.....	96
Tabela C2.1 – Identificação dos picos do cromatograma obtido na degradação térmica do composto n-C ₃₀	100
Tabela C3.1 – Distribuição molar dos produtos obtidos na degradação térmica do composto n-C ₃₀	101

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Al – Átomo de Alumínio

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

AlO₄⁻ - Tetraedro de Alumínio

Al(OH)₃ – Hidróxido de Alumínio

B.E.T. – Braunaur, Emmet e Taller

C_p – Capacidade Térmica/Calorífica

CS₂ – Bissulfito de Carbono

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

E_a – Energia de Activação

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

FID – *Flame Ionization Detector*

GC – *Gas Chromatography*

HNO₃ – Ácido Nítrico

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

H₂S – Ácido Sulfídrico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

k(T) – Constante Cinética Dependente da Temperatura

k_{ref} – Constante Cinética na Temperatura de Referência

KCl – Cloreto de Potássio

M_n – Massa Molecular Média em Número

M_w – Massa Molecular Média em Peso

m – Massa

MFI – *Melt Flow Index*

N – Número de Ligações C-C por Unidade de Massa de um Polímero/Composto

n – Número de Átomos de Carbono de uma Molécula

N₂ – Azoto

NaNO₃ – Nitrato de Sódio

NAFTA – *North American Free Trade Agreement*

n-C₃₀ – n-Triacontano

n-C₄₀ – n-Tetracontano

n-C₅₀ – n-Pentacontano

O²⁻ - Ião Óxido

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PET – Polietileno Tereftalato

PEUAPM – Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinilo

R – Constante Universal dos Gases Perfeitos ($R = 0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Si – Átomo de Silício

Si⁴⁺ - Ião Silício

SiO₄ – Tetraedro de Silício

SO₂ – Dióxido de Enxofre

SBU – *Secondary Building Units*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

t – Tempo

T – Temperatura

T_{ref} – Temperatura de Referência

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

TPD – *Temperature Programmed Desorption*

USC – Unidades Secundárias de Construção

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5

α – Número Médio de Ligações C-C Quebradas Para a Fase Aquosa, por Unidade de Material, num Dado Momento

ΔH_{C-C} – Entalpia Média Correspondente à Quebra das Ligações C-C

ΔH_{vap} – Entalpia de Vaporização

1. Motivação e Objectivos

A utilização de polímeros tem crescido muito nos últimos anos devido à grande variedade de aplicações que apresentam na vida quotidiana. Como consequência, os plásticos após terem cumprido a função para a qual foram produzidos, transformam-se em resíduos. A eliminação destes resíduos plásticos tornou-se um grave problema, uma vez que normalmente são depositados em aterros ou incinerados, causando sérios problemas ambientais.

Uma outra preocupação da sociedade actual é a escassez de combustível, por isso, torna-se necessário preservar as reservas mundiais de petróleo visto que são limitadas.

Desta forma, o desenvolvimento de métodos de reciclagem termoquímica, nomeadamente a pirólise, torna-se uma alternativa bastante necessária e eficaz.

Assim, este trabalho tem como principal objectivo o estudo da pirólise de alcanos de cadeia longa, nomeadamente $n\text{-C}_{30}$, $n\text{-C}_{40}$ e $n\text{-C}_{50}$, bem como polietileno de alta densidade, como sendo uma alternativa interessante não só para a indústria petroquímica, mas também para a gestão de resíduos plásticos.

Outra possibilidade seria o uso do processo de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis sintéticos. Este processo recorre habitualmente a matérias-primas como o carvão, o gás natural ou a biomassa tendo a produzir hidrocarbonetos alifáticos lineares relativamente grandes que apresentam uma qualidade reduzida para a produção de combustíveis líquidos. No entanto, os alcanos lineares produzidos podem continuar a serem processados numa unidade de craqueamento catalítico, onde serão produzidos produtos finais com melhor qualidade.

Também será estudada a influência do zeólito HZSM-5 e de três modificações deste através de troca iónica com soluções de nitrato de sódio, bem como carvões activados na degradação catalítica dos compostos de cadeia longa e do polietileno de alta densidade, respectivamente.

A possibilidade da degradação térmica e catalítica destes compostos ser usada de forma viável para a produção de hidrocarbonetos, que poderão ser posteriormente utilizados como combustíveis, também constitui um objectivo deste trabalho.

Será ainda aplicado um modelo cinético para descrever detalhadamente a evolução das reacções de *cracking* com base nos dados obtidos por TGA e DSC.

2. Fundamento Teórico

2.1. Polímeros

O termo **polímero** é originário do grego, que significa *poli*: muitos e *meros*: partes e foi introduzido pela primeira vez em 1833 pelo químico sueco Jöns Jakob Berzelius [1].

Os polímeros são moléculas muito grandes, ou seja, macromoléculas constituídas pela repetição de unidades químicas pequenas e simples, denominadas por monómeros, unidos entre si por ligações covalentes [2].

Assim, um polímero pode ser expresso da seguinte forma:



Onde, RU é a unidade repetitiva, ou seja, o monómero e n é o número de monómeros presentes no polímero.

A reacção que promove a união dos monómeros para formar um polímero é chamada de **reacção de polimerização** [3].

Os polímeros possuem um nome que se relaciona directamente com a sua fórmula química. De acordo com a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*, os polímeros são designados pelo prefixo “poli” seguido do nome da unidade repetitiva colocada entre parêntesis. Por exemplo, a partir do etileno obtém-se o poli(etileno), embora os parêntesis sejam omitidos [4].

No entanto, como muitos polímeros foram desenvolvidos antes da sistematização da nomenclatura das substâncias, possuem nomes comuns que se utilizam frequentemente [1].

De forma a uniformizar e simplificar a designação de polímeros e materiais poliméricos é frequente abreviar o nome do material recorrendo a siglas [3].

2.1.1. Classificação de Polímeros

As macromoléculas apresentam uma grande diversidade de estruturas, por isso, os polímeros podem ser classificados de acordo com vários métodos.

Primeiramente, os polímeros são classificados com base na sua origem em **naturais**, **semi-sintéticos** e **sintéticos**.

Os polímeros que podem ser extraídos directamente da Natureza são designados por **polímeros naturais**. São exemplos de polímeros naturais o látex extraído da *hévea brasiliensis* e a celulose extraída da madeira e do algodão.

Os **polímeros semi-sintéticos** são obtidos por reacções químicas a partir de polímeros naturais. A caseína, o etanoato de celulose e o nitrato de celulose são exemplos de polímeros semi-sintéticos.

Os **polímeros sintéticos** são todos aqueles produzidos por acção do Homem através de processos de transformação, como reacções químicas. Como exemplos tem-se o polietileno, o polipropileno, o poliestireno entre muitos outros polímeros [5].

No entanto, uma classificação mais usual tem em conta o comportamento térmico dos materiais poliméricos.

De acordo com este critério, os polímeros dividem-se em **elastómeros**, **termoplásticos** e **termoendurecíveis** [3].

Os **elastómeros**, que podem ter origem natural ou sintética, possuem um elevado grau de elasticidade, isto é, quando submetidos a uma tensão, mesmo que pequena, deformam-se significativamente. Esta deformação é reversível, dentro de certos limites, voltando o material às suas dimensões originais quando removida a tensão. Estes polímeros possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si, o que lhes confere uma grande flexibilidade. A coesão molecular é garantida por reticulação, cujo número condiciona a rigidez do material [6]. As borrachas são a principal classe dos elastómeros, sendo estas muito usadas na produção de pneus [3].

Os restantes polímeros sintéticos podem-se classificar em termoplásticos ou termoendurecíveis, consoante a sua capacidade de serem fundidos e solidificados repetidamente com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais.

Os **termoplásticos** suportam vários ciclos térmicos, ou seja, fusão e subsequente solidificação sem perda significativa das suas propriedades. Devido a esta propriedade, estes materiais são reciclados com maior facilidade.

Os termoplásticos podem ser classificados em **cristalinos** ou **amorfos**.

Os termoplásticos com uma estrutura cristalina apresentam a sua estrutura molecular bem ordenada enquanto que os termoplásticos com uma estrutura amorfa possuem inexistência de qualquer ordem estrutural, pois as cadeias não se dispõem linearmente, possuindo uma estrutura aleatória.

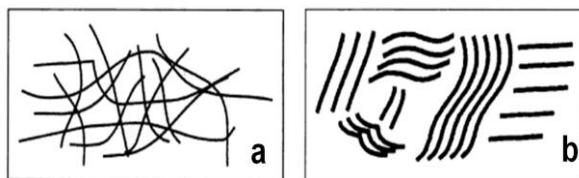


Figura 2.1 a) Estrutura amorfa de um polímero; **b)** Estrutura cristalina de um polímero [7]

Os polímeros amorfos são inerentemente transparentes e possuem uma rigidez e fragilidade semelhante às do vidro [6,8]. Os termoplásticos são materiais que apresentam um crescente consumo devido à variedade de produtos e aplicações, sendo os mais consumidos, o

polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC), o poliestireno (PS) e o polietileno tereftalato (PET) [3].

Os polímeros **termoendurecíveis** assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, quando sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a serem submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. Estes materiais são formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes [7]. Como exemplos pode-se citar as resinas epóxi, resinas de poliuretano, silicones e poliamidas [3].

É de notar que é conveniente distinguir o conceito de plástico e de polímero, que tantas vezes se usa indiscriminadamente.

Plásticos são materiais poliméricos, no entanto, nem todos os polímeros são plásticos.

Assim sendo na prática, o **plástico** contém, para além da matriz macromolecular que se designa por polímero, impurezas podendo estas serem ocasionais ou provenientes do processo de polimerização e contém também aditivos.

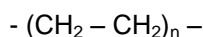
Os **aditivos** são substâncias que se incorporam intencionalmente nos polímeros, de forma a conferir-lhes propriedades específicas, quer durante a transformação, quer enquanto produtos acabados. Esta incorporação torna-se necessária, dado que os polímeros muito raramente podem ser utilizados isoladamente de outras substâncias para produzir artigos de consumo, devido às características limitativas que apresentam por si só. Pode-se salientar a instabilidade aos agentes atmosféricos, baixa resistência mecânica e alta inflamabilidade [3,9].

O termo "**resina**" é usualmente utilizado para descrever material polimérico virgem sem qualquer adição de substâncias [3].

2.1.2. Polietileno

O **polietileno** (PE) é um polímero parcialmente cristalino, flexível e inerte cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina [10].

Este polímero pode ser produzido por diferentes reacções de polimerização de moléculas de eteno dando assim origem a uma estrutura molecular simples:



O polietileno foi produzido comercialmente, pela primeira vez, em 1939 tendo como aplicação o isolamento eléctrico.

Dependendo das condições da reacção de polimerização, produzem-se diferentes tipos de polietilenos, apresentando estruturas, comportamentos e aplicações distintas [11].

Assim sendo, tem-se:

- **Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**

O PEAD é produzido a temperaturas e pressões relativamente baixas, 60 a 200°C e 1 a 100 atm, respectivamente. Apresenta poucas ramificações, isto é, existe uma grande regularidade das cadeias do polímero fazendo com este apresente um elevado grau de cristalinidade, aproximadamente entre 80 a 95%.

Este polímero possui uma temperatura de fusão de 132°C, massa molecular elevada e densidade entre 0,95 a 0,97 g/cm³ [3].

Assim, o PEAD é rígido, resistente à tracção, apresenta uma moderada resistência ao impacto e é fácil de produzir e moldar [12]. Dadas as suas propriedades, o PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, por exemplo, para a produção de barris de petróleo, depósitos de gasolina de automóveis, tubos para transporte de água e gás de cidade, brinquedos, bem como para outros produtos sujeitos a baixas temperaturas [3,9].



Figura 2.2 - Representação esquemática do polietileno de alta densidade (PEAD) [12]

- **Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM)**

O PEUAPM tem um peso molecular cerca de dez vezes superior ao das resinas de polietileno de alta densidade. Este polímero possui excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência ao desgaste por abrasão, resistência ao impacto e baixo coeficiente de fricção, proporcionando ao polímero uma vida útil longa.

Estas propriedades especiais permitem que o PEUAPM seja usado em várias aplicações de alto desempenho como, por exemplo, implantes e ossos artificiais [3].

- **Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)**

Este tipo de polietileno é sintetizado a temperaturas e pressões elevadas, 250°C e 1200 a 1500 atm, respectivamente. Este polímero apresenta-se com um elevado grau de ramificação impedindo que as moléculas se agrupem tão ordenadamente como no caso do PEAD e assim o grau de cristalinidade é menor, aproximadamente 50%. Como consequência, o PEBD apresenta uma rigidez de cerca de dez vezes mais reduzida. O grau de polimerização é semelhante ao do polietileno de alta densidade. O PEBD tem uma temperatura de fusão entre 110 e 115°C e densidade entre 0,91 e 0,94 g/cm³. Sob a forma de filme de pequena espessura, tem elevada transparência. Este facto, aliado ao custo reduzido e ao fácil processamento tornam este polímero bastante eficiente para a produção de sacos de plástico, sendo esta a maior aplicação deste polímero. Devido às suas propriedades eléctricas, como isolador, o PEBD também é amplamente utilizado no revestimento e isolamento de cabos eléctricos [3,13].

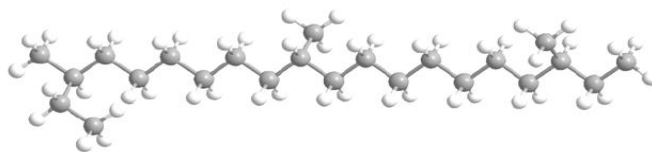


Figura 2.3 - Representação esquemática do polietileno de baixa densidade (PEBD) [12]

- **Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)**

O PELBD é um novo tipo de polietileno que foi introduzido em 1977 [7]. Este polímero é sintetizado a pressões baixas por co-polimerização do etileno e α -olefinas, principalmente 1-buteno e 1-hexeno. O papel dos co-monomeros α -olefinas é controlar o número e o comprimento das cadeias. Portanto, verifica-se que este polímero é obtido por um método mais controlado.

O PELBD apresenta uma estrutura linear com teores variados de ramificações de comprimento constante [3]. Este material possui uma densidade entre 0,910 e 0,925 g/cm³ [11]. No que diz respeito às propriedades do PELBD, este apresenta propriedades intermédias entre o PEBD e o PEAD.

As aplicações deste polímero são, em geral, semelhantes às do PEBD [3].

2.2. Importância dos Plásticos Para a Sociedade Actual

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, entre outros, hoje são substituídos por diversos tipos de plástico, que devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de manuseamento, menor custo de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma eficaz os requisitos pretendidos [14].

Assim, a utilização de plásticos, quer em novas aplicações quer como substituto de materiais tradicionais (metais, madeira, vidro), têm tido um aumento significativo nos últimos anos.

Actualmente as sociedades desenvolvidas já não são capazes de subsistir sem a utilização dos plásticos, sendo inúmeras as situações em que se verifica a utilização destes materiais.

Actualmente, existem mais de mil tipos de plásticos diferentes que se utilizam para os mais variados fins, como por exemplo na produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil, para a construção de materiais de construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria de transportes, da qual se destaca a indústria automóvel, na indústria farmacêutica, para a produção de embalagens ou outras aplicações [15].

Uma nova e importante área de aplicação dos plásticos tem sido na medicina, para a fabricação de órgãos artificiais, implantes ortopédicos e para a produção de dispositivos para a libertação controlada de fármacos [3].

2.3. Aplicações dos Principais Plásticos

No continente europeu os plásticos mais consumidos são o **polietileno de alta e baixa densidade** (PEAD/PEBD), o **polipropileno** (PP), o **policloreto de vinilo** (PVC), o **poliestireno** (PS) e o **polietileno tereftalato** (PET), figura 2.4.

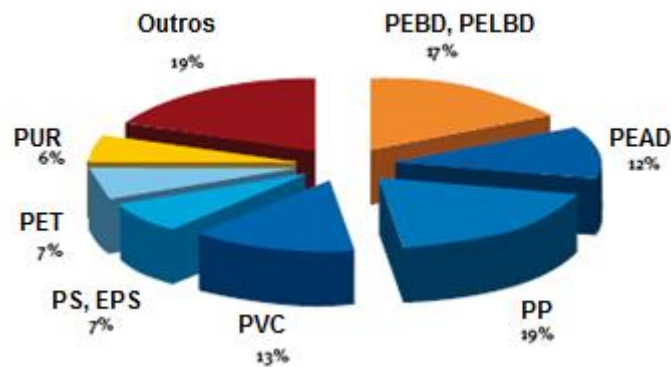


Figura 2.4 - Distribuição dos principais tipos de plásticos (2006) [16]

Estes cinco termoplásticos são responsáveis por 80% do consumo total de plásticos na Europa Ocidental, excedendo o seu consumo 28 milhões de toneladas por ano.

Estima-se que cerca de 40% dos plásticos produzidos sejam usados para a produção de embalagens, no entanto, estes plásticos apresentam diversas aplicações [16], como se pode verificar pela análise da figura 2.5.

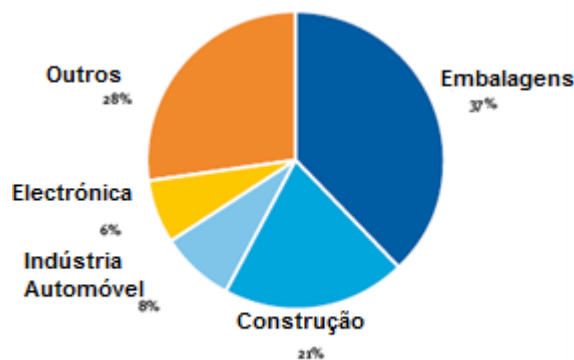








Figura 2.5 – Maiores aplicações dos plásticos (2006) [16]

Com base na análise da figura 2.5 verifica-se que a maior aplicação dos plásticos é, sem dúvida, na produção de embalagens. No entanto estes também são muito usados na área da construção, 21%, bem como na indústria automóvel e na electrónica, com 8% e 6%, respectivamente, entre muitas outras aplicações [16].

A tabela 2.1 apresenta algumas propriedades importantes e aplicações dos plásticos mais consumidos, bem como o código referente a cada um destes materiais.

Tabela 2.1 - Propriedades e aplicações dos principais tipos de plásticos [6,17,18]

Polímero	Código	Propriedades	Aplicações
Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	 HDPE	<ul style="list-style-type: none"> - Rígido; - Resistente a produtos químicos e à humidade; - Permeável a gases; - Fácil de produzir e de moldar; - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Barris de petróleo; - Depósitos de gasolina de automóveis; - Tubos de transporte de água e gás de cidade; - Embalagens
Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	 LDPE	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil de transformar; - Impermeável à humidade; - Flexível; - Fácil de selar; - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Sacos de plástico; - Embalagens; - Filmes para embalagens; - Garrafas para apertar; - Revestimento e isolamento de cabos eléctricos - Brinquedos; - Utensílios domésticos
Polipropileno (PP)	 PP	<ul style="list-style-type: none"> - Resistente a produtos químicos e ao calor; - Permeável à humidade; - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagens; - Componentes automóveis, como pára-choques; - Electrodomésticos; - Brinquedos; - Recipientes; - Material de laboratório; - Material hospitalar, como seringas de injeção descartáveis
Policloreto de Vinilo (PVC)	 PVC	<ul style="list-style-type: none"> - Rígido; - Alta resistência à chama; - Resistente a produtos químicos; - Transparente; - Versátil; - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagens rígidas e transparentes de alimentos e bebidas; - Revestimento e isolamento de fios e cabos eléctricos; - Perfis para janelas; - Embalagens para aplicações médicas
Poliestireno (PS)	 PS	<ul style="list-style-type: none"> - Rígido; - Semelhante ao vidro; - Alta resistência química; - Baixa resistência a solventes orgânicos; - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalagens de alimentos; - Recipientes descartáveis como pratos, talheres e copos; - Capas de CDs; - Brinquedos
Polietileno Tereftalato (PET)	 PET	<ul style="list-style-type: none"> - Resistência mecânica, térmica e química; - Possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco) 	<ul style="list-style-type: none"> - Fitas magnéticas para gravação; - Fitas e placas para radiologia e fotografia; - Fibras têxteis; - Embalagens; - Garrafas para bebidas

2.4. Produção e Consumo Mundial de Plásticos

Desde de 1950, a produção e o consumo de plásticos têm aumentado cerca de 10% cada ano. Nesse mesmo ano registou-se uma produção mundial total de 1,5 milhões de toneladas e esta cresceu para 245 milhões de toneladas em 2006, como se pode verificar na figura 2.6.

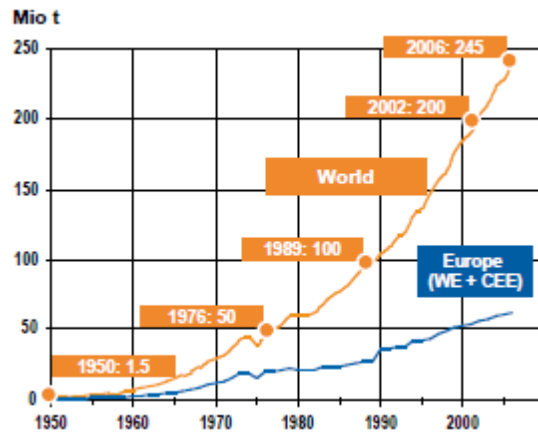


Figura 2.6 - Produção mundial de plástico entre 1950 e 2006 [16]

Com base neste gráfico é visível a importância que os plásticos foram adquirindo, tornando-se um material em ascensão, desde meados do século XX [19].

Na figura 2.7 pode-se analisar o consumo de materiais plásticos por regiões, em três períodos distintos, verificando-se a existência de um aumento significativo em todas essas regiões ao longo dos anos, no entanto observa-se um crescimento bastante mais acentuado na Ásia (excluindo o Japão), devendo-se ao elevado desenvolvimento desta região.

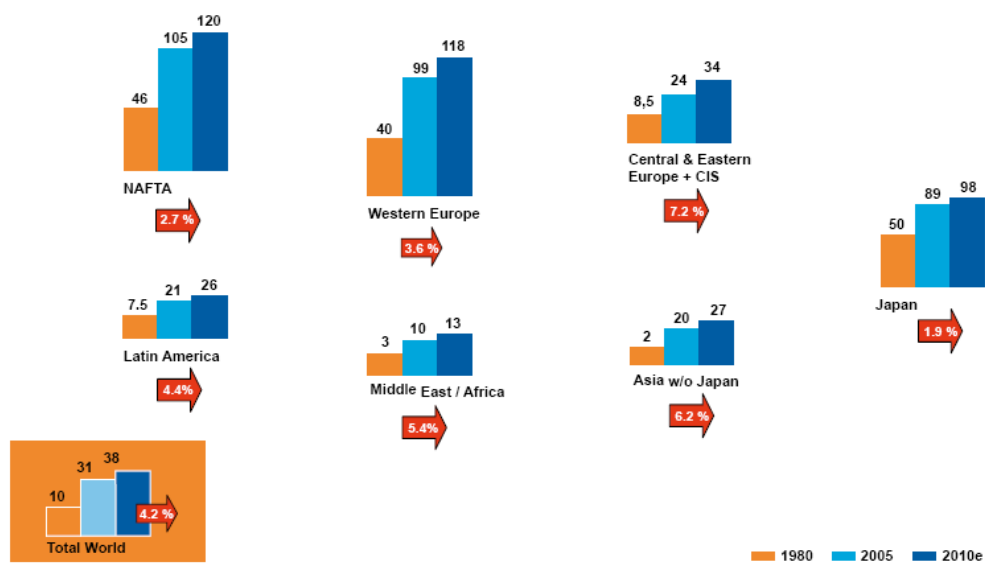


Figura 2.7 - Consumo de plásticos por região [16]

Os países pertencentes à União Europeia juntamente com a Noruega e Suíça possuem 25% da produção mundial de plásticos, ou seja, cerca de 60 milhões de toneladas por ano, seguindo-se a NAFTA com 23,5%.

Na Europa, a Alemanha é o país que apresenta uma maior produção de plásticos, correspondendo esta a 8% da produção mundial.

Estes dados referidos estão patentes na figura 2.8.

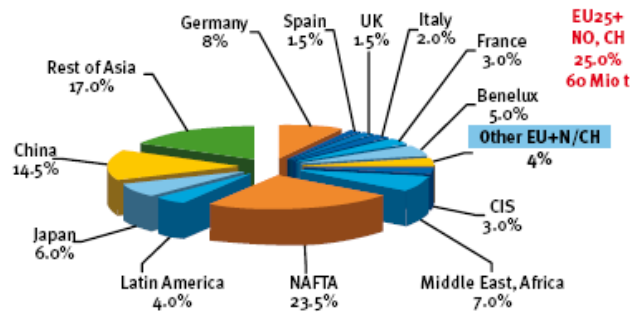


Figura 2.8 – Produção mundial de plásticos, em 2006 [16]

A figura 2.9 mostra o consumo de plásticos por país europeu, em toneladas, no ano de 2006.

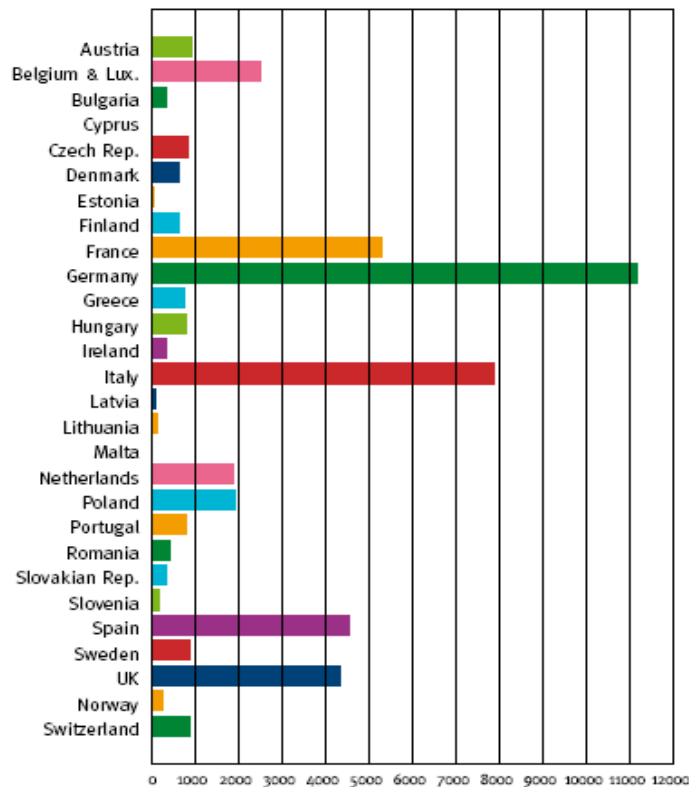


Figura 2.9 – Consumo de plásticos por país, na Europa, em 2006 (ton/ano) [16]

Com base na análise da figura 2.9 pode-se afirmar que os países que possuem uma maior produção de plásticos são a Alemanha e a Itália, sendo estes responsáveis por cerca de 40% da produção de produtos plásticos na Europa. No que diz respeito aos novos Estados-Membros, a Polónia é o país que apresenta maior produção de plásticos, cerca de 2000 toneladas. A República Checa e a Hungria apresentam uma produção bastante menor, no entanto as indústrias de transformação nestes novos Estados-Membros têm crescido fortemente nos últimos anos.

É de notar que, em todos os países se verificou um crescimento na produção de materiais plásticos entre os anos de 2005 e 2006.

Na Europa Ocidental o aumento foi cerca de 3,5%, mas nos outros países como a Áustria, Alemanha e Portugal, este aumento foi aproximadamente de 6%. Nos novos Estados-Membros, como a Polónia, República Checa e Hungria, o crescimento da produção de plásticos foi mais acentuado, chegando aos 12%. Este aumento tão elevado reflecte, como já foi referido, o desenvolvimento que estes países têm apresentado nos últimos anos [16].

2.5. Impacto Ambiental dos Plásticos

A vasta utilização de materiais plásticos gera uma acumulação considerável de resíduos [13], pois após os plásticos terem cumprido a função para a qual foram produzidos, transformam-se em resíduos causadores de graves problemas ambientais.

Apesar do aumento de eficácia nas tecnologias de produção de plásticos, não nos podemos esquecer que a produção e consumo dos materiais plásticos têm crescido continuamente, como já foi referido [9,18,20]. Isto deve-se essencialmente ao facto de apenas uma pequena quantidade de resíduos plásticos serem tratados de forma eficaz, pois grande parte destes são depositados em aterros ou são incinerados. Esta última também não é a melhor alternativa para os resíduos plásticos, uma vez que se trata de um processo altamente destrutivo onde a matéria é convertida em vapor de água e dióxido de carbono e apresenta ainda a desvantagem de emitir poluentes atmosféricos [13,20].

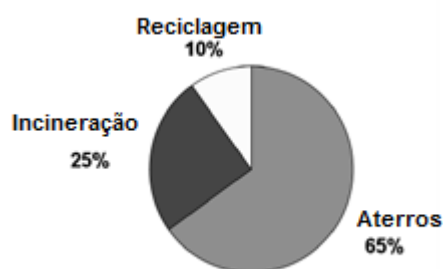


Figura 2.10 - Gestão de resíduos plásticos nos EUA [20]

Assim, o grande impacto ambiental causado pelos resíduos plásticos deve-se aos seguintes factos:

- Os plásticos são materiais muito resistentes à degradação no meio ambiente, sendo necessário, para muitos deles, mais de cem anos para que ocorra a degradação total do material, quando depositados em aterros. Este facto deve-se à elevada massa molecular relativa e hidrofobicidade que os plásticos possuem, dificultando a acção enzimática dos microrganismos na superfície do polímero.

Esta degradação lenta dos plásticos é responsável pela redução progressiva da capacidade dos aterros.

O risco de incêndios acidentais com emissões altamente poluentes é elevado nos aterros, uma vez que estes possuem grandes quantidades de plástico.

Os resíduos plásticos correspondem a cerca de 25% dos resíduos sólidos depositados em aterros.

- Geralmente os plásticos contêm uma grande variedade de aditivo como estabilizantes, plastificantes, agentes reforçantes, corantes, entre muitos outros. Tanto os compostos orgânicos como inorgânicos são adicionados para melhorar e modificar as suas propriedades, contendo, em muitos casos, metais pesados.

- Como consequência da baixa densidade, os plásticos causam um maior impacto visual em relação a muitos outros materiais. Do mesmo modo, o baixo peso destes materiais origina importantes limitações na reciclagem dos resíduos plásticos devido ao elevado custo na recolha e transporte destes. Assim, para recuperar uma tonelada de plástico usado é necessário recolher 20.000 garrafas de plástico.

- Quando os resíduos plásticos são misturados com outros resíduos sólidos, as etapas de separação tornam-se complexas e dispendiosas para produzir plástico reciclado com uma pureza relativamente alta [3,21].

Por todas estas razões descritas torna-se necessário gerir a problemática da produção de resíduos de uma forma global e abrangente [17].

2.6. Processos de Tratamento de Resíduos Plásticos

O principal problema relacionado com os resíduos plásticos é o seu difícil tratamento, por serem constituídos por uma mistura de vários tipos de polímeros [13]. No entanto, existem vários processos para a reciclagem de plásticos, dependendo do objectivo que se deseja atingir [22].

Os destinos possíveis para os resíduos plásticos são:

- Depósito em Aterros;
- Reciclagem Física;
- Reciclagem Termoquímica.

▪ Depósito em Aterros

A maioria dos resíduos urbanos é depositada em aterros, que ainda constitui a opção disponível menos dispendiosa. Porém, os aterros encontram-se cada vez mais saturados. Os metais pesados e as toxinas infiltram-se nas águas subterrâneas e nos solos adjacentes e são produzidos gases explosivos e tóxicos.

A deposição de resíduos em aterros impossibilita a recuperação dos materiais que poderiam ainda ser reaproveitados, pois não permite a recuperação do potencial energético e químico contido nos resíduos.

▪ Reciclagem Física

A reciclagem física possibilita a reintrodução no sistema de uma parte da matéria, que de outro modo não seria aproveitada. Para tal, é necessário que os resíduos sejam recolhidos separadamente e processados para poderem ser usados como matéria-prima na produção de novos bens que anteriormente eram feitos com matéria-prima virgem, diminuindo assim a utilização dos recursos naturais.

Este processo consiste na trituração, lavagem, secagem, aglomeração, extrusão e granulação de resíduos plásticos.

A reciclagem física apresenta algumas vantagens, entre elas podem-se destacar:

- A diminuição da exploração de recursos naturais e do consumo de energia;
- A contribuição para a diminuição da poluição do solo, da água e do ar;
- Melhoramento da limpeza das cidades e da qualidade de vida das populações;
- Prolongamento da vida útil de aterros sanitários.

▪ **Reciclagem Termoquímica**

Os resíduos podem ser reprocessados pelos seguintes processos termoquímicos:

- Incineração
- Gaseificação
- Liquefacção Directa ou Indirecta
- Pirólise

A aplicação de cada um destes métodos depende da composição do resíduo que se pretende tratar e dos produtos que se pretendem obter [13].

Neste trabalho, o método usado foi a pirólise.

Pirólise

A **pirólise** é a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência de oxigénio. Este processo é especialmente adequado para a reciclagem de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contrariamente à reciclagem física, não exige a presença de um único tipo plástico e permite a existência de contaminantes, constituindo este aspecto a principal vantagem da pirólise.

Neste processo térmico ocorre a decomposição física e química da matéria orgânica na ausência de ar ou oxigénio, provocando-se a quebra das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de mais baixa massa molecular.

Na pirólise são normalmente utilizadas temperaturas moderadas, variando de 400 a 600°C, e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. No entanto, este método pode ser melhorado com a adição de catalisadores, nomeadamente zeólitos. Estes, devido à sua forte acidez e à capacidade de quebrarem as cadeias longas de hidrocarbonetos, reduzem a temperatura do processo, obtendo-se também produtos mais valiosos. Têm sido usados vários catalisadores, entre eles zeólitos HZSM-5 [13,23].

As reacções que têm lugar durante a pirólise são muito complexas e compreendem uma combinação de mecanismos químicos e físicos.

Os produtos da pirólise são compostos gasosos, líquidos ou sólidos, cujas proporções relativas dependem do método e dos parâmetros reaccionais utilizados, tais como a pressão e temperatura.

Actualmente, o principal objectivo da pirólise é a obtenção de produtos líquidos que poderão ser usados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria [13].

2.7. Despolimerização de Polímeros

2.7.1. Pirólise do Polietileno

2.7.1.1. Mecanismo de Reacção

A molécula de polietileno é formada por um grande número de monómeros, estes ligados covalentemente entre si, dando origem a uma cadeia longa. Assim, quando se fornece calor à molécula, este dá origem a diferentes energias de dissociação, fazendo com que a cadeia longa de polietileno se desintegre em cadeias mais pequenas.

A cadeia de hidrocarbonetos quebra-se aleatoriamente, sendo os produtos resultantes alcanos e alcenos de tamanho inferior, como se pode observar na figura 2.11 [23].

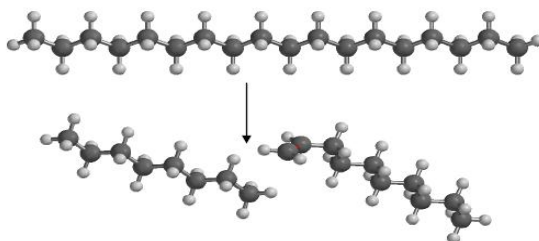


Figura 2.11- Despolimerização aleatória do polietileno [23]

Inicialmente, a ligação covalente entre dois átomos de carbono sofre uma quebra. Esta quebra de ligação não resulta em perda de massa, mas corresponde a um processo endotérmico, pois tem que se fornecer energia para a ligação se quebrar. Após esta quebra, obtêm-se dois fragmentos contendo, cada um, um electrão desemparelhado. A estes fragmentos dá-se o nome de radicais livres.

O mecanismo geral de reacção de degradação térmica envolve os seguintes passos: **Iniciação, propagação, reacção de transferência de hidrogénio e terminação** [23, 24].

A figura 2.12 ilustra o mecanismo radicalar da despolimerização térmica do polietileno.

- **Propagação**

Nesta etapa, reacção 2, ocorre a libertação de fragmentos de monómeros olefínicos que foram formados a partir dos radicais primários por quebra das ligações β , produzindo-se predominantemente eteno.

- **Reacção de transferência de hidrogénio**

Esta reacção pode ocorrer por dois processos distintos: processos intermoleculares, sendo estes realizados a temperaturas baixas e processos intramoleculares, a temperaturas elevadas.

A transferência intramolecular de hidrogénio provoca radicais secundários mais estáveis, sendo estes denominados por R_s° . A quebra destes radicais secundários contribui para a etapa de propagação do mecanismo de cadeia radicalar, visto que neste processo é produzido um novo radical primário. Durante a quebra da ligação C-C ocorre também a formação de olefinas.

Os radicais secundários também podem ser formados por separação de hidrogénio por meio de uma reacção de transferência intermolecular entre um radical primário e um fragmento polimérico. Neste caso, ocorre uma reacção de formação de um alceno.

- **Terminação**

A terminação ocorre de um modo bimolecular com o acoplamento de dois radicais primários, como se pode observar na reacção 6 [23,25,26].

Cracking Catalítico

O **cracking catalítico**, também designado FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), visa transformar as fracções pesadas da destilação em gasolina ou olefinas leves C_3-C_4 [27].

O catalisador tem um papel importante neste processo. A pirólise na presença de um catalisador requer menos energia do que o processo de degradação térmica, e como consequência, o catalisador reduz a temperatura de degradação que leva a uma diminuição da energia consumida no processo, ao mesmo tempo que melhora a qualidade da produção e do rendimento correspondente (gás e hidrocarbonetos líquidos para uso como combustíveis) [23,28].

Assim, o *cracking* catalítico é um dos processos mais importantes na indústria de refinação de petróleo [29].

A degradação térmica é realizada por um mecanismo de radicais livres enquanto o *cracking* catalítico ocorre via formação de carbocátions, que consistem em iões de

hidrocarbonetos contendo uma única carga positiva, funcionando como intermediários reaccionais que reagem na presença de catalisadores possuindo acidez de Brønsted (centros dadores de protões) ou de Lewis (centros aceitadores de electrões) [23].

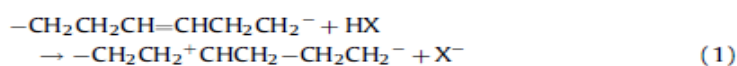
Um mecanismo de pirólise catalítica de polietileno foi proposto por Buekens, envolvendo este mecanismo as seguintes etapas: **iniciação**, **propagação**, **isomerização** e **aromatização**.

Seguidamente apresenta-se este mecanismo do polietileno descrevendo-se cada uma das etapas [25].

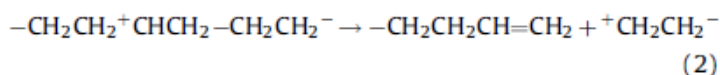
▪ **Iniciação**

A etapa de iniciação ocorre numa determinada zona da cadeia polimérica. Por exemplo, uma ligação olefínica pode ser convertida num ião carbónio pela adição de protões.

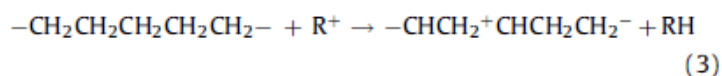
Os iões carbónio contêm um átomo de carbono penta-coordenado, carregado positivamente.



A cadeia polimérica pode ser dividida por meio de uma quebra de ligação C-C na posição β .



A iniciação também pode ocorrer através da separação do ião hidreto por iões carbónio de baixo peso molecular (R^+).



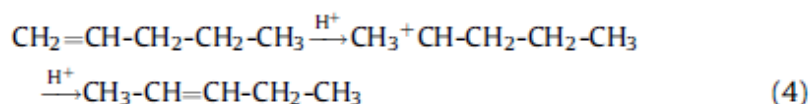
O ião carbónio formado, em seguida, sofre uma cisão- β , tal como na equação 2.

▪ **Propagação**

O peso molecular da cadeia polimérica pode ser reduzido através de sucessivos ataques de sítios ácidos ou outros iões carbónio e clivagem da cadeia, gerando uma fracção de oligómeros de aproximadamente C_{30} - C_{80} . Uma clivagem adicional de oligómero por cisão- β directa de iões carbónio no final da cadeia leva à formação de gás e, por outro lado, leva à formação de uma fracção líquida (C_{10} - C_{25}).

▪ **Isomerização**

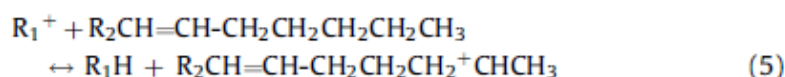
Os iões carbónios intermediários podem sofrer rearranjo por átomos de hidrogénio ou por átomos de carbono levando à formação de uma ligação dupla de isomerização de olefinas.



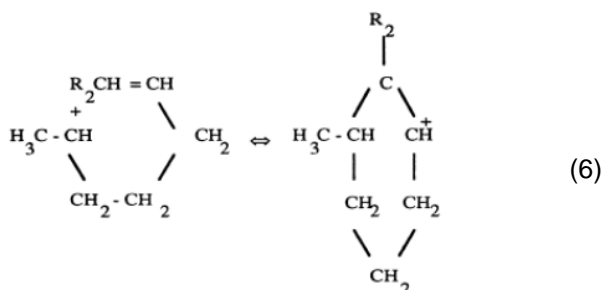
Outras reacções de isomerização importantes são a troca do grupo metilo e a isomerização de hidrocarbonetos saturados.

▪ **Aromatização**

Alguns iões carbónio intermediários podem sofrer reacções de ciclização. Um exemplo é quando a separação do ião hidreto ocorre numa olefina numa posição de carbonos sem ligação dupla, onde o resultado é a formação de um ião carbónio olefínico.



O ião carbónio pode sofrer ataque intramolecular na ligação dupla. Estas reacções proporcionam vias de ciclização e formação de aromáticos [23,25].



É de notar que é possível escolher o catalisador, neste processo de *cracking*, de modo que este se adapte à carga a processar e aos produtos desejados. No entanto, normalmente neste tipo de processos usam-se zeólitos, visto que estes apresentam um papel crucial nos processos catalíticos de refinação do petróleo e petroquímica.

Uma das particularidades deste processo é a formação de uma quantidade significativa (5-6% da carga) de compostos poliaromáticos, isto é, coque, que ficam retidos no catalisador. O coque causa uma desactivação rápida do catalisador, pelo que este tem de ser posteriormente regenerado [27].

2.7.1.2. Estudos Cinéticos

O conhecimento da cinética da degradação com base num modelo cinético, bem como a análise dos produtos gasosos obtidos contribuem significativamente para a compreensão global do processo envolvido. No entanto, o mecanismo de reacção é bastante complexo e depende de vários parâmetros. Por exemplo, no caso da pirólise do polietileno os parâmetros cinéticos apresentados na literatura apresentam algumas discrepâncias. Tal facto deve-se essencialmente à diversidade de expressões matemáticas que são usadas no estudo cinético deste processo. É de notar que também têm sido estudados diferentes tipos de polietileno, onde o peso molecular, a distribuição do mesmo bem como as diferentes condições de operação podem influenciar o estudo cinético do processo [23].

Nesta presente dissertação, todos os parâmetros obtidos no estudo cinético efectuado foram conseguidos com base num único modelo matemático publicado num artigo, que será posteriormente apresentado.

2.7.1.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

Nos últimos anos, a **análise termogravimétrica** (TGA) tem sido uma técnica muito aplicada para o estudo das reacções de decomposição de polímeros e outros materiais [12,30]. Este método consiste na medição da perda de massa de uma dada substância aquecida com uma determinada velocidade de aquecimento, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura [31,32].

Embora esta técnica seja considerada muito útil no estudo de processos de decomposição de polímeros incluindo a sua cinética, também apresenta limitações. Assim, a TGA só se torna eficaz depois dos produtos se tornarem suficientemente pequenos para evaporarem, em fase gasosa, levando à diminuição da massa de polímero observada. Desta forma, os modelos cinéticos utilizados para descrever a pirólise de polímeros obtêm-se a partir da análise das curvas de perda de massa obtidas durante a análise termogravimétrica das amostras poliméricas, sendo apenas analisados os produtos da fase gasosa. No entanto, é possível acompanhar a reacção desde do início, uma vez que cada ligação que é quebrada consome uma certa quantidade de energia e assim pode-se medir o fluxo de calor na amostra durante a reacção usando a **calorimetria diferencial de varrimento** (DSC), onde é possível obter a percentagem de ligações quebradas. Este estudo é um complemento da análise TGA consistindo na obtenção de uma curva de trocas de calor com a amostra em função da temperatura. O gráfico DSC apresenta valores máximos ou mínimos que indicam a maior

velocidade de transferência de calor de ou para a amostra, transferência essa que está relacionada com os fenómenos térmicos ocorridos. Nas zonas em que não ocorrem quaisquer fenómenos envolvendo trocas de calor, o valor de DSC é zero. Note-se, no entanto, que o próprio aquecimento da amostra quando a temperatura é variada implica uma transferência de calor para a amostra correspondente ao respectivo calor específico [23,33].

O analisador termogravimétrico possui: uma microbalança e um forno. A microbalança está ligada a um porta-amostras que se encontra dentro do forno. A temperatura da amostra é obtida por um termopar colocado o mais próximo possível do porta-amostras. O forno possui ainda uma entrada para o gás de arraste, a fluxo constante. O gás de arraste elimina da câmara do forno todos os produtos que se libertam na reacção. A escolha do gás de arraste a utilizar depende do tipo de reacções que se pretende estudar. Relativamente às amostras, estas não são colocadas directamente no porta-amostras, mas sim acondicionadas em cadinhos, sendo estes abertos ou fechados. O material do qual são feitos, impõe limitações na utilização em TGA. Por exemplo, um cadinho de alumínio não suporta temperaturas superiores a 600°C, no entanto um cadinho de platina poderá ser utilizado a temperaturas superiores a 1000°C [36].

2.8. Catálise

2.8.1. Catalisadores

Os **catalisadores** são substâncias capazes de direccionar e acelerar reacções termodinamicamente possíveis (embora sem alterar o seu equilíbrio termodinâmico), mantendo-se inalterados no final da reacção [34,35]. Assim, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reacção ao proporcionar novas vias reaccionais com energias de activação inferiores, mas não afecta a energia livre de Gibbs da reacção total [27].

A **catálise** é um processo cíclico, em que o catalisador age combinando-se com os reagentes para gerar compostos intermediários facilitando assim a sua transformação em produtos. O intermediário é, na maior parte dos casos, muito reactivo e, por isso, difícil de detectar. Por fim, ocorre normalmente a regeneração do catalisador, ficando este apto para reiniciar o ciclo catalítico [35]. O catalisador, devido a reacções competitivas, sofre alterações e a sua actividade torna-se inferior à inicial ou nula (desactivação do catalisador), pelo que este tem de ser regenerado ou mesmo substituído, como se verificará posteriormente [27].

Além de acelerarem reacções, os catalisadores têm igualmente a capacidade de influenciar a selectividade das reacções químicas. Isto significa que podem ser obtidos diferentes produtos a partir de um determinado material de partida usando diferentes sistemas catalíticos, ou seja, por modificação da estrutura do catalisador, pode-se dirigir a reacção até um produto desejado. Esta é uma importante perspectiva da catálise: desenhar e modificar catalisadores para realizar reacções de forma selectiva [35].

As reacções com interesse industrial têm que ser rápidas e limpas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Assim, o uso de catalisadores pode considerar-se como uma das variáveis que permite controlar a velocidade e direcção de uma reacção química [26].

2.8.1.1. Propriedades dos Catalisadores

As propriedades a considerar na avaliação dos catalisadores são: a **selectividade**, a **actividade**, a **estabilidade** e a **regenerabilidade**, bem como as propriedades mecânicas e térmicas [27,34,35].

O catalisador favorece uma entre várias reacções possíveis. Esta propriedade do catalisador designa-se por **selectividade**. Na maior parte dos processos químicos industriais ocorrem geralmente reacções secundárias, pelo que a selectividade é frequentemente a propriedade mais importante do catalisador. No entanto, a selectividade no produto desejado

depende, não só, da utilização do catalisador mais selectivo, mas igualmente das condições operatórias escolhidas [27].

A **actividade** do catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reacção. Esta actividade pode ser expressa, de forma prática, pela velocidade relativa da reacção química catalítica, isto é, em comparação com a velocidade da reacção não catalisada ou através de outro parâmetro tal como a temperatura requerida para efectuar determinada conversão num período particular de tempo e em condições específicas [34]. Para comparar a actividade de vários catalisadores relativamente a uma dada reacção podem determinar-se as velocidades nas mesmas condições de temperatura e concentração [27].

A **estabilidade** (química, térmica e mecânica) é outra importante característica dos catalisadores, uma vez que estes geralmente perdem actividade e selectividade com o uso prolongado, o que pode levar à sua decomposição ou contaminação. A definição de estabilidade leva necessariamente à de **regenerabilidade**, que corresponde à medida da capacidade do catalisador para ter a sua actividade e/ou selectividade restaurada através de alguns processos de regeneração [34,35].

É de notar que, ainda que possa parecer um factor “menor”, o **custo** de um catalisador pode tornar proibitiva a sua utilização industrial [27].

2.8.1.2. Causas e Mecanismos de Desactivação de Catalisadores

Existem vários mecanismos de desactivação que limitam a vida útil do catalisador [27]. Assim, o principal problema para a operação de catalisadores heterogéneos na indústria petroquímica é a perda de actividade catalítica com o tempo de operação do catalisador [37]. No entanto, os processos catalíticos já são projectados tendo em conta a desactivação do catalisador e geralmente incluem as unidades de regeneração necessárias. O importante é evitar acidentes de funcionamento ou má operação das instalações que conduzam a uma desactivação imprevista e frequentemente irreparável.

O conhecimento detalhado dos mecanismos de desactivação é fundamental para prevenir tais ocorrências [27].

As causas de desactivação dos catalisadores podem-se classificar em três grupos:

- Envenenamento
- Incrustação (“*fouling*”)
- Transformações no estado sólido

- **Envenenamento**

O **envenenamento** de catalisadores é um dos maiores problemas associados com a sua aplicação industrial, pois muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de remover e que podem adsorver de modo irreversível nos centros activos em competição com as espécies reagentes, traduzindo-se esta situação numa diminuição de actividade que pode levar à necessidade de substituir o catalisador ao fim de um tempo muito curto [27,38].

Por exemplo, os catalisadores ácidos usados em reacções de *cracking* perdem a sua actividade na presença de bases, como compostos azotados (piridina, quinolina e aminas).

Do ponto de vista do efeito do veneno sobre a actividade do catalisador, podemos distinguir três tipos de comportamento [27]:

Envenenamento não-selectivo: Os centros activos são igualmente afectados;

Envenenamento anti-selectivo: Os centros activos mais fracos são envenenados em primeiro lugar (é o tipo de envenenamento mais raro);

Envenenamento selectivo: Os centros activos mais activos são envenenados preferencialmente. Desta forma, uma pequena quantidade de veneno pode provocar uma grande perda de actividade (é o tipo de envenenamento mais prejudicial).

- **Incrustação (“*fouling*”)**

Na **incrustação** ou “*fouling*” englobam-se os fenómenos de deposição de “coque” e de materiais inorgânicos, usualmente metais, sobre os catalisadores, bloqueando os centros activos e/ou obstruindo a entrada dos poros, não permitindo o acesso ao interior da estrutura porosa.

Por “coque” entende-se todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas às praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas [27].

A formação de coque, em reacções com hidrocarbonetos, acontece na superfície do catalisador, e a sua natureza química depende das condições de pressão, temperatura e tempo de uso do catalisador. Também um dos factores mais comuns para que aconteça a desactivação é a formação de coque, que desfavorece o funcionamento das unidades de FCC [37].

- **Transformações no estado sólido**

Nas **transformações no estado sólido** incluem-se as reacções químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes na fase gasosa, as

transformações estruturais e a sinterização. Assim, os catalisadores podem sofrer modificações da sua estrutura devido à participação dos seus constituintes em reacções químicas ou à sua sinterização, processo que, em muitos casos, se dão simultaneamente ou em consequência um do outro.

A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento de partículas dos catalisadores e, portanto, à diminuição da área específica.

A vida útil dos catalisadores é limitada por estas situações que ocasionam, mais cedo ou mais tarde, a paragem das instalações de forma a regenerá-los ou substituí-los. Daí a grande importância económica que tem a escolha correcta dos catalisadores (composição, tamanho dos grãos e poros, dispersão e área da fase activa, forma, resistência mecânica, estabilidade, custo), do tipo e tamanho dos reactores, das condições operatórias e das matérias-primas, que podem necessitar de purificação prévia [27].

2.8.1.3. Regeneração de Catalisadores

A **regeneração** é o processo destinado a recuperar a actividade (ou outra propriedade) original do catalisador desactivado, de modo a permitir a sua reutilização no processo catalítico [38, 39]. Portanto, trata-se de um tratamento de reactivação do catalisador [37]. Este processo é necessário ser feito frequentemente [37].

A desactivação relaciona-se com mudanças estruturais nos centros activos e a fenómenos de superfície [38], como já foi referido anteriormente.

Em relação à regeneração, deve-se observar que um processo só tem sentido quando as causas de desactivação são reversíveis, ou seja, os agentes de desactivação podem ser removidos ou os seus efeitos anulados. Assim, a deposição de coque ou carbono pode ser revertida através da sua gaseificação com oxigénio, água ou hidrogénio. No que diz respeito à sinterização, esta é irreversível por natureza, ainda que alguns estudos tenham tentado redispersar fases metálicas sinterizadas através de tratamentos com agentes químicos. Alguns venenos podem ser eliminados por tratamento com calor, lavagem química ou oxidação. Em alguns casos, isto não é possível sem destruir, de alguma forma, a estrutura do catalisador. Quanto à perda de metais por arraste, a irreversibilidade do processo é total.

Para que um processo regenerativo seja bem sucedido são necessárias condições ideais, sendo estas: a **recuperação das propriedades texturais dos catalisadores** (área específica, volume de poros, entre outras) e a **recuperação da fase metálica** (dispersão, redutibilidade, actividade catalítica, entre outros) [38,39].

A decisão de eliminar ou de regenerar uma amostra desactivada depende da taxa de desactivação [38].

2.8.2. Zeólitos

2.8.2.1. História, Estrutura e Aplicações

História dos Zeólitos

Os **zeólitos** são uma classe de minerais cuja descoberta foi publicada em 1756 pelo mineralogista sueco Crönsted [36]. Este descobriu um mineral, a estilbite, que intumescia quando aquecida por uma chama [40]. A esta nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados), Crönsted deu o nome de zeólitos, que provém das palavras gregas *Zeo*: ferver e *Lithos*: pedra (zeólito: a pedra que “ferve”) [27,36,40].

Durante cerca de 200 anos, os zeólitos foram essencialmente usados pela beleza dos seus cristais. No entanto, uma grande quantidade de pesquisas foi realizada para sintetizar zeólitos. Hoje em dia, este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns [40,41]. Existem mais de 130 sintetizados.

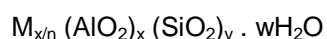
O primeiro zeólito sintetizado foi o zeólito A, por Barrer. Mais tarde a Union Carbide e a Mobil desenvolveram a síntese destes materiais, tais como o ZSM-5, aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos.

Uma das vantagens essenciais dos zeólitos sintéticos relativamente aos zeólitos naturais é precisamente a de permitir um ajuste exacto das suas propriedades, tais como a dimensão das cristalites, composição, polaridade, entre outros [40].

Estrutura dos Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si pelos átomos de oxigénio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes compostas por blocos idênticos (as malhas elementares).

A fórmula estrutural dos zeólitos, isto é, a composição das malhas elementares pode ser escrita da seguinte forma:



Onde, \underline{n} é a valência do catião M, $\underline{x+y}$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar, $\underline{x/y}$ é a razão atómica Si/Al, que pode variar desde o valor mínimo de 1 (regra de Loewenstein) até infinito e \underline{w} representa o número total de moléculas de água [23,27,31,40].

A figura 2.13a mostra um esquema da unidade básica do zeólito e a figura 2.13b ilustra as unidades básicas na estrutura do zeólito, onde o catião (M^+) compensa a carga negativa gerada em torno do átomo de Al [42], isto porque os tetraedros de alumínio possuem carga negativa e os tetraedros de silício são electricamente neutros [43].

Portanto, a inclusão de Al na rede resulta de um déficit de carga, dado que este elemento tem apenas três electrões de valência e estes não são suficientes para balançar a carga total do tetraedro AlO_4^- . Assim, esta carga negativa da estrutura é compensada pela inclusão de catiões, normalmente metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Estes iões não estão ligados de forma covalente à estrutura, apresentando mobilidade, e facilmente trocam de posições com outros catiões de outras espécies, o que confere aos zeólitos a capacidade de permutarem catiões em solução aquosa [36].

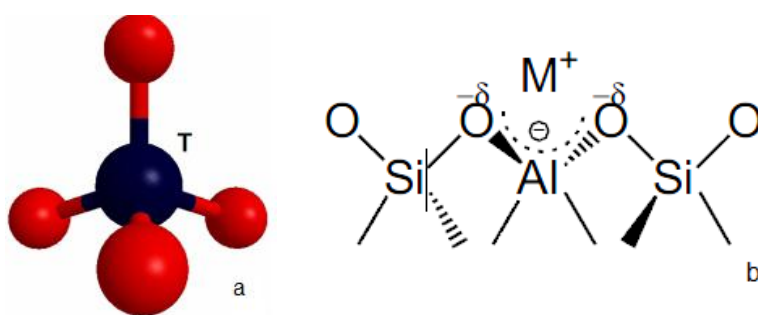


Figura 2.13 a) Esquema da unidade básica do zeólito; **b)** Unidades básicas na estrutura do zeólito [42]

A estrutura básica tetraédrica pode levar à formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam os zeólitos importantes em processos de permuta iónica, adsorção e catálise [27,42]. Nestes processos, a proporção de alumínio é uma propriedade extremamente importante afectando a distribuição da densidade de carga negativa na rede e assim, a capacidade de troca iónica, a densidade e a força dos centros ácidos de Brønsted, bem como a estabilidade térmica, entre outros aspectos.

Uma vez que se torna difícil conceber a construção de uma estrutura espacial, contínua e complexa através de uma simples combinação de tetraedros, a formação pode ser visualizada mais facilmente por meio da existência de unidades secundárias de construção (*secondary building units* ou SBU) através da união de tetraedros. A combinação destas espécies conduzirá às diferentes estruturas cristalinas dos zeólitos, como demonstra a figura 2.14 [44].

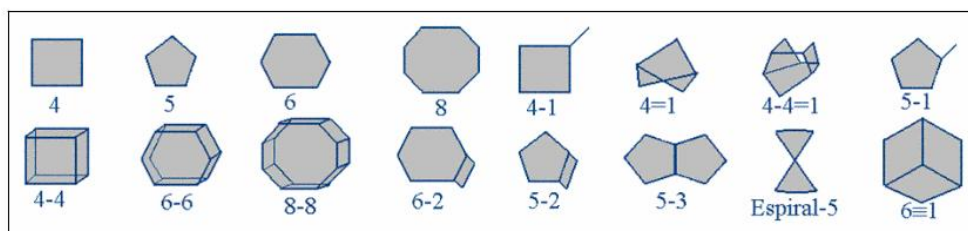


Figura 2.14 – Unidades Secundárias de Construção (USC) [44]

A estrutura porosa do zeólito com redes de canais permite a passagem de moléculas através dos espaços intracristalinos, no entanto, esta passagem é limitada pelo diâmetro dos seus poros, ou seja, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino do zeólito, moléculas cujas dimensões são inferiores a um dado valor crítico que varia de zeólito para zeólito [42].

A separação por adsorção, bem como a catálise requerem a difusão das moléculas nos microporos dos zeólitos. Assim sendo, geralmente trabalha-se com zeólitos cujas aberturas de poros tenham pelo menos 8 átomos T (em que T é Al ou Si) e O.

A maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T (8,10 ou 12 átomos) presentes nas aberturas dos poros mais largos [40]:

- **Zeólitos de poros pequenos:** aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;
- **Zeólitos de poros intermédios:** aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm;
- **Zeólitos de poros largos:** aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

Assim, verifica-se que o diâmetro dos poros é bem determinado, sendo esta a característica que confere aos zeólitos o papel de actuarem como verdadeiros peneiros moleculares [43].

A eficiência dos zeólitos em catálise deve-se a algumas características peculiares destes materiais:

- Os poros dos zeólitos, onde se desenrolam as reacções catalíticas, são de dimensão molecular: os zeólitos podem ser vistos como uma sucessão de reactores moleculares ou *nanorreactores* (constituídos pelos canais, cavidades e intersecção de canais). Deste modo, a velocidade, a selectividade e a estabilidade de todas as reacções catalisadas por zeólitos não são apenas determinadas pelas propriedades dos centros activos, mas também pela dimensão e forma dos *nanorreactores* e das suas aberturas;

- Os zeólitos podem ter uma grande variedade de centros activos: centros ácidos protónicos, centros ácidos de Lewis (que agem frequentemente em associação com os centros básicos), centros básicos e centros redox. Os zeólitos podem portanto serem usados em

catálise ácida (é a sua principal aplicação como catalisadores), catálise ácido-básica, catálise básica, catálise redox e em catálise bifuncional, com a utilização em série de centros redox e de centros ácidos ou básicos;

- Variando a composição, porosidade e os centros activos obtêm-se vários zeólitos que se adequam à reacção desejada. Também os tratamentos após síntese permitem obter propriedades texturais e químicas diferentes [27].

Aplicações dos Zeólitos

As três principais áreas de aplicações comerciais dos zeólitos sintéticos são: **permuta iónica, adsorção e catálise**.

A maior aplicação dos zeólitos em termos mássicos (cerca de 70%) é na fabricação de detergentes, onde são usados como amaciadores, substituindo os tripolifosfatos que são nocivos para o meio ambiente.

Além disso, a elevada eficiência dos zeólitos na secagem profunda de gases e líquidos é aproveitada em diversas aplicações domésticas (ex: vidros duplos) e industriais (ex: secagem de hidrocarbonetos).

A separação de isómeros com propriedades físicas muito semelhantes (ex: n-butano e isobutano) torna-se demasiado dispendiosa quando efectuada por métodos tradicionais (destilação ou cristalização), portanto, esta separação é frequentemente realizada por adsorção sobre zeólitos.

No entanto, as aplicações mais importantes dos zeólitos são no domínio da catálise [27]. Os zeólitos são utilizados como catalisadores ácidos na maior parte dos processos industriais envolvendo catálise. São utilizados, nomeadamente, na petroquímica e na refinação do petróleo, sendo este último o processo químico que consome maior quantidade de catalisador sólido [45]. Os zeólitos também desempenham um papel cada vez mais importante em síntese orgânica e despoluição [27].

2.8.2.2. Acidez dos Zeólitos

Na catálise ácida, a actividade dos zeólitos é determinada pelos **centros ácidos de Brönsted** ou de **Lewis**, que se devem essencialmente à presença de alumínio na estrutura zeolítica.

Assim, para descrever a acidez dos zeólitos é necessário distinguir a natureza dos centros ácidos, os quais podem ser de Brönsted ou de Lewis.

No entanto, é importante referir que para caracterizar a acidez dos zeólitos é necessário ter em conta duas propriedades distintas, que em conjunto, determinam a acidez destes catalisadores, sendo estas o **número** e a **força dos centros ácidos** presentes na superfície do catalisador [45].

Centros Ácidos de Brønsted

Os zeólitos que contém apenas unidades SiO_2 são neutros, ou seja, $\text{Si}^{4+}/2\text{O}^{2-}$, mas quando um átomo Si^{4+} é isomorficamente substituído por um catião trivalente M a unidade tetraédrica MO_4 resulta numa rede de carga negativa, $\text{M}^{3+}/2\text{O}^{2-}$. Nos zeólitos protónicos esta carga negativa é compensada pelo contra-ião H^+ . Os protões estão ligado ao oxigénio (Si-O-M) para formar grupos hidróxilo que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido.

A força ácida dos centros de Brønsted depende da composição química e da estrutura do zeólito. Isto indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionado à estrutura altamente ordenada dos zeólitos.

Centros Ácidos de Lewis

Os centros ácidos de Lewis, ou seja, os centros que aceitam pares de electrões, estão relacionados com a formação de agregados de óxidos ou iões dentro dos poros dos zeólitos. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina formadas por extracção do alumínio da rede, ou iões metálicos substituídos pelos protões nos centros ácidos de Brønsted. Dependendo da natureza do catião, estes podem conter grupos hidroxilo gerados por hidrólise parcial da água. Esses catiões juntamente com os átomos de oxigénio adjacentes da rede irão agir como pares ácido-base de Lewis e podem polarizar ligações nas moléculas reagentes. Os agregados de óxidos de alumínio que contém átomos de Al em coordenação octaédrica e tetraédrica normalmente são centros de Lewis mais fortes do que contra-iões metálicos. Estas espécies de alumínio fora da rede são classificadas em espécies condensadas ou espécies não-condensadas e podem: bloquear um centro activo por troca iónica com o protão; aumentar a acidez de um centro ácido de Brønsted devido a efeitos de polarização; ou bloquear o acesso aos microporos originando espécies oligoméricas volumosas. No entanto, as espécies condensadas como fases de Al_2O_3 , formadas principalmente na superfície externa do zeólito, fora da rede não são completamente conhecidas. As espécies não-condensadas podem assumir diversas formas. Devido à formação destas espécies, a influência das espécies de alumínio fora da rede, pode: aumentar e diminuir a força de centros ácidos de Brønsted;

polarizar moléculas aumentando a sua reactividade química; e catalisar uma transformação química.

É de notar que, teoricamente num zeólito protónico, um protão deve agir como catião de compensação para cada Al^{3+} da rede, e portanto quanto maior for o número de átomos de alumínio na rede, maior será o número de potenciais centros ácidos. Assim, o número total de centros ácidos de Brønsted presentes num zeólito depende da razão Si/Al da rede.

Devido à instabilidade da ligação Al-O-Al, apenas metade de todos os átomos de silício podem ser substituídos por átomos de alumínio num zeólito (Regra de Loewenstein). Portanto, a menor razão Si/Al é 1, como referido anteriormente. Nesta configuração, as estruturas zeolíticas têm um centro de Al cercado por 4 átomos de Si como vizinhos mais próximos e vários átomos de Al como vizinhos seguintes mais próximos. Sabe-se que a força ácida de um tetraedro de Al completamente isolado é mais forte do que se este apresentar mais átomos de Al vizinhos. Este facto faz com que à medida que a razão Si/Al diminui, apesar de aumentarem o número de centros ácidos, usualmente a força ácida destes centros diminui.

A força ácida dos centros de Brønsted também depende das ligações T-O e ângulos T-O-T. A energia de desprotonação diminui com o aumento do ângulo T-O-T e consequentemente, a acidez correspondente aumenta [44].

2.8.2.3. Zeólito ZSM-5

O catalisador **ZSM-5** (*Zeolite Socony Mobil*, em que 5 é a abertura dos poros do zeólito, em Å) [41] é o membro mais importante da família de zeólitos denominada pentasil que se caracteriza pelo seu alto teor em silício (Si/Al >15 até 4000). A sua estrutura contém canais e cavidades de dimensões regulares e equivalentes à maior parte das moléculas orgânicas [46,47]. É notável referir que a razão Si/Al é responsável pela forte acidez dos centros ácidos deste zeólito [47].

Esta estrutura é constituída pelo arranjo de tetraedros TO_4 (T=Al ou Si) originando uma rede porosa tridimensional [46].

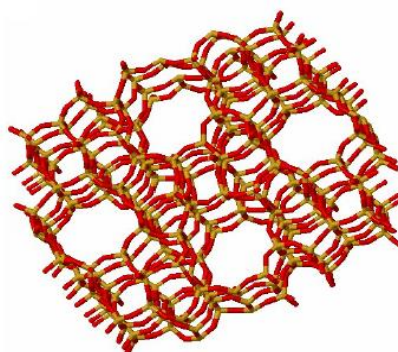


Figura 2.15 – Estrutura tridimensional do zeólito ZSM-5 [44]

(A cor vermelha representa os átomos de oxigênio e a cor amarela representa os tetraedros T)

Este zeólito apresenta dois tipos de canais, sinusoidais de abertura circular (5,4 x 5,6 Å) e rectilíneos de abertura elíptica (5,1 x 5,7 Å) tendo os elementos de intersecção dimensões da ordem dos 9 Å.

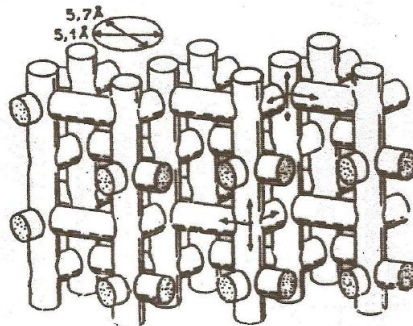


Figura 2.16 – Canais do zeólito ZSM-5 [46]

Estas aberturas, que controlam a entrada para os poros e canais intracristalinos são constituídas por anéis de tetraedros $(Al,Si)O_4$, interligados, circunscrevendo os canais ou dando acesso a cavidades poliédricas.

O tamanho dos seus poros não permite a difusão de moléculas muito volumosas, pois estes zeólitos apresentam poros intermédios, ou seja, aberturas com 10 átomos T.

É esta estrutura porosa que confere ao zeólito ZSM-5 a sua particular selectividade de forma [46,48].

Este zeólito possui muitas aplicações industriais devido à sua elevada selectividade em determinadas reacções catalíticas e ao elevado grau de estabilidade térmica e ácida [41].

2.8.3. Carvões Activados

O carbono é um material extremamente versátil pelo que pode ser usado num grande número de processos tecnológicos. Isto deve-se ao facto dos átomos de carbono se ligarem entre si formando estruturas lineares, planares e tetraédricas, produzindo materiais com uma ampla variedade de propriedades.

Materiais de carbono, como por exemplo os **carvões activados**, negro de fumo e grafite são usados há décadas em catálise heterogénea, como catalisadores ou suportes catalíticos [49].

A figura 2.17 representa a estrutura de carvões activados.



Figura 2.17 – Representação esquemática da estrutura de carvões activados [50]

Para obter carvão activado é necessário um precursor, ou seja, um material com elevado teor de carbono, que é utilizado como matéria-prima. Podem ser usados precursores orgânicos ou inorgânicos. Geralmente a escolha da matéria-prima depende de vários factores, como por exemplo:

- Baixo conteúdo de matéria inorgânica (cinza);
- Facilidade de activação;
- Alta razão carbono/cinza;
- Disponibilidade e baixo custo;
- Baixa degradação durante o armazenamento.

Os carvões activados são caracterizados por terem uma estrutura muito heterogénea, tanto em relação à sua geometria como à sua composição química.

A heterogeneidade geométrica é o resultado das diferenças entre o tamanho e forma dos poros. A heterogeneidade química está associada à presença de diferentes grupos funcionais na superfície, principalmente grupos oxigenados que se localizam na periferia da estrutura gráfica. Assim, tanto a heterogeneidade química como a geométrica contribuem para as propriedades específicas dos carvões, que estão intimamente ligadas ao método de preparação utilizado, bem como ao material precursor escolhido. Por isso, as características texturais dos carvões são o resultado directo da escolha do método de síntese e activação [51].

Os poros dos carvões activados podem ser classificados, segundo a IUPAC, em três grupos principais de acordo com as suas dimensões: **microporos**, **mesoporos** e **macroporos**.

Os **microporos** possuem um diâmetro médio inferior a 2 nm, contribuindo para a maior área superficial. São preenchidos a pressões relativas baixas em consequência da sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas.

Os **mesoporos** possuem um diâmetro médio entre 2 a 50 nm, os quais são importantes para a adsorção de moléculas grandes. Estes permitem que os reagentes cheguem aos microporos, sendo também designados por poros de transporte.

Os **macroporos** possuem um diâmetro médio superior a 50 nm e a sua função é servir como meio de transporte para as moléculas até aos poros mais pequenos, situados no interior

do carvão. Estes apresentam uma área superficial reduzida, não podendo ser preenchidos por condensação capilar.

A figura 2.18 mostra uma representação destes três tipos de poros presentes nos carvões activados.

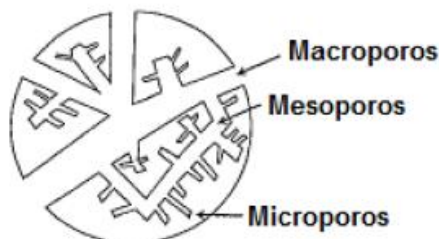


Figura 2.18 – Representação esquemática dos poros de um carvão activado [52]

A distribuição do tamanho de poros é uma característica fundamental neste tipo de catalisadores. Se a estrutura do carvão for demasiado microporosa e se for neste tipo de poros que se localizam os centros activos, moléculas maiores podem não ter acesso aos mesmos, não ocorrendo reacção. Assim, é necessário garantir que a distribuição de micro, meso e macroporos é adequada à reacção que se pretende efectuar, por isso, a escolha cuidadosa do método de síntese, do material precursor e das condições de activação dos carvões tornam-se factores de extrema importância [52].

A natureza e a concentração dos grupos químicos presentes na superfície do carvão podem ser modificadas através de tratamentos químicos e térmicos. A oxidação da superfície pode ser feita em fase gasosa ou líquida, usando HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , O_2 , H_2O , entre outros, tendo como principal objectivo o aumento dos grupos oxigenados. O aquecimento em atmosfera inerte pode ser usado para remover selectivamente alguns desses grupos oxigenados.

Existem outros tratamentos que podem ser aplicados com intuito de se obter diferentes grupos funcionais na superfície do carvão. Como exemplos pode-se citar os grupos aminados, que podem ser introduzidos na superfície do carvão usando reagentes que contenham azoto, como a amónia, ureia, melanina, acetoneitrilo, entre vários outros. Uma desvantagem destes grupos é o facto de serem instáveis a temperaturas elevadas. No entanto, grupos sulfónicos são extremamente estáveis mesmo a altas temperaturas, podendo ser introduzidos na superfície dos carvões por reacções com H_2S , CS_2 ou SO_2 [49,52].

É possível imobilizar um grande número de espécies moleculares na superfície dos carvões activados, como complexos metálicos ou derivados de aminas [52].

3. Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos que foram utilizados no estudo da degradação de alcanos de cadeia longa, bem como a degradação do polietileno de alta densidade (PEAD).

Primeiramente apresentam-se os compostos e os catalisadores utilizados neste trabalho. Os métodos usados foram a Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC) e a Cromatografia Gasosa (GC).

3.1. Compostos Estudados

Os compostos estudados nesta dissertação foram alcanos de cadeia longa, como o **n-triacontano (n-C30)**, **n-tetracontano (n-C40)** e o **n-pentacontano (n-C50)**, e um polímero, o **polietileno de alta densidade (PEAD)**.

As especificações dos compostos n-triacontano, n-tetracontano e n-pentacontano são mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações dos compostos n-triacontano, n-tetracontano e n-pentacontano

Compostos	Massa Molar (g/mol)	Intervalo de Fusão (°C)	Pureza (%)	Fornecedor
n-triacontano (C₃₀H₆₂)	422,81	64-67	99,0	Fluka
n-tetracontano (C₄₀H₈₂)	563,08	80-82	98,5	Fluka
n-pentacontano (C₅₀H₁₀₂)	703,38	90-93	97,0	Aldrich

No que diz respeito ao polímero utilizado, ou seja, o polietileno de alta densidade, é um composto puro sem adição de qualquer tipo de aditivos e foi fornecido pela Repsol. Os índices de fluidez para este polímero são: MFI5=0,39g/10min., MFI21=11,8g/10min., MFI21/MFI5=30.

O peso molecular M_w é aproximadamente 290 000, ($M_w/M_n \approx 20$).

3.2. Catalisadores

Os catalisadores usados nos ensaios foram o **zeólito HZSM-5** e **modificações deste realizadas por permuta iónica com nitrato de sódio**, bem como dois **carvões** distintos, um **carvão activado NORIT GAC 1240**, em pó, obtido comercialmente e um **carvão mesoporoso** preparado pelo método sol-gel.

Todos os catalisadores usados neste trabalho já se encontravam preparados e caracterizados.

3.2.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Os zeólitos foram preparados a partir do zeólito HZSM-5 obtido comercialmente com uma razão molar Si/Al de 15. Este foi obtido pela Zeolyst. As modificações efectuadas a este catalisador foram realizadas por troca iónica utilizando soluções de nitrato de sódio.

A caracterização da acidez foi feita por adsorção de amoníaco e posterior desorção térmica. As análises químicas elementares foram obtidas por espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para a determinação do alumínio e por espectrometria de adsorção atómica para o silício.

De modo a relacionar-se a acidez e a actividade catalítica dos zeólitos usados, caracterizou-se a distribuição de forças ácidas na superfície dos catalisadores aplicando um método de desconvolução digital às curvas de termodesorção de amoníaco a temperatura programada. Este procedimento não foi executado neste trabalho, visto que os zeólitos usados já se encontravam todos preparados e caracterizados, no entanto, apresentam-se os resultados obtidos para uma melhor compreensão dos catalisadores. Estes resultados foram retirados do artigo "*The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*" de A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos (artigo a publicar).

Assim, como a energia de activação para a desorção de amoníaco dos centros ácidos pode ser usada como uma medida directa da força ácida, a distribuição dos centros na superfície do zeólito em função da energia de activação para a desorção de amoníaco obteve-se aplicando o método de desconvolução digital das curvas de TPD de NH₃.

Este procedimento foi aplicado aos vários catalisadores para se comparar a distribuição de forças ácidas na superfície dos mesmos.

Na figura 3.1 encontra-se representada a distribuição de forças ácidas na série de catalisadores HZSM-5.

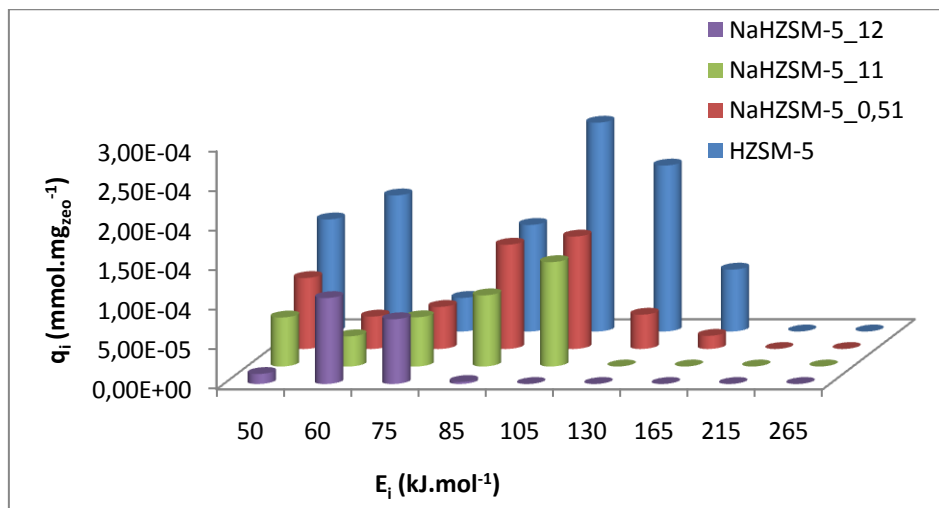


Figura 3.1 – Distribuição de forças ácidas na série de catalisadores HZSM-5

A figura 3.1 apresenta a distribuição das forças ácidas na superfície dos diferentes catalisadores. É de notar que os zeólitos NaHZSM-5_0,51, NaHZSM-5_11 e NaHZSM-5_12 foram obtidos a partir do HZSM-5 após uma permuta com 0,5 M de NaNO₃, uma permuta com 1 M de NaNO₃ e duas permutas com 1 M de NaNO₃, respectivamente. Pela análise da figura 3.1 verifica-se que para os zeólitos que foram obtidos por permuta iónica, existe apenas uma pequena quantidade de moléculas adsorvidas nos centros ácidos com energia de activação para a desorção de amoníaco. No que diz respeito ao zeólito HZSM-5, verifica-se que neste zeólito existe uma maior quantidade de moléculas adsorvidas nos centros ácidos com energia de activação para a desorção de amoníaco do que nos zeólitos permutados.

Tanto o zeólito HZSM-5 como o NaHZSM-5_12 foram sujeitos a uma análise das suas morfologias por microscopia electrónica de varrimento (SEM), usando o aparelho JEOL JSM-7001F, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*.

As figuras 3.2 e 3.3 apresentam os resultados obtidos para o HZSM-5 e para o NaHZS-5_12, respectivamente.

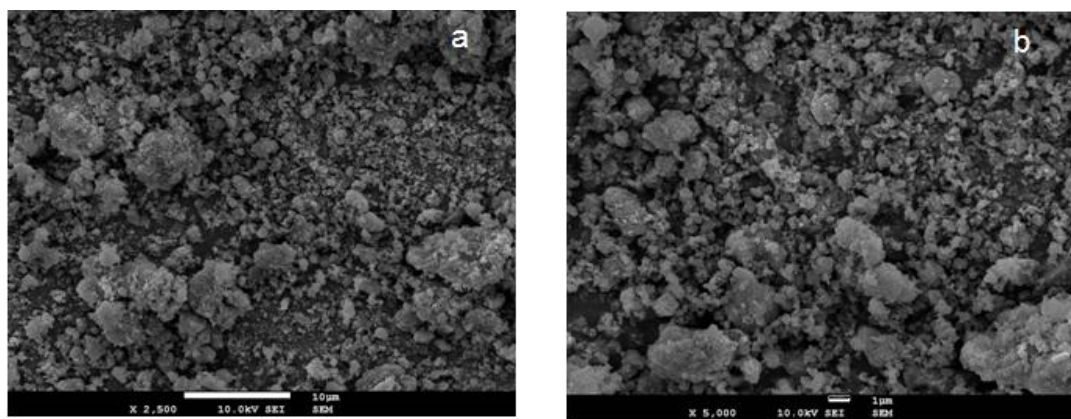


Figura 3.2 – Morfologia do zeólito HZSM-5 obtida por SEM; a) com uma ampliação de 2500X; b) com uma ampliação de 5000X

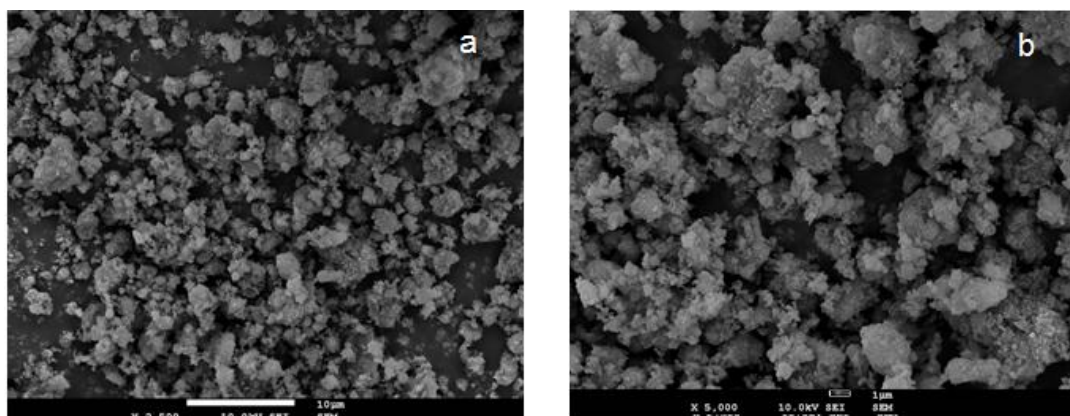


Figura 3.3 – Morfologia do zeólito NaHZSM-5_12 obtida por SEM; **a)** com uma ampliação de 2500X; **b)** com uma ampliação de 5000X

Analisando as figuras 3.2 e 3.3 observam-se aglomerados de partículas de forma arredondada. Assim, comparando a morfologia e o tamanho das partículas obtidos, por SEM, para ambos os zeólitos percebe-se que não há mudanças significativas entre o zeólito HZSM-5 e o NaHZSM-5_12. Portanto, pode-se concluir que o processo de troca iônica não alterou a morfologia nem o tamanho das partículas de zeólito.

O carvão activado NORIT GAC 1240 foi obtido comercialmente e o carvão mesoporoso foi preparado pelo método sol-gel. Não foi aplicado nenhum tratamento aos carvões.

3.2.2. Especificações dos Catalisadores

As especificações para os **zeólitos** usados encontram-se sumarizadas na tabela 3.2.

Tabela 3.1– Características dos zeólitos usados neste trabalho

Zeólitos	Al (% w/w) ^[a]	(Si/Al) _{molar} ^[a]	Acidez Total (mmol NH ₃ .g ⁻¹) ^[b]	Razão de Permuta ^[b]
HZSM-5	2,5	14,6	1,040	0
NaHZSM-5_0,51	2,5	13,8	0,516	49,9
NaHZSM-5_11	2,3	15,0	0,383	62,7
NaHZSM-5_12	2,4	14,8	0,205	79,9

^[a] A partir da análise química elementar.

^[b] A partir de análise de TPD de amónia.

A tabela 3.2 mostra as características do zeólito HZSM-5 antes e depois da permuta com nitrato de sódio. O zeólito HZSM-5 apresenta características diferentes após as permutas, diminuindo a acidez com as permutas. Relativamente às permutas verifica-se que após permutar com 0,5 M (NaHZSM-5_0,51) a razão de permuta é mais baixa, tendo uma acidez total semelhante ao zeólito HZSM-5. Após permutar com 1 M (NaHZSM-5_11), obtém-se uma

razão de permuta intermédia e portanto uma acidez total intermédia. Após duas permutas com 1 M (NaHZSM-5_12) verifica-se uma maior razão de permuta e como tal, uma acidez total menor. Por ordem decrescente de acidez tem-se: HZSM-5 > NaHZSM-5_0,51 > NaHZSM-5_11 > NaHZSM-5_12.

É de notar que as especificações também foram obtidas a partir do artigo citado.

Relativamente aos **carvões** usados, as tabelas abaixo mostram algumas características obtidas para estes materiais.

Para o carvão activado NORIT GAC 1240 tem-se:

Tabela 3.3 - Características do carvão activado NORIT GAC 1240

Carvão activado NORIT GAC 1240	
Área de B.E.T.	972 m ² /g
Área mesoporosa	125 m ² /g
Volume microporoso	0,367 cm ³ /g

As características do carvão mesoporoso são:

Tabela 3.4 - Características do carvão mesoporoso

Carvão mesoporoso	
Área total	740,8 m ² /g
Área externa	306,5 m ² /g
Área microporosa	434,4 m ² /g
Volume poroso total	0,55 cm ³ /g
Diâmetro médio dos poros	36,7 Å

3.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

3.3.1. Preparação das Amostras

Todos os ensaios foram realizados no aparelho *TA Instruments SDT 2960* com TGA/DSC.

Inicialmente, quando se liga o aparelho tem de se fazer passar um fluxo de azoto durante cerca de 30 minutos, antes de iniciar qualquer ensaio, de modo a limpar todo o ar que eventualmente o sistema possa conter. Depois do aparelho estar pronto para iniciar os ensaios, colocou-se uma amostra do composto que se pretendia estudar, puro ou misturada com o catalisador, num cadinho de alumina. A mistura do composto com o catalisador foi feita à temperatura ambiente. No que diz respeito a quantidades, colocaram-se cerca de 10 mg do composto e cerca de 1 mg de catalisador, de modo a obter-se aproximadamente 11-12 mg de mistura, ou seja, usou-se uma proporção de 10:1.

Este procedimento foi efectuado para todos os compostos já referidos (n-C₃₀, n-C₄₀, n-C₅₀ e para o PEAD).

3.3.2. Perfil de Temperaturas

Cada um dos ensaios foi realizado em atmosfera de azoto com um fluxo contínuo de 80 ml/min., desde da temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi mantida a temperatura de 600°C durante 10 minutos. Esta etapa é denominada de primeiro ciclo. No final desta etapa, o forno foi arrefecido e prosseguiu-se para o segundo ciclo, sendo as condições deste iguais às do ciclo anterior. Este ciclo tem como objectivo obter as linhas de base que são usadas no tratamento dos resultados, para o estudo cinético. Para os ensaios onde se usou a mistura dos compostos com o catalisador realizou-se, por fim, o terceiro ciclo, utilizando-se ar reconstituído, com um fluxo contínuo de 80 ml/min até à temperatura de 700°C, também com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.. O objectivo foi obter a percentagem de coque depositada nos zeólitos, em cada ensaio.

3.3.3. Equipamento

O equipamento de análise térmica TGA/DSC é formado por: uma **balança**, um **forno**, **controladores de fluxo de gás** e um **computador**. A figura 3.4 mostra este equipamento mais detalhadamente.



- a. Forno
- b. Balança
- c. Medidor do fluxo de gás
- d. Computador
- e. Linha de gás (N₂)

Figura 3.4 – Instalação de TGA/DSC

Os cadinhos de alumina onde todas as amostras foram colocadas podem ser observados na figura 3.5.

A figura 3.6 mostra os cadinhos suspensos no “braço” da balança, sendo estes posteriormente introduzidos no forno.



Figura 3.5 – Cadinhos de alumina

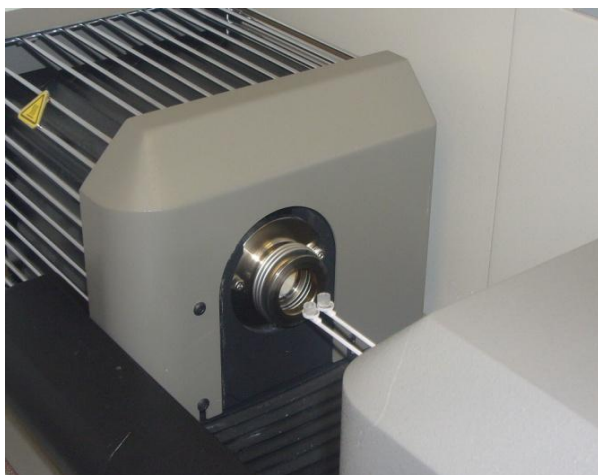


Figura 3.6 - Cadinhos suspensos no “braço” da termobalança

Os resultados obtidos por análise TGA/DSC foram registados usando o *Software TA Universal Analysis 2000*, sendo este bastante útil para a análise dos resultados obtidos em cada ensaio. Este *software* encontra-se no computador que se mantém ligado ao equipamento.

3.4. Análise dos Produtos por Cromatografia Gasosa

3.4.1. Recolha do Gás

Para recolher os produtos gasosos obtidos durante a degradação das amostras foi necessário colocar, à saída do forno do *TA Instruments SDT 2960*, um tubo de Teflon, em que uma das extremidades deste foi ligada directamente à saída do forno e a outra extremidade foi colocada dentro do balão de recolha, de modo a que o gás atravessa-se todo o tubo. O balão usado para a recolha, de 1000 ml de volume, foi completamente cheio com água e invertido para dentro do recipiente, também este contendo água, como se pode observar pelas figuras 3.7 e 3.8.



Figura 3.7 – Montagem do sistema de recolha dos produtos gasosos

A recolha dos produtos gasosos provenientes da degradação térmica e catalítica dos compostos estudados foi feita durante todo o período de tempo em que ocorreu a degradação.



Figura 3.8 – Recolha do gás e balão com os produtos gasosos recolhidos

Após a recolha dos gases retirou-se, do balão de recolha, 100 μ l de gases usando uma seringa própria para gases (*SGE Analytical Science*), de modo a serem analisados por cromatografia gasosa. Assim, injectou-se os 100 μ l no cromatógrafo *Shimadzu Gas Chromatography GC-9A*, que trabalha a uma pressão de azoto de 2 bar, equipado com uma coluna de KCl/Al_2O_3 , um detector de ionização por chama FID e uma razão de *split/split* do injector de 1:100, (Figura 3.9).

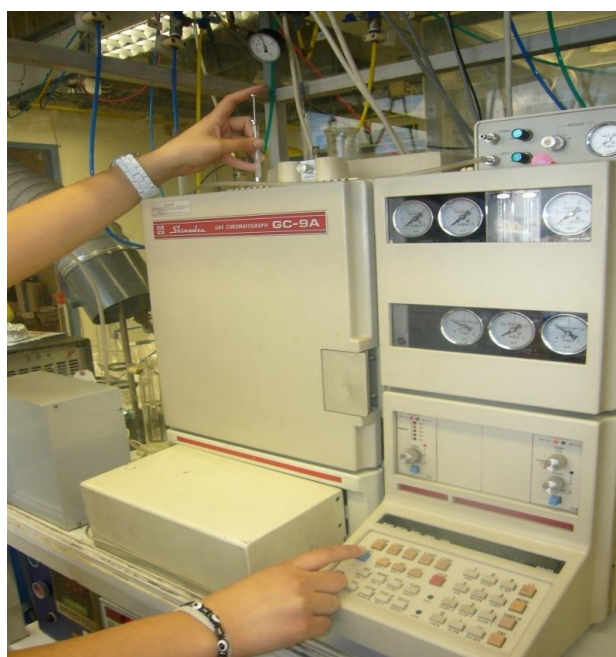


Figura 3.9 – Injeção de uma amostra de gases recolhidos

Os gases foram introduzidos no FID com um caudal de hidrogénio de 0,6 Kg/cm² e de ar de 0,5 Kg/cm².

Para determinar as áreas dos picos usou-se um integrador *ShimadzuC-R3A*.

3.4.2. Perfil de Temperaturas

A coluna foi aquecida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. desde 50°C, sendo esta a temperatura inicial, até 200°C. Esta temperatura é mantida constante durante 30 minutos. Este é o tempo em que ocorre a análise dos gases. Após concluída esta análise, a coluna foi novamente arrefecida até aos 50°C, ficando assim em condições de realizar uma nova injeção de amostra.

3.4.3. Equipamento

Como referido acima, o equipamento usado para a análise dos produtos gasosos foi um cromatógrafo *Shimadzu Gas Chromatography GC-9A*, bem como integrador *Shimadzu C-R3A*. A figura 3.10 mostra detalhadamente o equipamento mencionado.



- a. Coluna
- b. Injeção da amostra
- c. FID
- d. *Split*
- e. Secção de controlo
- f. Integrador

Figura 3.10 – Instalação de cromatografia gasosa

4. Resultados e Discussão

Este capítulo foi parcialmente baseado em:

- A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. Fonseca, M. A. Lemos, F. Lemos; *Using DSC/TG to analyze the kinetics of polyethylene degradation – catalytic cracking using HY and HZSM-5 zeolites*; *Reac Kinet Mech Cat* 99, 5-15 (2010)
- A. Coelho, I. M. Fonseca, I. Matos, M. M. Marques, Ana M. Botelho do Rego, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos; *Catalytic degradation of low and high density polyethylene polymerization catalysts: kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis*; *Applied Catalysis A: General* 374, 170-179 (2010)
- F. R. Zaggout, A. R. Al Mughari, A. Garforth; *Catalytic Degradation of high density polyethylene zeolites*; *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 36(2), 163-175 (2001)
- I. C. Neves, G. Botelho, A. V. Machado, P. Rebelo, S. Ramôa, M. F. R. Pereira, A. Ramanathan, P. Pescarmona; *Feedstock recycling of polyethylene over A1TUD-1 mesoporous catalyst*; *Polymer Degradation and Stability* 92, 1513-1519 (2007)
- A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos; *The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*; (Artigo a publicar)

Neste capítulo estão presentes os resultados obtidos no estudo da degradação térmica e catalítica dos compostos n-C₃₀, n-C₄₀, n-C₅₀ e do PEAD em atmosfera inerte usando a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento (TGA/DSC).

Primeiramente utilizou-se o zeólito HZSM-5 e modificações deste realizadas por permuta iônica com nitrato de sódio para estudar a degradação catalítica dos compostos de cadeia longa. Para o estudo da degradação catalítica do polietileno de alta densidade usaram-se carvões activados.

A análise dos gases obtidos em todos os ensaios realizados, quer na degradação térmica como na degradação catalítica, de todas as amostras estudadas também se apresenta neste capítulo.

Refere-se ainda o modelo cinético usado para o ajuste dos resultados experimentais obtidos por TGA/DSC de modo a obter os parâmetros cinéticos. Este modelo foi aplicado a todos os ensaios realizados, quer para os compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀ como para o PEAD.

4.1. Degradação Térmica e Catalítica de Alcanos de Cadeia Longa (n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀)

4.1.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

4.1.1.1. n-triacontano (n-C₃₀)

Nas figuras 4.1 e 4.2 estão ilustrados os perfis de decomposição térmica e catalítica do composto n-C₃₀, obtidos a partir de TGA/DSC.

Em anexo, B1 e B2, encontram-se dois exemplos dos perfis de decomposição térmica e catalítica para o composto n-C₃₀, obtido directamente por TGA/DSC, durante a realização dos ensaios.

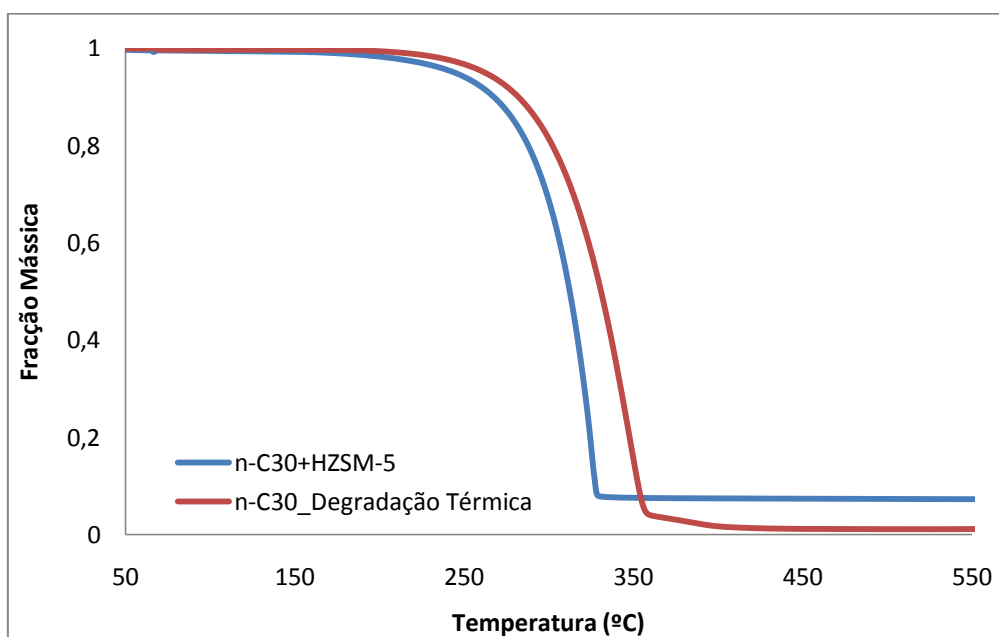


Figura 4.1 - Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C₃₀

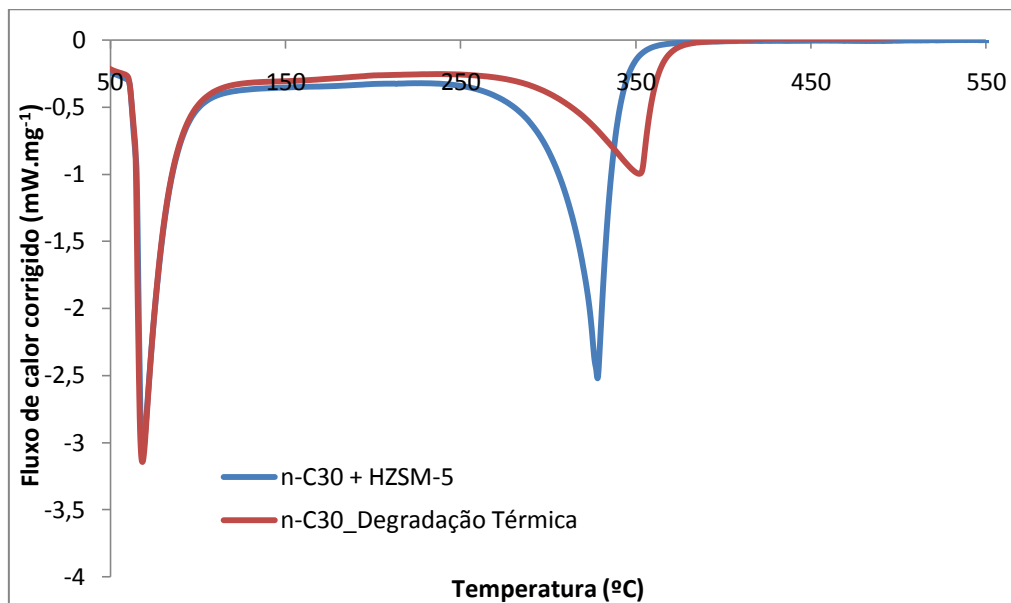


Figura 4.2 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C₃₀

Analisando a figura 4.2, verifica-se a existência de dois picos endotérmicos, quer nos resultados obtidos para a degradação térmica como para a degradação catalítica. Os primeiros picos correspondem à fusão do n-C₃₀, que ocorre aproximadamente à temperatura de 66°C. Em ambos os ensaios (n-C₃₀ + HZSM-5 e n-C₃₀_Degradação Térmica) estes picos coincidem visto que o composto em estudo é o mesmo. Esta temperatura encontra-se dentro do intervalo de fusão para este composto, que tendo em conta as especificações mencionadas anteriormente na secção Materiais e Métodos é entre 64 a 67°C. Não se verifica perda de massa associada à fusão, como se pode observar pelo gráfico da figura 4.1.

O segundo pico observado, em ambos os ensaios, diz respeito à degradação/vaporização do composto em causa e, como tal, é acompanhado por uma perda significativa de massa, como se pode constatar pela figura 4.1. Isto porque ocorrem sucessivas quebras nas ligações do composto durante a degradação do mesmo e vão sendo produzidos compostos cada vez mais pequenos, voláteis à temperatura da reacção que acabam por evaporar, levando então à perda de massa observada. É de notar que, embora o ponto de ebulição do composto n-C₃₀ seja aproximadamente 450°C ^[6] é expectável que uma grande parte seja evaporação do próprio n-C₃₀ e não apenas degradação do mesmo, uma vez que o fluxo de gás vai permitir que a vaporização ocorra a uma temperatura inferior à temperatura citada na literatura.

^[6] <http://www.caslab.com/n-Triacontane.php5> (consultado a 17 de Junho de 2011)

Para o ensaio n-C₃₀ com o zeólito HZSM-5, nota-se claramente que a temperatura inicial de decomposição é deslocada para um valor inferior àquele obtido na degradação térmica, isto significa que na presença do zeólito HZSM-5 é necessário uma menor quantidade de energia para a degradação do composto.

A tabela 4.1 mostra as temperaturas do máximo de velocidade de perda de massa obtidas para ambos os ensaios.

Tabela 4.1 - Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C₃₀ obtidas a partir dos resultados de TGA/DSC

	T _{Degradação} (°C)
n-C₃₀ + HZSM-5	328,5
n-C₃₀_Degradação Térmica	353,4

O coque formado no interior do zeólito HZSM-5 durante o ensaio foi medido por combustão em ar, como descrito na secção Materiais e Métodos e a sua quantidade está indicada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Percentagem de coque formada nos poros do catalisador para o ensaio com o composto n-C₃₀

	% de Coque
n-C₃₀ + HZSM-5	4,4

4.1.1.2. n-tetracontano (n-C₄₀)

Para os ensaios com o composto n-C₄₀, os perfis de decomposição térmica e catalítica são visíveis nas figuras 4.3 e 4.4.

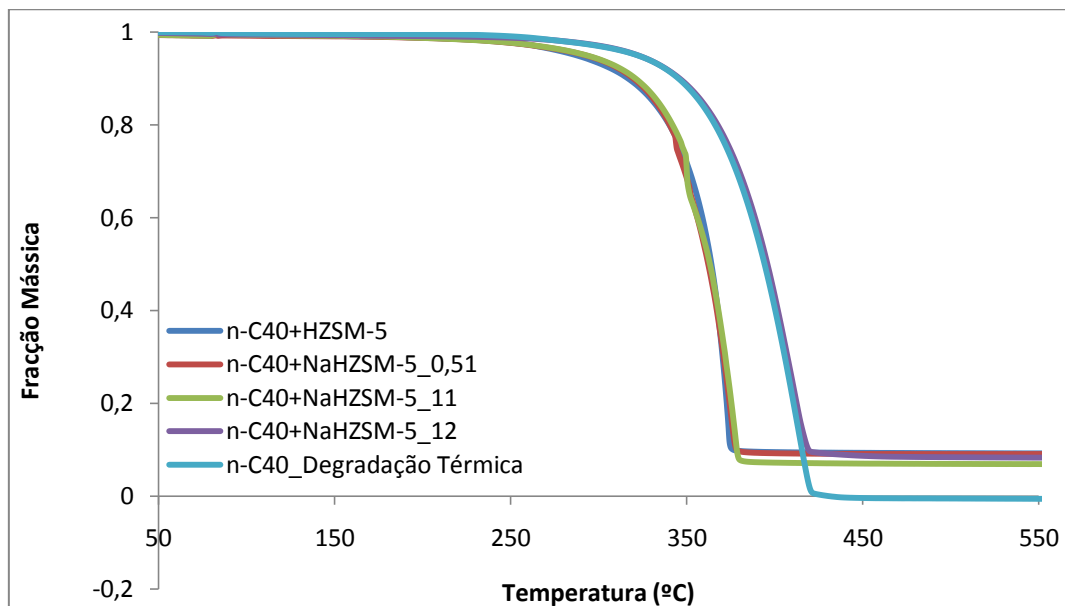


Figura 4.3 – Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C₄₀

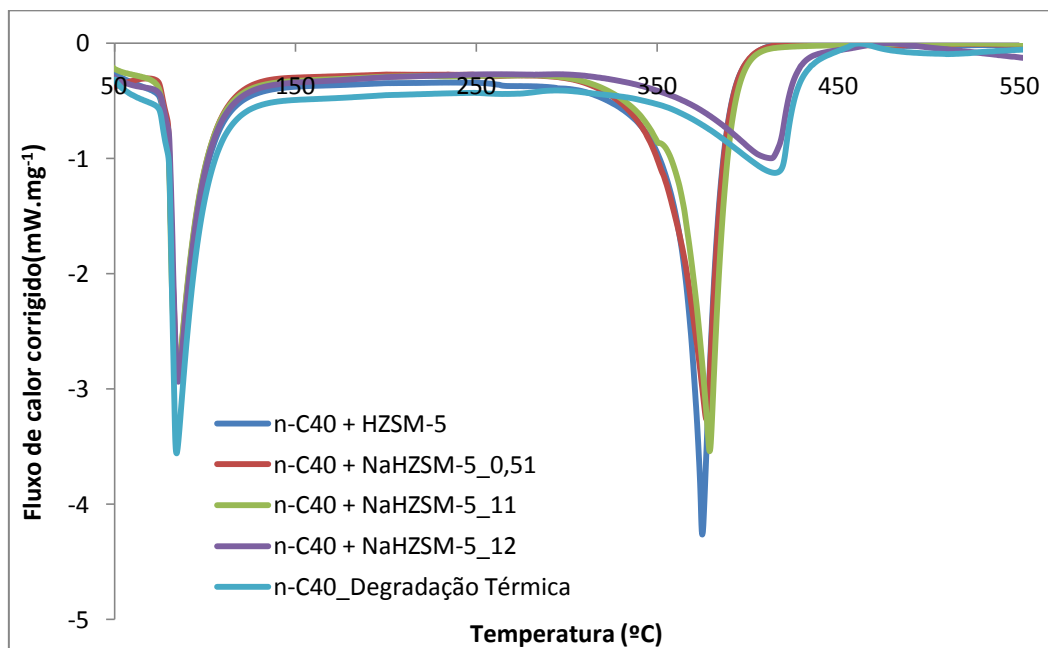


Figura 4.4 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C₄₀

Para todos os ensaios realizados com o composto n-C₄₀, também se verifica a existência de dois picos endotérmicos. Mais uma vez, o primeiro pico de cada ensaio corresponde à fusão do composto n-C₄₀. A temperatura a que esta ocorre é aproximadamente 80°C para todos os ensaios visto que o composto em causa é sempre o mesmo e também está

dentro do intervalo fornecido pela Fluka, 80 – 82°C. Também não há perda de massa associada, como se pode observar na figura 4.3.

Os segundos picos correspondentes a cada um dos ensaios dizem respeito à degradação/vaporização do composto e, uma vez mais, existe perda de massa associada à degradação, que é bastante visível no gráfico da figura 4.3. A razão pela qual se verifica esta perda de massa é semelhante à justificação dada para o composto anterior (n-C₃₀). Para este composto, a temperatura de ebulição verificada na literatura é 525°C ^[d], no entanto, também poderá haver aqui alguma vaporização pelas mesmas razões explicadas para o composto anterior (n-C₃₀).

No que diz respeito às temperaturas de degradação, verifica-se que à medida que aumenta a acidez do zeólito usado, a temperatura de degradação diminui. A degradação térmica apresenta uma temperatura bastante superior às temperaturas de degradação catalítica. Logo, conclui-se que o processo de degradação é mais eficiente com zeólitos mais ácidos, o que significa que existe uma elevada interacção entre os centros ácidos do zeólito e a cadeia linear do alceno n-C₄₀.

As temperaturas do máximo de velocidade de perda de massa para cada um dos ensaios efectuados para o composto n-C₄₀ encontram-se descritas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C₄₀ obtidas a partir dos resultados TGA/DSC

	T _{Degradação} (°C)
n-C ₄₀ + HZSM-5	373,8
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_0,51	377,6
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_11	378,9
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_12	410,9
n-C ₄₀ _Degradação Térmica	415,1

Relativamente ao coque formado, nos poros do catalisador, em cada um dos ensaios em que se usou catalisador, este encontra-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Percentagem de coque formada nos poros dos catalisadores para os ensaios com o composto n-C₄₀

	% de Coque
n-C ₄₀ + HZSM-5	5,9
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_0,51	4,9
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_11	5,8
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_12	4,3

^[d] http://www.vias.org/genchem/orgcomp_alkanes_list.html (consultado a 17 de Junho de 2011)

4.1.1.3. n-pentacontano (n-C₅₀)

De modo análogo ao estudo dos compostos n-C₃₀ e n-C₄₀, obtiveram-se também os perfis de decomposição térmica e catalítica para o n-C₅₀. Estes podem ser observados nas figuras 4.5 e 4.6.

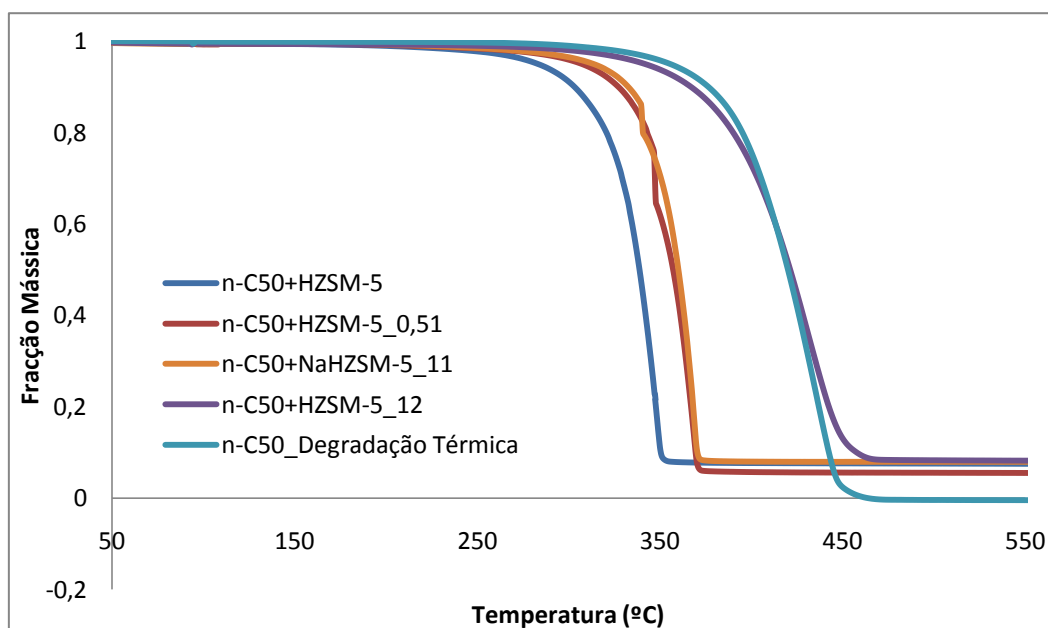


Figura 4.5 - Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do composto n-C₅₀

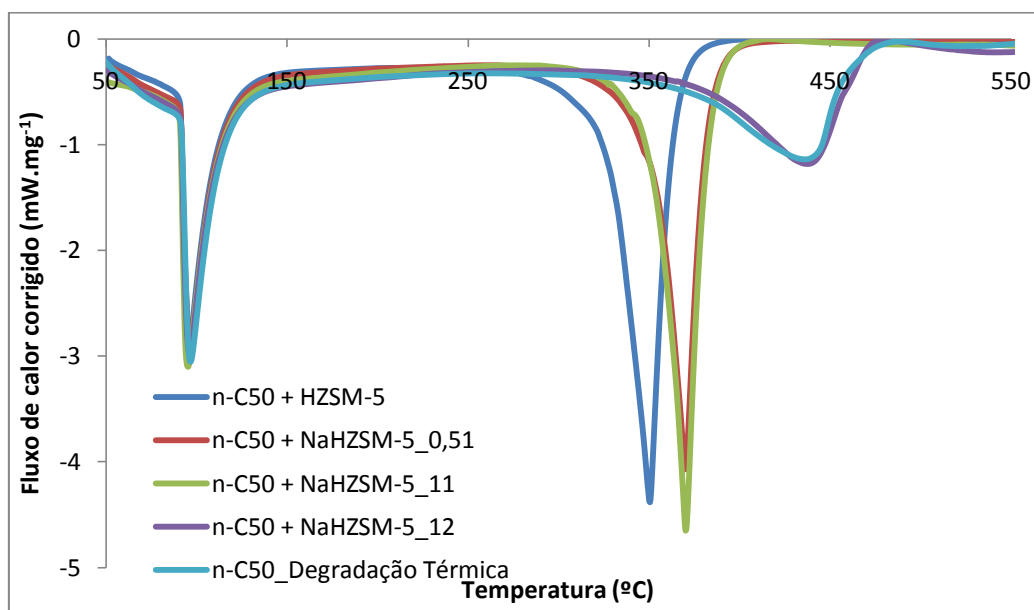


Figura 4.6 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do composto n-C₅₀

Mais uma vez, é visível a presença de dois picos endotérmicos para cada um dos ensaios feitos com este composto, sendo que o primeiro pico corresponde à fusão do mesmo. A temperatura de fusão obtida apresenta um valor aproximado de 93°C que também coincide com o valor dado pelo fornecedor. Tal como acontece com os compostos n-C₃₀ e n-C₄₀, também não se verificou qualquer perda de massa associada à fusão, como mostra o gráfico da figura 4.5.

Os segundos picos para cada um dos ensaios correspondem à degradação/vaporização do alcano n-C₅₀, que é acompanhada por uma perda de massa acentuada, como pode ser observado pela figura 4.5. A temperatura de ebulição do n-C₅₀ referida na literatura é 575°C [d]. A justificação é a mesma já referida para os compostos estudados anteriormente.

Mais uma vez, as temperaturas de degradação diminuem com a utilização de zeólitos mais ácidos, sendo que a temperatura obtida para a degradação térmica e para a degradação com o catalisador menos ácido (NaHZSM-5_12) foi bastante semelhante, como se pode observar pela tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Temperaturas de degradação térmica e catalítica do composto n-C₅₀ obtidas a partir dos resultados TGA/DSC

	T _{Degradação} (°C)
n-C ₅₀ + HZSM-5	350,0
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51	370,3
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11	370,9
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12	436,9
n-C ₅₀ _Degradação Térmica	437,2

A tabela 4.6 mostra a percentagem de coque formada no interior do catalisador, em cada ensaio, para o composto n-C₅₀.

Tabela 4.6 – Percentagem de coque formada nos poros dos catalisadores para os ensaios com o composto n-C₅₀

	% de Coque
n-C ₅₀ + HZSM-5	4,1
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51	5,4
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11	0,9
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12	5,6

[d] http://www.vias.org/genchem/orgcomp_alkanes_list.html (consultado a 17 de Junho de 2011)

É importante notar que no caso do composto n-C₃₀ fez-se apenas o estudo da degradação térmica e da degradação usando o zeólito HZSM-5. Não se usaram as amostras modificadas, ou seja, os zeólitos NaHZSM-5_0,51, NaHZSM-5_11 e o NaHZSM-5_12. Isto porque como se trata de um composto de cadeia mais pequena, existe muito mais evaporação do que nos outros compostos e por isso não se iriam notar grandes diferenças nos resultados quando se usassem os zeólitos permutados, assim optou-se apenas por comparar os resultados entre o zeólito mais ácido com a degradação na ausência de catalisador.

Relativamente à análise dos perfis de degradação obtidos a partir de TGA/DSC para os três alcanos de cadeia longa (n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀) pode-se concluir que são sempre obtidos dois picos endotérmicos para todos os ensaios. O primeiro corresponde sempre à fusão do composto e o segundo corresponde à sua degradação. Verifica-se que não há qualquer alteração na massa da amostra durante a fusão. No entanto sempre que ocorre degradação, quer seja térmica quer seja catalítica observa-se uma perda de massa bastante acentuada. Este facto ocorre porque durante o processo de degradação, os compostos sofrem sucessivas quebras de ligações, originando moléculas cada vez mais pequenas. Estas moléculas quando suficientemente pequenas tornam-se voláteis à temperatura à qual ocorre a reacção e acabam por evaporar, daí a perda de massa observada.

Para todos os compostos estudados verificou-se que a presença do catalisador afecta o processo de decomposição, reduzindo consideravelmente a temperatura máxima de decomposição, ou seja, as temperaturas de degradação diminuíram com o aumento da acidez dos zeólitos. Assim, para zeólitos mais ácidos, a quantidade de energia necessária à degradação é menor, tornando o processo mais eficiente.

Outro aspecto importante é, por exemplo, quando se compara a temperatura à qual se inicia a degradação térmica dos três alcanos lineares, observando-se que esta é mais elevada para o n-C₅₀ e mais baixa para o n-C₃₀. Assim, pode-se concluir que compostos com cadeias mais longas degradam a temperaturas mais elevadas do que os compostos de cadeias mais pequenas, pois é necessário uma maior quantidade de energia para que ocorra a quebra das ligações.

Na degradação de todos os compostos, verifica-se que a quantidade de coque formada nos poros do catalisador foi muito reduzida, como se pode constatar nas tabelas 4.2, 4.4 e 4.6. O coque formado no interior dos zeólitos vai bloquear o acesso aos centros ácidos e, portanto, a quantidade de centros ácidos diminui, levando à desactivação do catalisador. Assim, como se obteve pouca quantidade de coque, pode-se concluir que o zeólito HZSM-5 apresenta uma resistência significativa à desactivação, devido à natureza do tamanho reduzido de poros que apresenta.

A figura 4.7 mostra a temperatura de degradação obtida em função do número de centros ácidos totais que foram medidos por TPD, para cada um dos compostos em estudo.

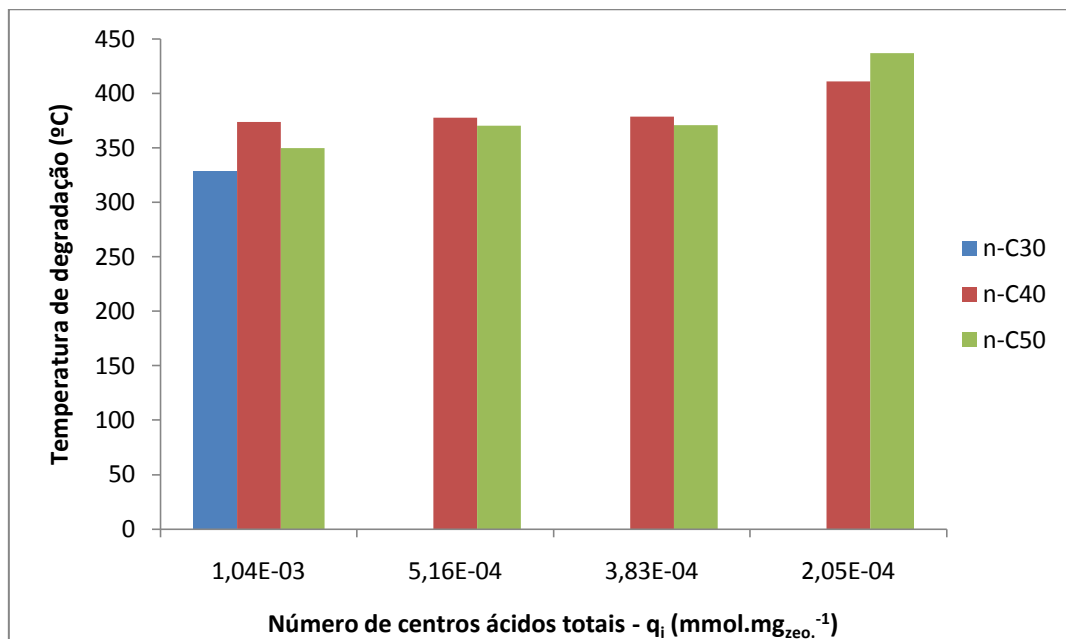


Figura 4.7 – Temperatura de degradação obtida em função do número de centros ácidos totais para cada um dos compostos em estudo

Pela análise do gráfico pode-se verificar claramente que à medida que o número de centros ácidos diminui, a temperatura de degradação aumenta. Este facto é observável tanto para o n-C₄₀ como para o n-C₅₀. No caso do composto n-C₃₀, como só se usou o zeólito HZSM-5, pelas razões explicadas anteriormente, não se consegue fazer esta análise.

É importante realçar ainda que à medida que o comprimento da cadeia de carbonos aumenta deveria de aumentar também a temperatura de degradação, sendo isto o que se esperaria obter, pois quanto maior é a cadeia do composto, mais energia será necessária fornecer para que ocorra a sua degradação. Quando se comparam as temperaturas de degradação térmica dos compostos em estudo este facto é observável, como foi descrito acima, no entanto, quando se comparam temperaturas de degradação usando os diferentes catalisadores, figura 4.7, este facto não se verifica por completo. Entre os compostos n-C₄₀ e n-C₅₀ verificam-se temperaturas de degradação muito semelhantes e em alguns casos tem-se a temperatura de degradação do composto de cadeia maior (n-C₅₀) inferior à obtida para o n-C₄₀.

4.1.2. Modelo Cinético

Nos processos de degradação ocorrem reacções de *cracking*, através de sucessivas quebras nas ligações da estrutura dos compostos, formando-se moléculas relativamente pequenas. Assim, o modelo cinético usado para descrever as reacções de *cracking* considera que para cada quebra de ligação é necessária uma certa quantidade de energia, que se pode observar por DSC. Em contrapartida, por TGA só são registadas perdas de massa e verificou-se que nem todas as quebras de ligação foram acompanhadas de perda de massa, isto porque

só é detectada perda de massa quando as moléculas geradas pelo *cracking* são suficientemente pequenas para passarem à fase gasosa. É importante destacar que as quebras iniciais podem levar à formação de moléculas ainda muito grandes que não são voláteis à temperatura à qual a reacção ocorre e portanto, não se detecta uma mudança muito significativa na massa.

Assim, combinando ambas as técnicas, TGA/DSC, é possível descrever completamente o processo de degradação.

O modelo computacional que foi usado tem como objectivo a interpretação dos resultados experimentais que foram obtidos.

Este modelo baseia-se em balanços materiais e de energia para o número de ligações da amostra que variam ao longo do tempo.

O número de ligações C-C por unidade de massa de um determinado composto é dado por:

$$N = \frac{\frac{n-1}{2}}{\frac{14n+2}{2}}$$

Equação 1

Onde n é o número de átomos de carbono da molécula.

Para os alcanos de cadeia longa que foram usados, n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀, o n foi substituído por 30, 40 e 50, respectivamente.

Para o PEAD assumiu-se que este polímero é constituído por cadeias muito longas de alcanos, pelo que se faz tender n para o infinito. Deste modo a equação 1 reduz-se a:

$$N = \frac{1}{28}$$

Equação 2

O balanço ao número de ligações (N) assume que estas ligações vão ser reduzidas de duas formas: pelas reacções de *cracking*, quer termicamente ou com um catalisador presente, para produzir moléculas mais pequenas e pela evaporação dessas mesmas moléculas, levando à formação dos produtos em fase gasosa.

A equação do balanço ao número de ligações quebradas é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = -k(T)N + \frac{dm}{dt}\alpha$$

Equação 3

Onde α é o número médio de ligações quebradas para a fase gasosa, por unidade de material evaporado, num dado momento, $\frac{dm}{dt}$ corresponde à perda de massa e $k(T)$ é descrito pela lei de Arrhenius, visto que se assume uma reacção de 1ª ordem.

Tem-se:

$$k(T) = k_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$$

Equação 4

Em que, T_{ref} é a temperatura de referência escolhida no intervalo onde se verifica uma perda de massa significativa, escolheu-se 300°C (573 K), E_a é a energia de activação da reacção e k_{ref} é a constante cinética na temperatura de referência.

Obtém-se então:

$$\frac{dN}{dt} = -k_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} N + \frac{dm}{dt} \alpha$$

Equação 5

É de notar que, no modelo, não foi considerada nenhuma desactivação, embora se tenha medido esta quantidade no final de cada ensaio, tendo-se verificado que se formou relativamente pouco, embora seja expectável que tenha havido perda de actividade ao longo do tempo (Tabelas 4.2, 4.4 e 4.6). No entanto, a desactivação poderá ter um impacto relativamente reduzido nos resultados porque no balanço energético, o termo cinético predomina no início da reacção enquanto que para temperaturas mais elevadas, onde a desactivação é mais susceptível de ter maior impacto, o termo predominante no balanço energético é o que corresponde à evaporação.

Também é possível estimar o fluxo de calor, que é medido pelo aparelho, através da realização de um balanço de energia ao cadinho, assumindo que o aparelho é capaz de compensar correctamente os fluxos necessários.

Existem três contribuições para o fluxo de calor, são eles, a entalpia de vaporização correspondente à evaporação dos produtos, a entalpia de ligação correspondente ao processo de quebra das ligações e o calor necessário para aquecer a amostra.

De acordo com esta abordagem, o fluxo de calor é dado por:

$$Fluxo\ de\ Calor = -mC_p \frac{dT}{dt} - k(T)N\Delta H_{C-C} + \Delta H_{vap} \frac{dm}{dt}$$

Equação 6

Onde m é a massa da amostra num determinado momento, que é obtida experimentalmente, C_p é a capacidade térmica/calorífica do composto, ΔH_{C-C} é a entalpia média correspondente à quebra das ligações C-C, ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização média por unidade de massa.

Este método é efectuado apenas no intervalo de temperaturas onde a degradação ocorre.

Os parâmetros de ajuste obtidos foram: k_{ref} , E_a , α , E_a^α , C_p , ΔH_{C-C} e ΔH_{vap} .

Assumiu-se também que o tempo de resposta do sensor foi finito. Este é o tempo que o sensor demora a dar a resposta.

A equação 5 foi resolvida numericamente, usando o método de Euler.

Os parâmetros do modelo foram estimados pelo procedimento dos mínimos quadrados, usando a soma do quadrado dos resíduos sobre o fluxo de calor como a função objectivo a ser minimizada.

$$F.O. = \sum [(fluxo\ de\ calor)_{exp} - (fluxo\ de\ calor)_{comp}]^2$$

Equação 7

O procedimento de optimização foi realizado usando a ferramenta “*Solver*” do excel.

O modelo proporciona ajustes bastante aceitáveis para os dados experimentais, como pode ser observado nas figuras 4.8 – 4.19.

4.1.2.1. n-triacontano (n-C₃₀)

O ajuste do modelo cinético aos dados experimentais obtidos para os ensaios realizados com o composto n-C₃₀ encontra-se representado nas figuras 4.8 e 4.9.

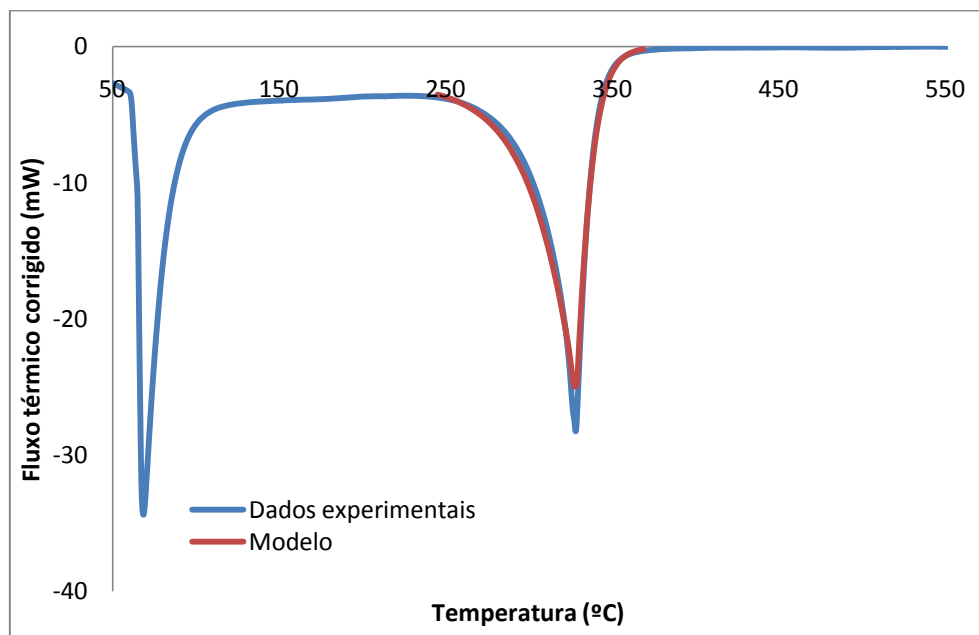


Figura 4.8 - Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₃₀ + HZSM-5

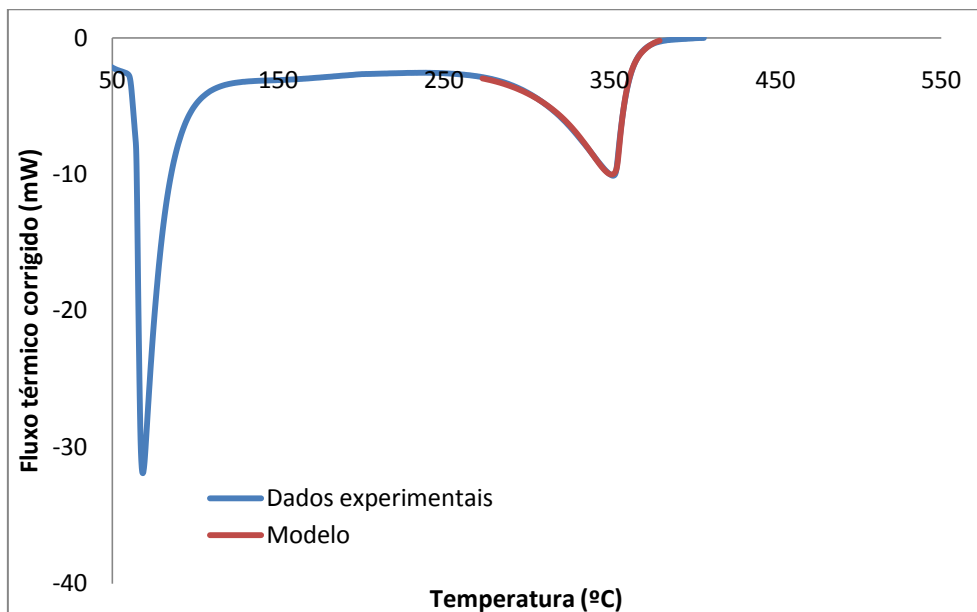


Figura 4.9 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C₃₀

No que diz respeito aos parâmetros obtidos com base no modelo matemático aplicado, estes podem ser observados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C₃₀ na degradação térmica e catalítica

Parâmetros Cinéticos	n-C ₃₀ + HZSM-5	n-C ₃₀ _Degradação Térmica
$k_{ref(300^{\circ}C)} (min^{-1})$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	58	335
$\Delta H_{C-c}(kJ.mol^{-1})$	$5,10 \times 10^{-1}$	3,02
$\Delta H_{vap.}(kJ.mol^{-1})$	511	231
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$6,11 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-2}$
$E_a^{\alpha} (kJ.mol^{-1})$	76	58
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	1,48	1,35

Comparando os valores obtidos para cada um dos ensaios, verifica-se que a constante cinética à temperatura de referência é ligeiramente superior para o ensaio n-C₃₀/HZSM-5, uma vez que, na presença de catalisador, a reação ocorre mais rapidamente e conseqüentemente há um aumento desta constante. Quanto à energia de ativação nota-se que esta apresenta uma diminuição acentuada no ensaio onde se utilizou o zeólito, tal como se esperava. As entalpias de ligação e vaporização variam ligeiramente. Verificam-se entalpias de ligação

bastante baixas em ambos os ensaios. As entalpias de vaporização apresentam a mesma ordem de grandeza para ambos os ensaios, no entanto aumenta com a utilização de catalisador, ou seja, foi necessário uma maior quantidade de energia para as moléculas do composto passarem para a fase gasosa. Esta observação pode estar ligada ao facto de ser possível que haja alguma parte da reacção que ocorre de forma simultânea com a evaporação dos respectivos produtos, sendo, portanto, difícil separar a componente de evaporação (medida pela variação de massa experimental) e a da reacção. O valor obtido para α também foi semelhante em ambos os ensaios realizados. No que diz respeito aos valores de C_p , tanto para a degradação térmica como para o ensaio com o zeólito, obtiveram-se valores semelhantes e bastante próximos do valor tabelado na literatura para este composto, $\approx 1,32 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$ [e], levando a crer que estes valores são independentes da acidez dos catalisadores.

4.1.2.2. n-tetracontano (n-C₄₀)

Efectuou-se também o ajuste aos dados experimentais obtidos para o n-C₄₀, para os vários ensaios, ou seja, para a degradação térmica deste e aquando a utilização do zeólito HZSM-5 e após permuta com NaNO₃.

As figuras 4.10 – 4.14 representam o ajuste do modelo para os diferentes zeólitos.

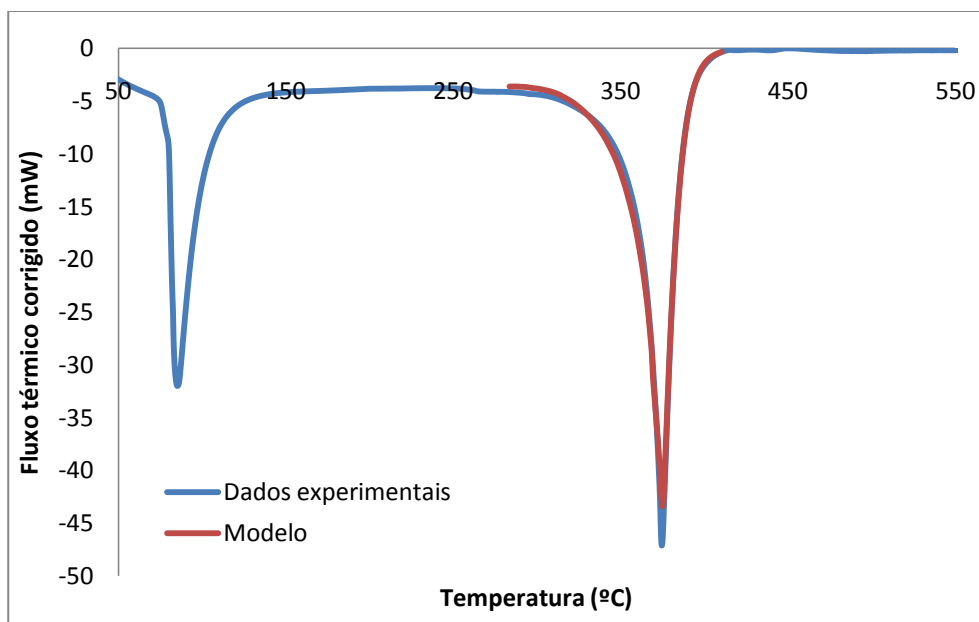


Figura 4.10 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₄₀ + HZSM-5

[e] E. S. Domalski and E. D. Hearing; *Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase*; Volume II; (1989)

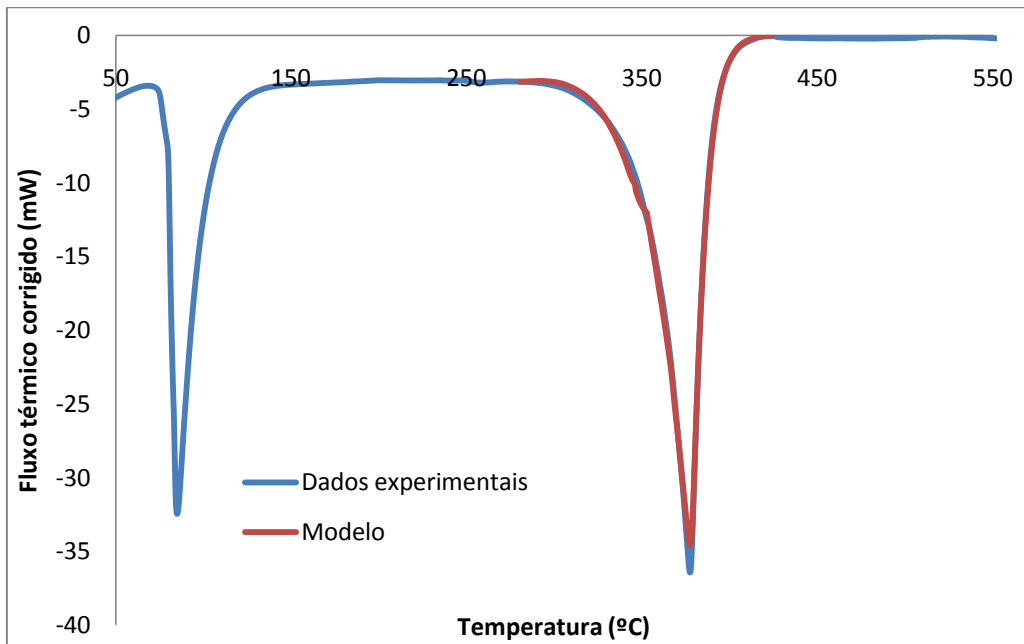


Figura 4.11 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₄₀ + NaHZSM-5_0,51

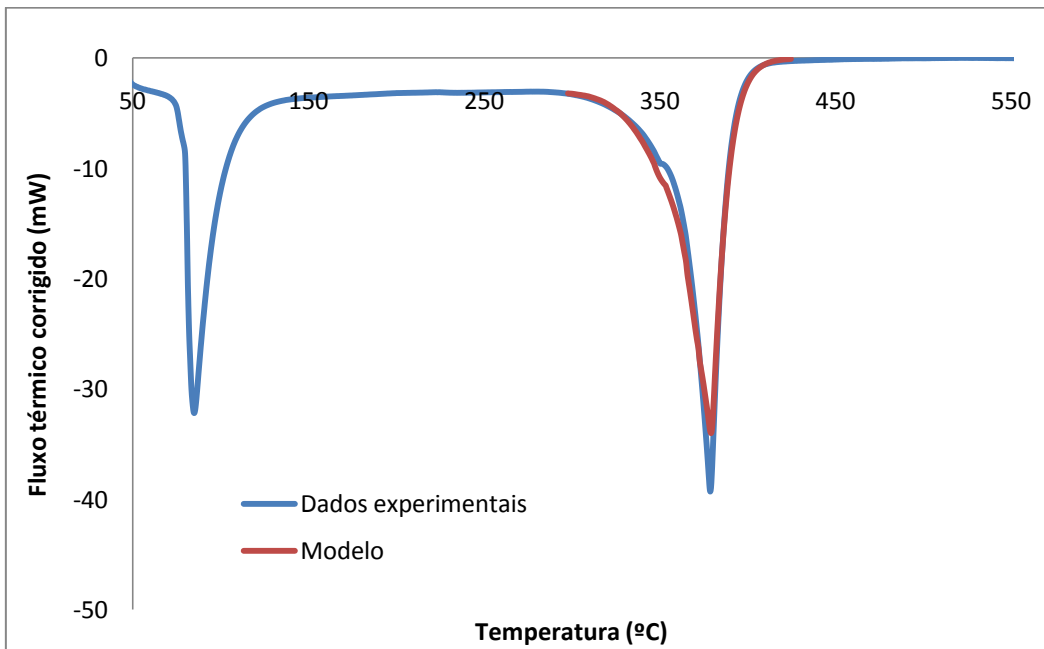


Figura 4.12 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₄₀ + NaHZSM-5_11

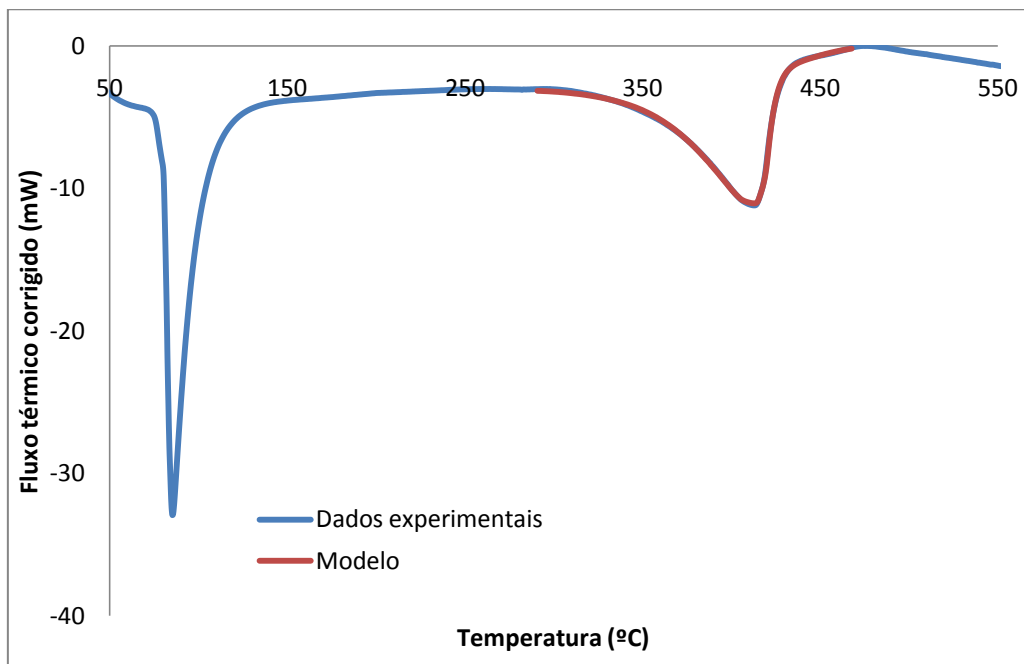


Figura 4.13 - Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₄₀ + NaHZSM-5_12

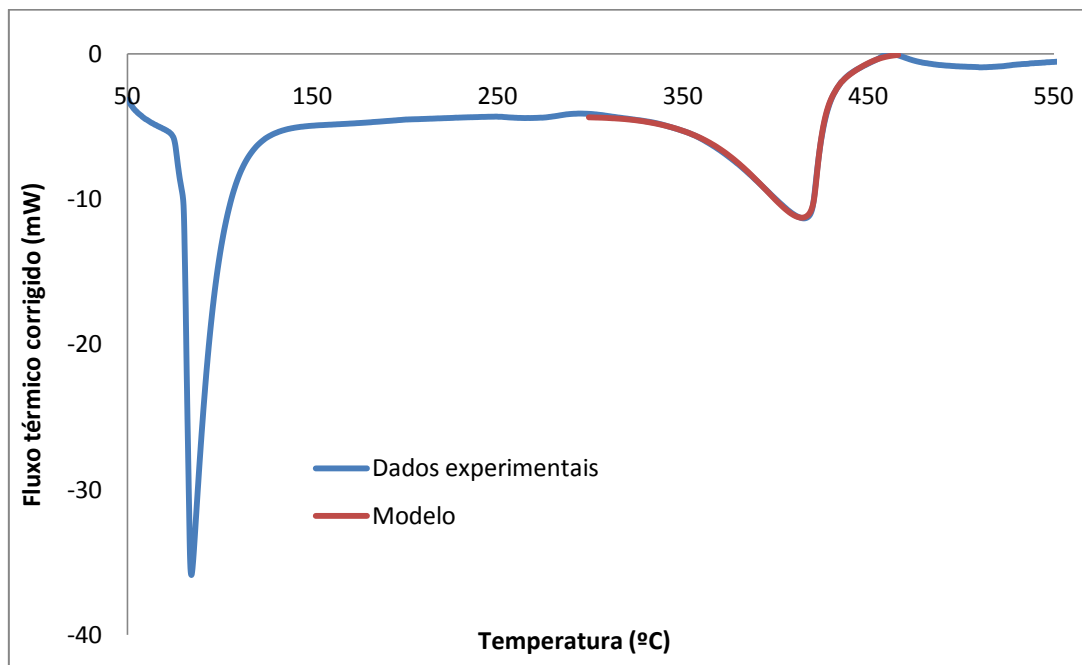


Figura 4.14 - Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C₄₀

Tabela 4.8 - Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C₄₀ na degradação térmica e catalítica

Parâmetros Cinéticos	n-C ₄₀ + HZSM-5	n-C ₄₀ + NaHZSM-5_0,51	n-C ₄₀ + NaHZSM-5_11	n-C ₄₀ + NaHZSM-5_12	n-C ₄₀ Degradação Térmica
$k_{ref(300^{\circ}C)} (min^{-1})$	$8,9 \times 10^{-1}$	$7,1 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-1}$	$4,08 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-4}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	42	54	58	126	190
$\Delta H_{C-C} (kJ.mol^{-1})$	1,57	1,38	1,73	2,59	3,15
$\Delta H_{vap.} (kJ.mol^{-1})$	727	737	749	257	240
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$5,6 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$
$E_a^{\alpha} (kJ.mol^{-1})$	84	84	92	31	44
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	1,15	$5,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$	1,74	2,53

Após o ajuste do modelo aos dados experimentais obtidos para o alcano n-C₄₀, obtiveram-se os parâmetros cinéticos da reacção para todos os ensaios. Estes parâmetros estão patentes na tabela 4.8.

Quando se comparam os valores obtidos para a constante cinética à temperatura de referência para todos os ensaios, verifica-se que esta aumenta à medida que se usam zeólitos mais ácidos, obtendo-se o maior valor de constante cinética para o ensaio com o HZSM-5 e o menor valor no ensaio da degradação térmica. Este resultado está de acordo com o que se esperava obter, uma vez que os zeólitos mais ácidos são mais eficientes para a reacção de pirólise. As energias de activação diminuem bastante com a utilização dos zeólitos mais ácidos. Nota-se mesmo uma diminuição muito acentuada entre a degradação térmica do n-C₄₀ e a degradação catalítica com o HZSM-5. As entalpias de ligação e de vaporização mantêm-se praticamente na mesma ordem de grandeza para todos os ensaios. No entanto verificam-se entalpias de vaporização um pouco elevadas para alguns dos ensaios, particularmente para os ensaios com catalisadores mais activos, provavelmente pelos motivos já apresentados quando se discutiu os resultados do n-triacontano. No caso dos valores obtidos para α , estes não variam muito, mantendo-se praticamente sempre na mesma ordem de grandeza. Os valores de C_p variaram um pouco de ensaio para ensaio, nomeadamente nos ensaios com n-C₄₀/NaHZSM-5_0,51 e n-C₄₀/NaHZSM-5_11, em que se obtiveram valores relativamente baixos para este parâmetro.

4.1.2.3. n-pentacontano (n-C₅₀)

Para o alcano linear n-C₅₀ aplicou-se também o modelo, tanto para os dados experimentais obtidos na degradação térmica como para os dados experimentais com a utilização dos zeólitos.

Os gráficos 4.15 – 4.19 mostram o ajuste do modelo aos dados experimentais obtidos.

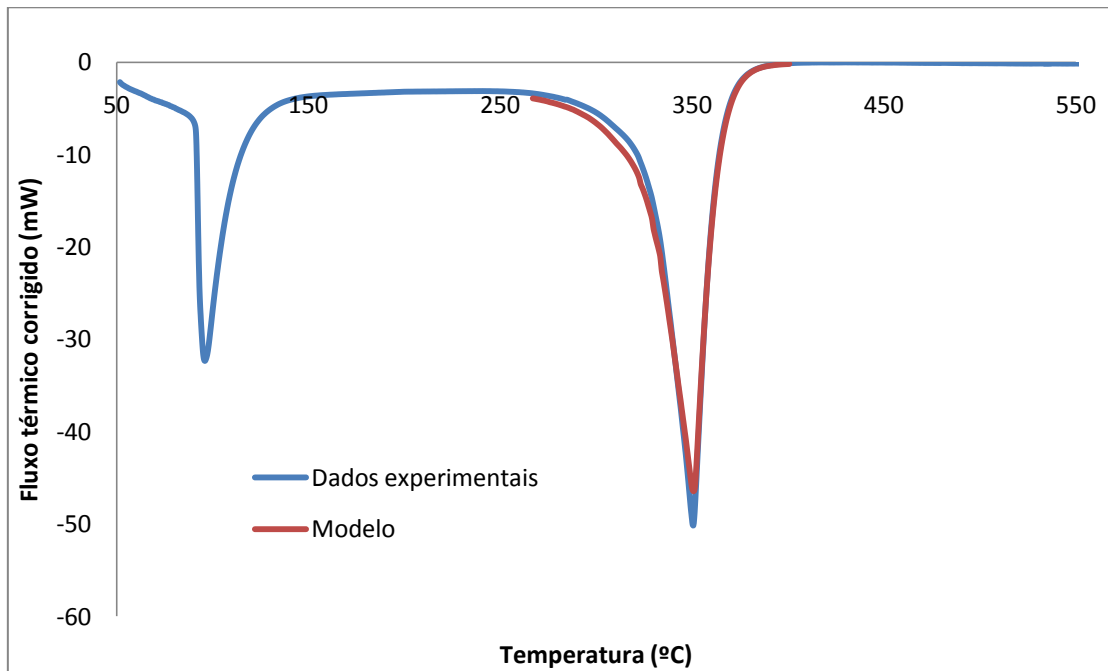


Figura 4.15 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a n-C₅₀ + HZSM-5

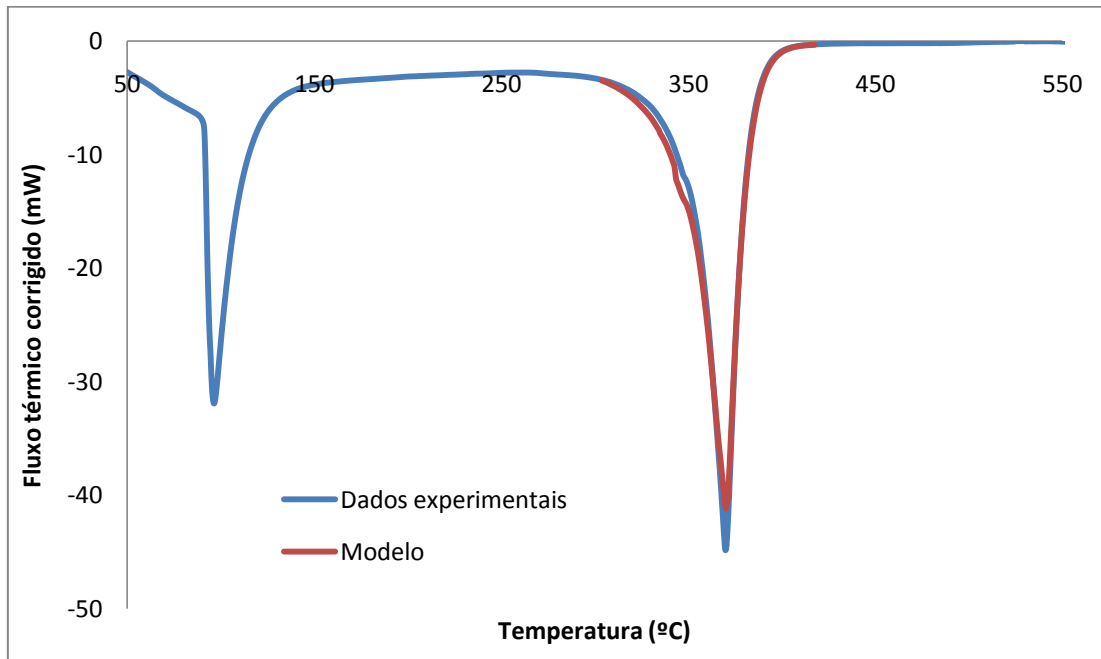


Figura 4.16 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₅₀ + NaHZSM-5_0,51

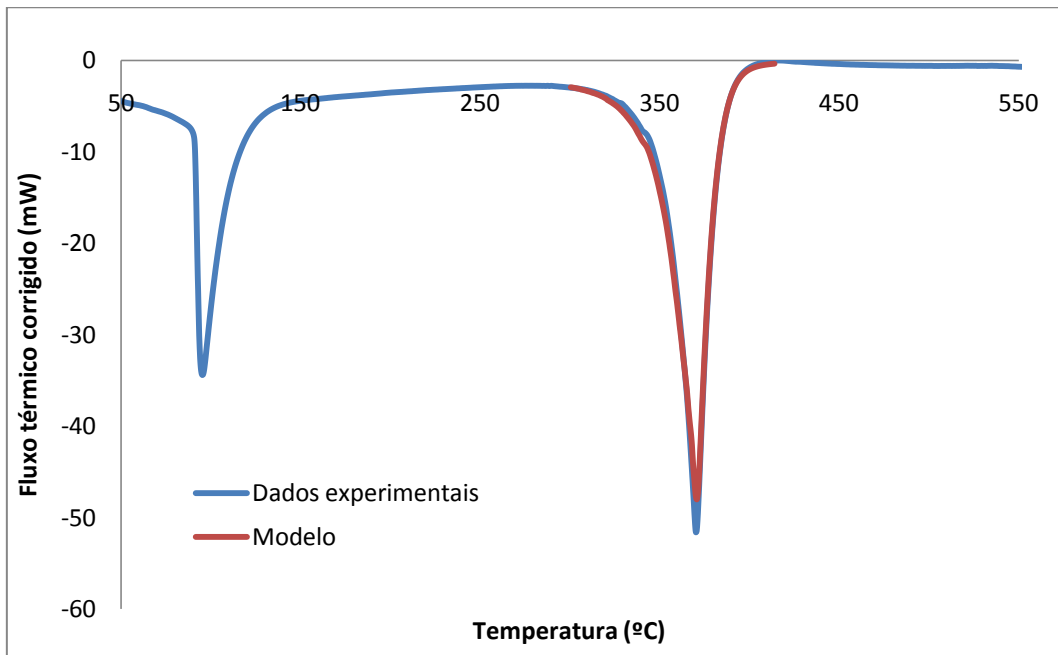


Figura 4.17 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₅₀ + NaHZSM-5_11

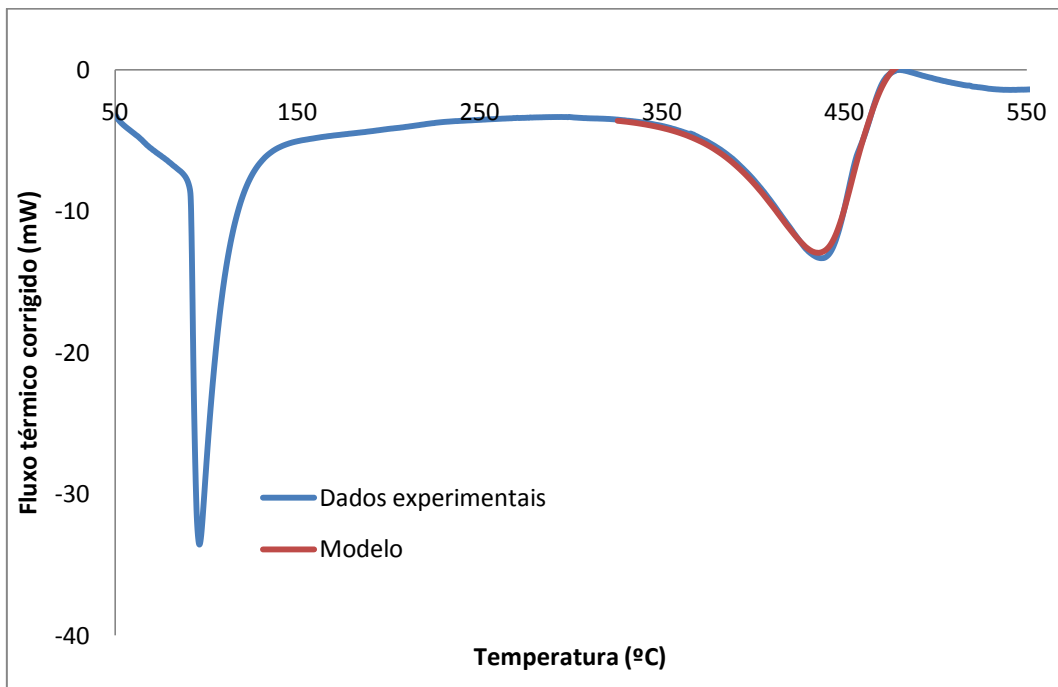


Figura 4.18 - Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o n-C₅₀ + NaHZSM-5_12

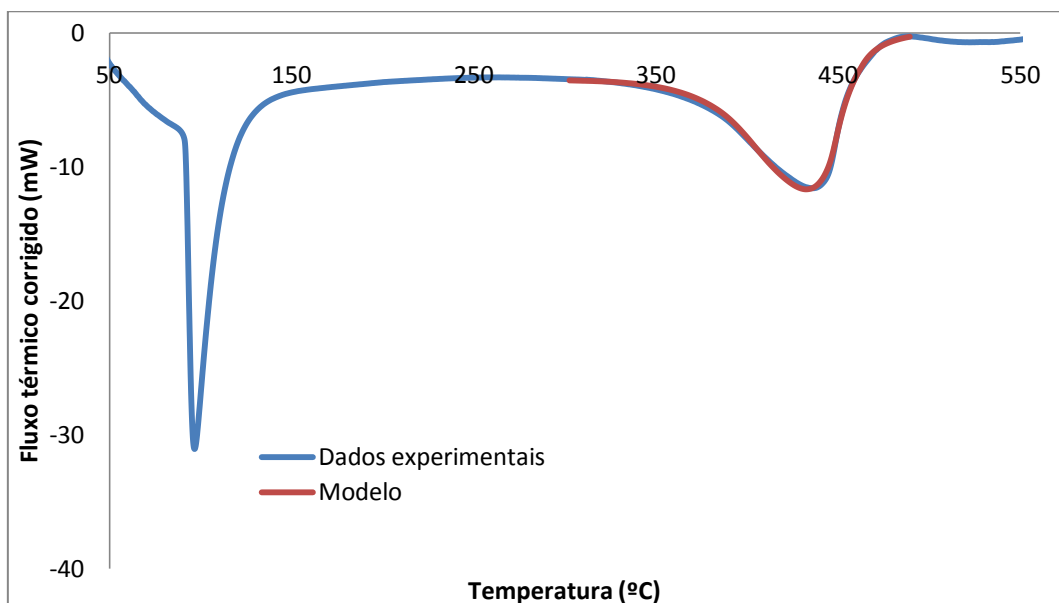


Figura 4.19 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para a degradação térmica do n-C₅₀

Os parâmetros obtidos com base na aplicação do modelo aos resultados experimentais para a degradação do n-C₅₀, térmica e catalítica estão representados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do composto n-C₅₀ na degradação térmica e catalítica

Parâmetros Cinéticos	n-C ₅₀ + HZSM-5	n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51	n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11	n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12	n-C ₅₀ _Degradação Térmica
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	$1,1 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$9,42 \times 10^{-3}$	$6,48 \times 10^{-4}$	$9,91 \times 10^{-4}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	23	53	127	138	151
$\Delta H_{C-c} (kJ.mol^{-1})$	3,31	9,76	10,0	6,00	10,0
$\Delta H_{vap.} (kJ.mol^{-1})$	779	736	750	340	188
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$5,58 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$3,24 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-6}$	$9,28 \times 10^{-4}$
$E_a^{\alpha} (kJ.mol^{-1})$	41	53	52	42	80
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	1,05	$8,8 \times 10^{-1}$	1,23	1,88	2,04

Tal como foi efectuado para os compostos anteriores, neste caso também se obtiveram os parâmetros cinéticos com base no modelo matemático aplicado aos dados experimentais. A tabela 4.9 mostra todos os parâmetros obtidos para todos os ensaios realizados.

De forma análoga aos outros alcanos estudados, para o n-C₅₀ verifica-se que a constante cinética também aumenta à medida que se usam zeólitos mais ácidos. Verifica-se, uma vez mais, que a constante cinética é mais elevada para o ensaio com o zeólito mais ácido

e é mais baixa para o ensaio da degradação do composto sem a presença de qualquer catalisador. Quanto aos valores para as energias de activação constatou-se o mesmo facto já observado para os alcanos n-C₃₀ e n-C₄₀, ou seja, diminuíram bastante com a acidez dos zeólitos. No que se refere às entalpias de ligação e vaporização, pode-se afirmar que estas apresentam em todos os ensaios praticamente a mesma ordem de grandeza, no entanto, as entalpias de vaporização apresentam-se um pouco mais elevadas para os ensaios com os zeólitos mais ácidos. Os valores obtidos para α mantêm-se praticamente sempre na mesma ordem de grandeza, não sendo verificadas alterações muito significativas. Os valores de C_p tendem a diminuir ligeiramente para os ensaios com os zeólitos mais ácidos, no entanto, as diferenças também não são muito significativas.

4.1.3. Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa

A distribuição dos produtos obtidos na degradação térmica e catalítica dos compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀ com o zeólito HZSM-5 e após três permutas deste com nitrato de sódio apresenta-se nas figuras 4.20 – 4.22.

As razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos bem como a percentagem molar de aromáticos obtidos para cada ensaio também se encontram apresentadas nas tabelas 4.10 – 4.12.

4.1.3.1. n-triacontano (n-C₃₀)

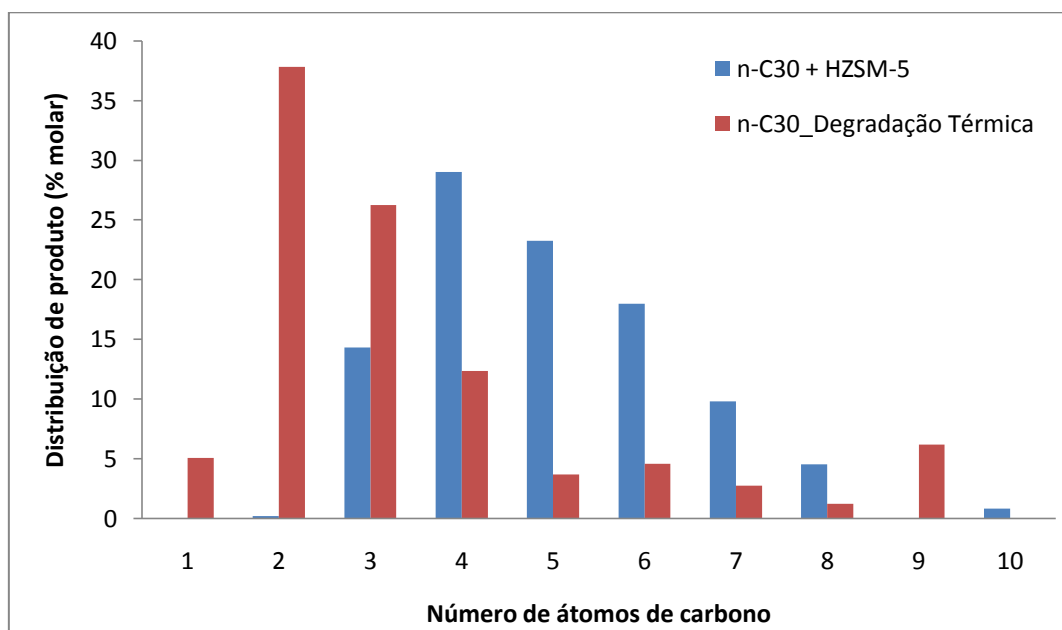


Figura 4.20 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C₃₀

Durante a degradação térmica e catalítica do alcano n-C₃₀, todo o gás formado foi recolhido num balão de recolha, como já foi mencionado na secção Materiais e Métodos. A figura 4.20 mostra a distribuição dos produtos gasosos obtidos por cromatografia gasosa, em função do número de átomos de carbono. As razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos, bem como a percentagem molar de aromáticos obtidos estão representados na tabela 4.10.

Nos dois ensaios, na decomposição do alcano linear n-C₃₀, obteve-se um grande número de compostos parafínicos e olefínicos. Os produtos obtidos foram hidrocarbonetos, principalmente alcanos e alcenos na gama de C₁ a C₈ e uma quantidade menor de hidrocarbonetos aromáticos, C₈, C₉ e C₁₀.

Na degradação térmica verifica-se que o n-C₃₀ decompõe-se numa gama alargada de compostos parafínicos e olefínicos e apenas numa pequena quantidade de produtos aromáticos. Assim, pode-se afirmar que se obtiveram maioritariamente hidrocarbonetos, principalmente alcanos e alcenos na gama de C₁ a C₉, com uma grande predominância de etileno e propileno, como seria de esperar de um processo térmico.

É possível observar diferenças na distribuição dos produtos na presença do catalisador. Verifica-se, claramente, que o zeólito HZSM-5 favorece a produção de fracções de C₃, C₄, C₅ e C₆, ou seja, consegue-se obter uma distribuição de produtos numa gama mais específica de compostos parafínicos e olefínicos, verificando-se também uma maior percentagem molar desses produtos.

Tabela 4.10 - Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C₃₀

	Razão Olefinas/Parafinas	Razão H/C	% molar de aromáticos
n-C₃₀ + HZSM-5	1,25	2,16	1,19
n-C₃₀_Degradação Térmica	0,99	2,17	6,21

A tabela 4.10 mostra os valores obtidos para as razões olefinas/parafinas, carbonos/hidrogénios e a percentagem molar de aromáticos que se obtiveram na degradação térmica e na degradação catalítica, com o catalisador HZSM-5, do composto n-C₃₀.

Um exemplo deste cálculo está patente no anexo C3.

Observa-se que na degradação catalítica do composto a quantidade de olefinas produzidas é superior à quantidade de parafinas. O mesmo não se verifica na degradação térmica. Neste caso, verifica-se que a quantidade de parafinas e olefinas produzida foi praticamente a mesma. Na verdade, a quantidade de olefinas formadas devia de ser sempre superior à quantidade de parafinas, uma vez que, se partiu de parafinas e por cada quebra nas ligações destas, obtém-se uma parafina e uma olefina e por sua vez a parafina formada irá ser novamente quebrada noutra parafina e noutra olefina e assim sucessivamente enquanto que

as olefinas quando quebradas as suas ligações dão origem apenas a olefinas. Há sempre um excesso de olefinas em relação às parafinas formadas.

No que diz respeito à razão carbonos/hidrogénios, verifica-se que esta é muito semelhante em ambos os ensaios. Tanto na degradação térmica como na degradação catalítica obtendo-se uma razão aproximadamente de 2,1.

Quanto à formação de compostos aromáticos, para o sistema n-C₃₀/HZSM-5, obtiveram-se benzeno e tetrametilbenzeno, numa percentagem bastante reduzida. Na degradação térmica, obteve-se apenas tetrametilbenzeno, mas numa percentagem bastante superior. No entanto, ambos os ensaios apresentam percentagens de aromáticos bastante reduzidas quando comparadas com a quantidade de parafinas e olefinas obtidas.

4.1.3.2. n-tetracontano (n-C₄₀)

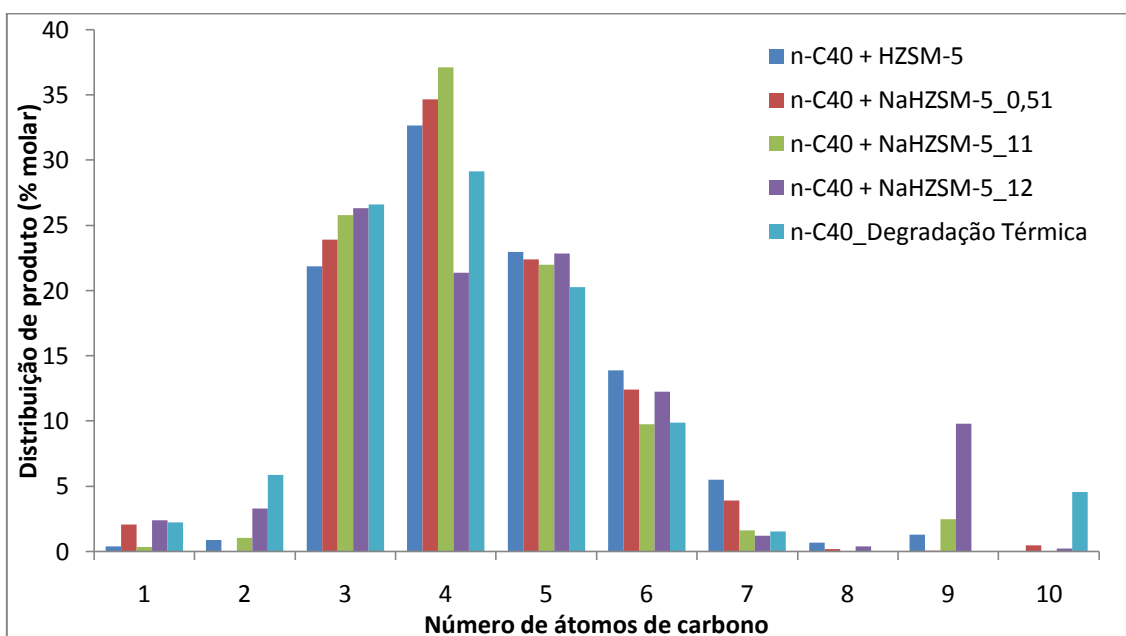


Figura 4.21 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C₄₀

Para os ensaios realizados com alcano n-C₄₀, também se recolheu todo o gás formado durante a decomposição térmica e catalítica. A figura 4.21 mostra a distribuição dos produtos gasosos, em função do número de átomos de carbono, obtidos por cromatografia gasosa. De forma semelhante ao que foi mostrado para os ensaios com o n-C₃₀, para o alcano n-C₄₀ também se apresenta uma tabela com as razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos e a percentagem molar de aromáticos.

No que diz respeito à distribuição de produtos, em todos os ensaios realizados com o alcano linear n-C₄₀, obteve-se novamente um grande número de compostos parafínicos e olefínicos, principalmente alcanos e alcenos e uma quantidade reduzida de hidrocarbonetos

aromáticos, com excepção do ensaio n-C₄₀/NaHZSM-5_12, onde se obteve uma quantidade mais elevada de aromáticos, nomeadamente hidrocarbonetos C₉. Observa-se assim uma distribuição de produtos na gama de C₁ a C₁₀.

Na degradação térmica deste alcano linear em estudo verifica-se que os produtos obtidos encontram-se numa larga gama de compostos parafínicos, olefínicos e alguma quantidade de aromáticos, tal como se constatou para o n-C₃₀.

Para a mistura n-C₄₀/NaHZSM-5_12 a situação observada é bastante semelhante à degradação térmica deste composto, ou seja, não existem grandes diferenças entre estes dois ensaios no que diz respeito à distribuição de produtos obtidos. Este facto pode ser justificado com base na acidez do zeólito em questão. Como o NaHZSM-5_12 é o zeólito com uma acidez um pouco inferior aos restantes zeólitos usados, os resultados obtidos para este ensaio aproximam-se bastante aos resultados obtidos na degradação térmica.

O mesmo não se verifica quando se usam zeólitos com uma acidez mais elevada. Nestes ensaios observa-se uma maior distribuição de produtos de fracções de C₄ a C₆, nomeadamente compostos parafínicos e olefínicos.

Tabela 4.11 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C₄₀

	Razão Olefinas/Parafinas	Razão H/C	% molar de aromáticos
n-C₄₀ + HZSM-5	0,71	2,25	0,80
n-C₄₀ + NaHZSM-5_0,51	2,57	2,12	0,56
n-C₄₀ + NaHZSM-5_11	2,18	2,14	0,66
n-C₄₀ + NaHZSM-5_12	5,33	1,93	9,80
n-C₄₀_Degradação Térmica	8,51	1,98	4,54

A tabela 4.11 apresenta os valores obtidos para as razões olefinas/parafinas, carbonos/hidrogénios e a percentagem molar de aromáticos obtidos para a degradação térmica do composto n-C₄₀, bem como para a degradação catalítica deste com os zeólitos HZSM-5, NaHZSM-5_0,51, NaHZSM-5_11 e NaHZSM-5_12.

Pode-se verificar que a quantidade de olefinas produzidas é superior à quantidade de parafinas em todos os ensaios excepto no n-C₄₀/HZSM-5. No entanto, à medida que se utilizam zeólitos com uma acidez mais elevada, a quantidade de olefinas produzidas vai diminuindo. Assim, na degradação térmica do composto obteve-se a maior quantidade de olefinas. A justificação para este facto será a mesma que já foi dada anteriormente, pois mais uma vez o composto de partida foi uma parafina.

Quanto à razão hidrogénios/carbonos, quando se usaram catalisadores mais ácidos obteve-se uma razão de aproximadamente 2,1. Para o catalisador menos ácido e na degradação térmica, esta razão diminuiu ligeiramente.

O aromático obtido para o n-C₄₀/HZSM-5 foi apenas tolueno. Para o sistema n-C₄₀/NaHZSM-5_0,51 obteve-se benzeno, tetrametilbenzeno e aromáticos com 9 átomos de carbono (C₉). Para os n-C₄₀/NaHZSM-5_11 e n-C₄₀/NaHZSM-5_12 obteve-se apenas aromáticos com 9 átomos de carbono (C₉). Para a degradação térmica o composto aromático obtido foi tetrametilbenzeno. Em todos os ensaios verificam-se quantidades bastante reduzidas de compostos aromáticos formados durante a degradação deste alcano.

4.1.3.3. n-pentacontano (n-C₅₀)

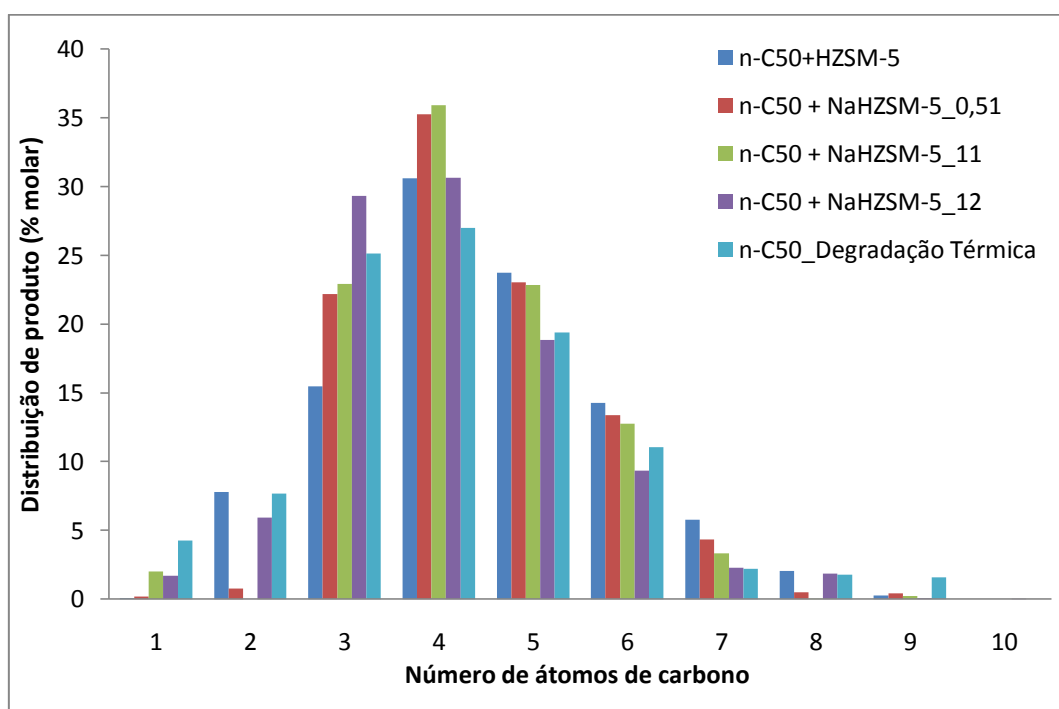


Figura 4.22 – Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para o n-C₅₀

Uma vez mais, recolheu-se todo o gás formado durante a degradação do n-C₅₀, térmica e catalítica.

Na figura 4.22 encontra-se o gráfico com a distribuição dos produtos gasosos obtidos, em função do número de átomos de carbono.

Apresenta-se também a tabela 4.12 com as razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos e com a percentagem molar de aromáticos para cada um dos ensaios realizados.

Para os ensaios efectuados para o alcano n-C₅₀ obteve-se uma quantidade mais elevada de parafinas e olefinas e uma quantidade bastante reduzida de hidrocarbonetos aromáticos.

Com base na análise do gráfico observa-se uma distribuição de produtos na gama de C₁ a C₁₀.

O que se verifica para os ensaios com o n-C₄₀, descritos anteriormente, verifica-se também para estes ensaios. Na degradação térmica do alcano n-C₅₀, bem como no ensaio de degradação deste com o zeólito NaHZSM-5_12, não existem diferenças significativas no que se refere à distribuição dos produtos gasosos.

Assim, quando se utilizam catalisadores mais ácidos, verifica-se que estes levam à formação de uma maior fracção de produtos parafínicos e olefínicos na gama de C₄ a C₆.

Tabela 4.12 - Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o n-C₅₀

	Razão Olefinas/Parafinas	Razão H/C	% molar de aromáticos
n-C ₅₀ + HZSM-5	3,75	2,09	0,22
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51	2,56	2,12	0,41
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11	2,26	2,14	0,16
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12	7,27	2,03	1,64
n-C ₅₀ _Degradação Térmica	4,88	2,08	0,00

Na tabela 4.12 apresenta-se os valores obtidos para as razões olefinas/parafinas, carbonos/hidrogénios e com a percentagem molar de aromáticos que se obtiveram, neste caso, para o composto C₅₀, na degradação térmica e na degradação catalítica.

Para todos os ensaios se verifica que a quantidade de olefinas produzidas excedeu a quantidade de parafinas.

Neste caso, a comparação da razão de carbonos/hidrogénios obtidos para os diferentes ensaios é semelhantes em todos eles, havendo uma pequena diminuição desta razão quando se usa o zeólito menos ácido e na degradação térmica.

Relativamente à percentagem molar de aromáticos obtêm-se percentagens muito pequenas para todos os ensaios, sendo mesmo nula para a degradação térmica. Os principais compostos aromáticos formados foram: para o n-C₅₀/HZSM-5, tolueno e aromáticos com 9 átomos de carbono (C₉); para o n-C₅₀/NaHZSM-5_0,51, benzeno e aromáticos com 9 átomos de carbono (C₉); para o n-C₅₀/NaHZSM-5_11, tolueno e finalmente para o n-C₅₀/NaHZSM-5_12 obteve-se apenas etilbenzeno.

4.2. Degradação Térmica e Catalítica de Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

4.2.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

Estudou-se também, neste trabalho, a decomposição catalítica do PEAD a partir de TGA/DSC, usando os mesmos procedimentos. Usaram-se como catalisadores carvões: um carvão mesoporoso e um carvão activado NORIT GAC 1240.

Comparou-se a degradação térmica do PEAD com a degradação catalítica usando os carvões e o zeólito HZSM-5. É de referir que os resultados obtidos para a degradação térmica deste polímero, bem como os resultados para a degradação catalítica usando o zeólito HZSM-5 não constam de trabalho realizado nesta tese. Estes dados foram retirados do artigo “*The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*” de A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos (artigo a publicar), servindo apenas de comparação aos resultados obtidos na degradação do PEAD com o uso dos carvões.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram os perfis de degradação catalítica do PEAD utilizando um carvão mesoporoso e um carvão activado NORIT GAC 1240.

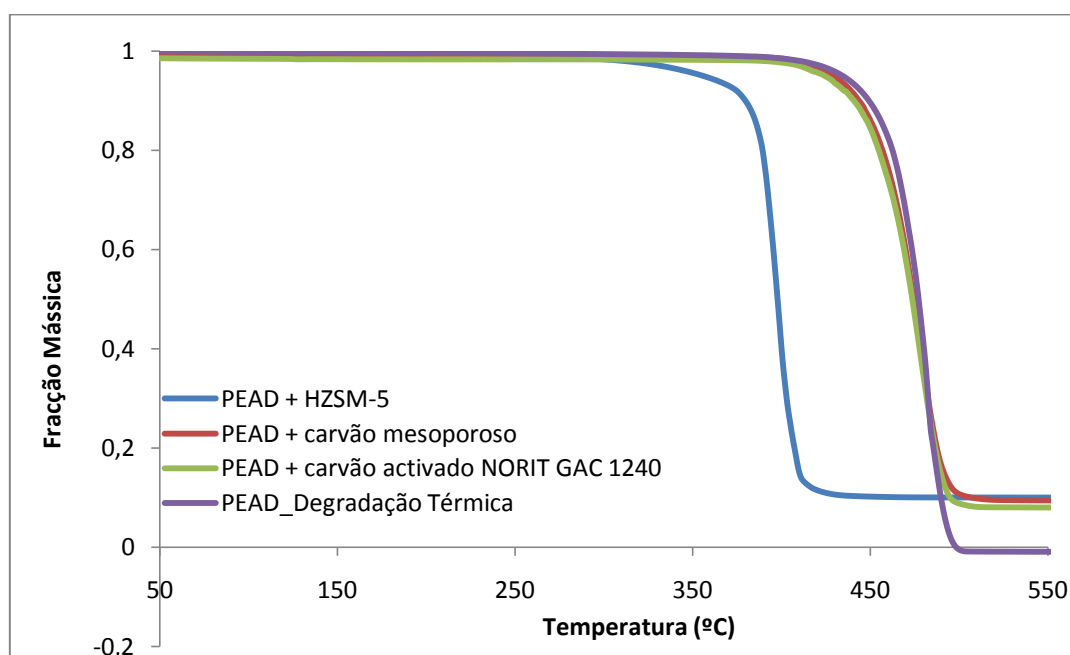


Figura 4.23 - Curvas termogravimétricas obtidas na degradação térmica e catalítica do polímero PEAD

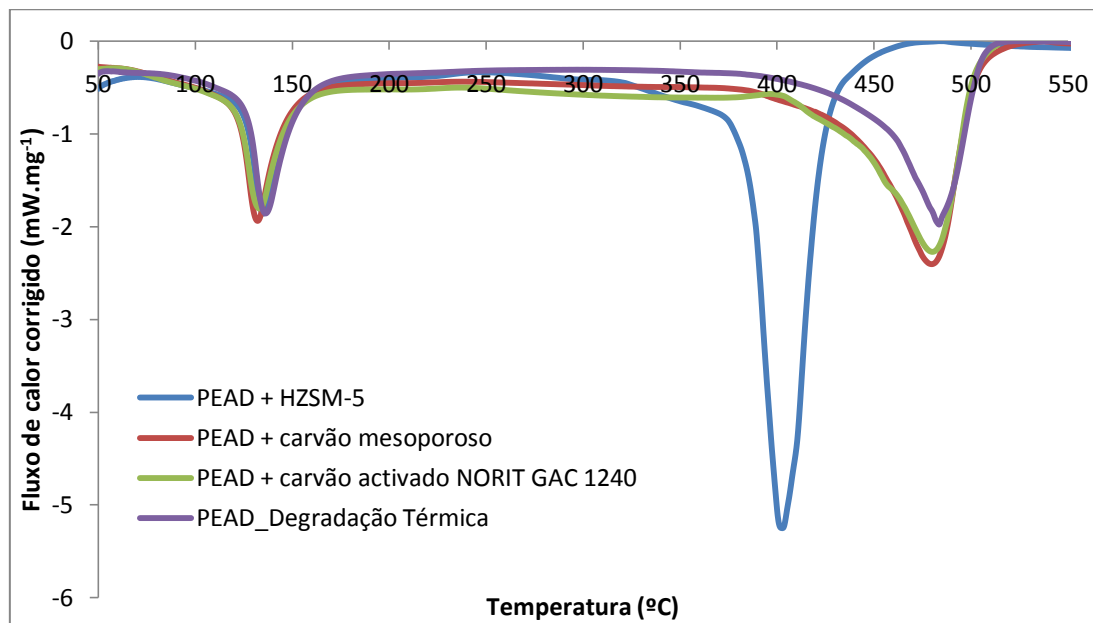


Figura 4.24 – Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica e catalítica do polímero PEAD

Pela análise da figura 4.24 são visíveis dois picos endotérmicos, tal como se verificou em todos os ensaios descritos anteriormente. Os primeiros picos correspondem à fusão do composto em estudo, neste caso, o PEAD. A temperatura obtida para a fusão foi aproximadamente 133°C, ou seja, encontra-se no intervalo de temperaturas de fusão descrito na literatura (108 – 134°C).^[1] Durante a fusão do composto não há perda de massa, permanecendo esta constante, como se pode observar pela figura 4.23.

Os segundos picos, para ambos os ensaios, correspondem então à degradação do PEAD, e neste caso, como já foi verificado e discutido nos ensaios anteriores, há perda de massa associada.

A tabela 4.13 mostra as temperaturas de degradação obtidas para ambos os ensaios catalíticos, sendo estas comparadas com as temperaturas de degradação térmica do PEAD e da mistura PEAD/HZSM-5.

^[1] <http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/hdpe/properties> (Consultado a 23 de Maio de 2011)

Tabela 4.13 - Temperaturas de degradação térmica e catalítica do PEAD a partir dos resultados TGA/DSC

	T_{Degradação} (°C)
PEAD + HZSM-5^[9]	402,2
PEAD + carvão mesoporoso	479,6
PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240	480,5
PEAD_Degradação Térmica^[9]	483,2

^[9] Dados retirados do artigo “*The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*” de A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos (artigo a publicar).

A temperatura de degradação não diminuiu muito quando se utilizaram os carvões na degradação do PEAD, sendo semelhante à temperatura de degradação térmica do mesmo.

O mesmo não se pode dizer da utilização da mistura PEAD/HZSM-5, onde se verifica que a temperatura de degradação tem uma diminuição acentuada, pois, sendo este um zeólito com uma acidez elevada, torna-se bastante activo em reacções de degradação. Conclui-se assim, que em termos de energia necessária, a utilização de carvões no processo de degradação do PEAD não é uma alternativa muito viável, visto que se obtém resultados muito próximos aos da degradação térmica. A funcionalização da superfície do carvão com grupos funcionais ácidos poderá promover uma diminuição da temperatura de degradação.

4.2.2. Modelo Cinético

O modelo computacional que foi usado na interpretação dos resultados experimentais com o PEAD foi o mesmo modelo usado para os compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀.

Apresentam-se nas figuras 4.25 e 4.26 os ajustes do modelo aos dados experimentais obtidos, bem como os parâmetros cinéticos. Os parâmetros cinéticos são comparados com os parâmetros cinéticos da degradação térmica e da degradação usando o HZSM-5. Neste caso, os parâmetros obtidos para a degradação térmica e para a degradação catalítica usando o HZSM-5 também não foram obtidos neste trabalho. O artigo que serviu como base foi o mesmo descrito no item anterior.

As figuras 4.25 e 4.26 mostram o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais para o PEAD + carvão mesoporoso e PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240, respectivamente.

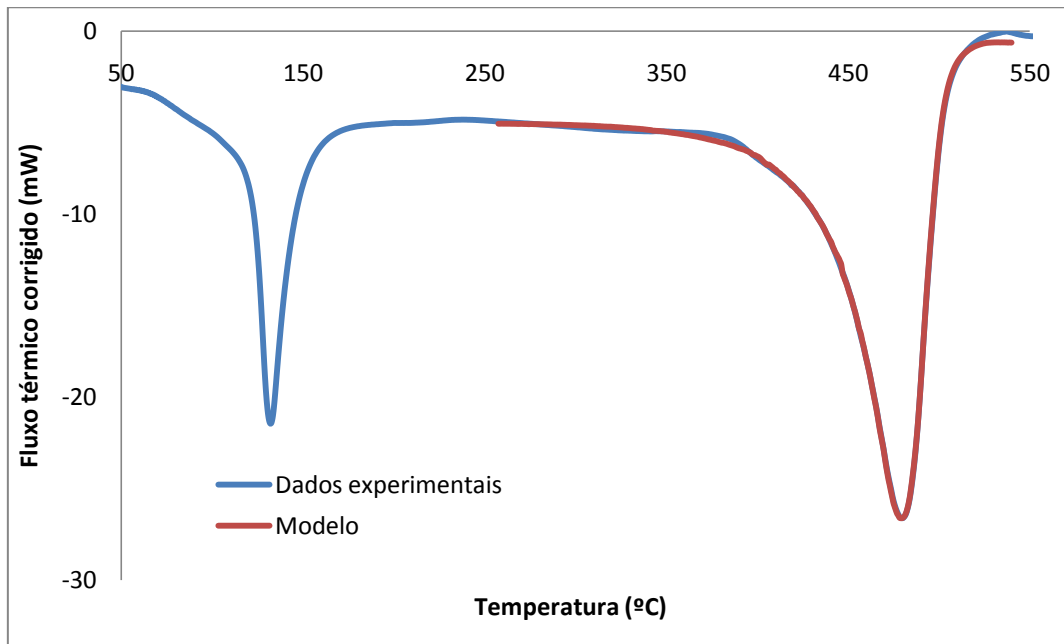


Figura 4.25 - Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o PEAD + carvão mesoporoso

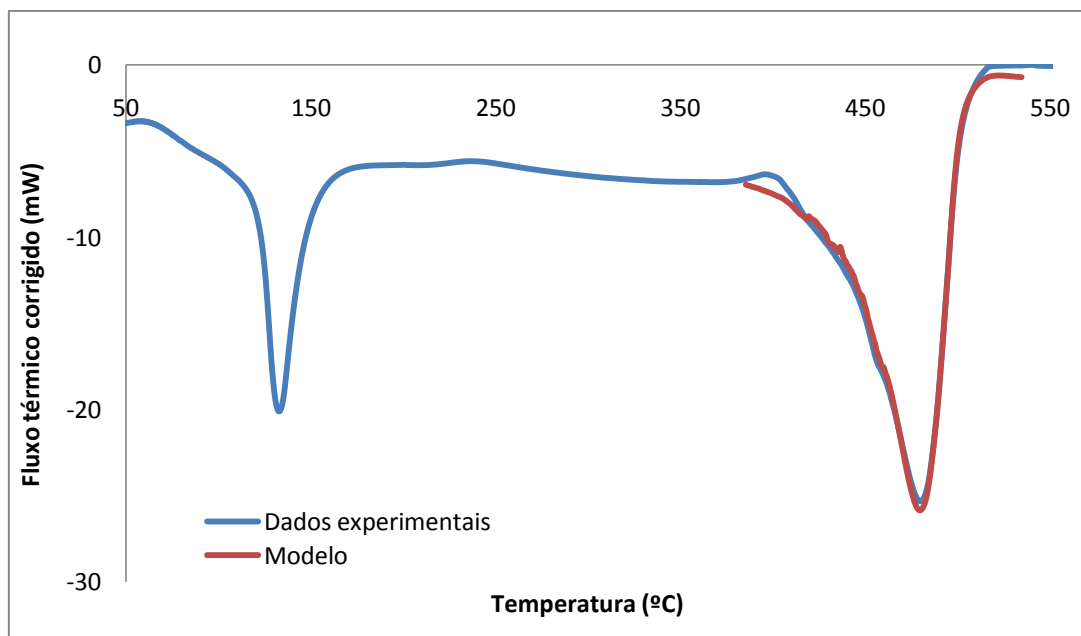


Figura 4.26 – Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para o PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240

Tabela 4.14 – Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEAD na degradação térmica e catalítica

Parâmetros Cinéticos	PEAD + HZSM-5 ^[9]	PEAD + carvão mesoporoso	PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240	PEAD_ Degradação Térmica ^[9]
$k_{ref(300^{\circ}C)} (min^{-1})$	$1,06 \times 10^{-3}$	$9,95 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-5}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	60	90	105	111
$\Delta H_{C-C} (kJ.mol^{-1})$	102	184	300	173
$\Delta H_{vap.} (kJ.mol^{-1})$	898	449	457	253
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$9,15 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-4}$
$E_a^{\alpha} (kJ.mol^{-1})$	43	113	52	113
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	2,07	3,02	3,72	1,81

^[9] Dados retirados do artigo “*The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*” de A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos (artigo a publicar).

Os parâmetros obtidos com base no modelo aplicado aos dados experimentais encontram-se na tabela 4.14, para o PEAD.

Quando se comparam os valores obtidos na degradação catalítica utilizando ambos os carvões com os valores apresentados na literatura para a degradação térmica e para a degradação catalítica usando o HZSM-5, pode-se constatar que estes carvões embora tenham reduzido a energia de activação para a reacção de pirólise, esta diminuição não foi significativa, apresentando-se valores próximos ao valor publicado para a degradação térmica. No entanto, com a utilização do carvão mesoporoso conseguiu-se uma maior redução da energia de activação do que com o carvão activado NORIT GAC 1240, provavelmente devido à maior acessibilidade, uma vez que este carvão apresenta poros maiores. Quando se compara com o zeólito HZSM-5, esta diminuição da energia de activação foi muito mais acentuada, pois este catalisador para além de ser bastante ácido, não desactiva tão rapidamente e, por isso, torna-se eficiente para o processo de pirólise. As constantes cinéticas à temperatura de referência obtidas também foram da mesma ordem de grandeza e mais uma vez, também muito próximas da que foi obtida para a degradação térmica. Estas constantes deveriam aumentar com o aumento da actividade catalítica, uma vez que a reacção ocorre mais rapidamente, a temperaturas mais baixas. Todavia, a constante cinética obtida na mistura PEAD/carvão mesoporoso é inferior ao valor obtido para a degradação térmica. No que diz respeito às entalpias de ligação e vaporização, possuem a mesma ordem de grandeza para todos os ensaios, no entanto a tendência da entalpia de vaporização é aumentar com a diminuição da temperatura de degradação. Quanto ao valor de α também apresenta valores muito próximos para todos os ensaios.

Os valores de C_p possuem ligeiras discrepâncias para cada um dos ensaios e em alguns ensaios ligeiramente mais elevado do que o intervalo tabelado, ou seja, 1,8 a 2,7 J/K.g.^[1]

Com base nesta análise, verifica-se que os carvões usados não apresentam uma actividade catalítica tão elevada como o zeólito HZSM-5 para a reacção de despolimerização do PEAD.

4.2.3. Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa

À semelhança do que foi feito para a o estudo da distribuição de produtos dos compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀, também foi realizado para o estudo do PEAD.

Na tabela 4.15 apresentam-se as razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos, bem como a percentagem molar de aromáticos obtidos para cada ensaio.

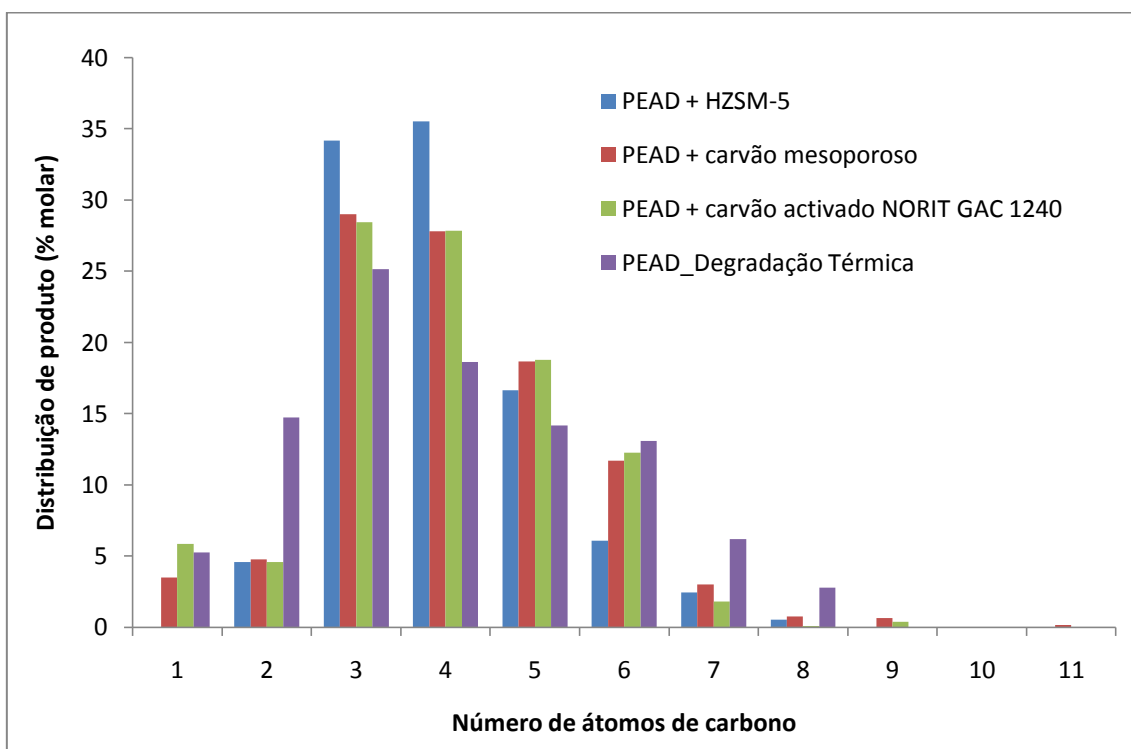


Figura 4.27 - Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos carbono para o PEAD

^[1] <http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/hdpe/properties> (Consultado a 23 de Maio de 2011)

Durante a degradação catalítica do PEAD, com ambos os carvões, todo o gás formado foi recolhido num balão de recolha.

O gráfico da figura 4.26 mostra a distribuição dos produtos gasosos obtidos devido à degradação deste polímero, em função do número de átomos de carbono. Na figura 4.27 está também representada a distribuição dos produtos gasosos obtidos na degradação térmica e com o uso do HZSM-5, com objectivo de comparar estes resultados com os obtidos experimentalmente neste trabalho.

Na tabela 4.15 mostram-se as razões olefinas/parafinas, hidrogénios/carbonos e a percentagem molar de hidrocarbonetos aromáticos.

Na decomposição do PEAD, em qualquer dos ensaios, obteve-se um elevado número de compostos parafínicos e olefínicos e uma quantidade mais reduzida de compostos aromáticos.

Pela análise do gráfico pode-se observar que, quando se faz a comparação do ensaio da degradação térmica com cada um dos ensaios em que se utilizaram os carvões, não existem grandes diferenças na distribuição dos produtos obtidos. Em todos estes ensaios obtém-se produtos distribuídos numa elevada gama de compostos parafínicos, olefínicos e alguns aromáticos.

Quando se comparam estes ensaios com a degradação do PEAD usando o zeólito HZSM-5, são claras as diferenças observadas. Este zeólito proporciona a formação de uma fracção elevada de parafinas e olefinas de C₃ a C₅.

Com esta análise pode-se afirmar que, relativamente à distribuição de produtos gasosos obtidos, os carvões não são muito eficazes quando comparados com o zeólito HZSM-5.

Tabela 4.15 – Razão olefinas/parafinas, razão hidrogénios/carbonos e percentagem molar de aromáticos obtidos para o PEAD

	Razão Olefinas/Parafinas	Razão H/C	% molar de aromáticos
PEAD + HZSM-5^[9]	6,01	2,07	0,18
PEAD + carvão mesoporoso	5,63	2,06	0,86
PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240	4,34	1,54	1,07
PEAD_Degradação Térmica^[9]	3,08	2,12	0,39

^[9] Dados retirados do artigo “*The effect of HZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis*” de A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos (artigo a publicar).

Para os ensaios com o PEAD também se calculou as razões olefinas/parafinas, carbonos/hidrogénios e a percentagem molar de aromáticos obtidos. A tabela 4.15 apresenta esses valores para o ensaio PEAD + HZSM-5 e para a degradação térmica do polímero.

Em todos os ensaios verifica-se que a quantidade de olefinas que se obteve foi sempre superior à quantidade de parafinas, isto porque, para cada quebra de ligações do polietileno formam-se duas olefinas e estas, por sua vez, quando quebradas originam mais olefinas e assim sucessivamente. A quantidade de olefinas foi menor para a degradação térmica e maior para o ensaio do PEAD com o zeólito HZSM-5.

No que diz respeito à percentagem molar de aromáticos obtidos, verificam-se percentagens bastante reduzidas em todos os ensaios, significando que os produtos obtidos na degradação deste polímero foram praticamente olefinas e parafinas, tal como já se tinha verificado anteriormente nas degradações dos alcanos estudados.

Relativamente à formação de coque, nos ensaios do PEAD com os carvões não se obteve nenhum coque, isto porque o próprio carvão que foi utilizado como catalisador, pode ser considerado coque, portanto no final de cada um dos ensaios este foi totalmente queimado.

A razão carbonos/hidrogénios obtidos foi praticamente semelhante para todos os ensaios.

5. Conclusões

Após a realização deste trabalho podem-se retirar algumas conclusões importantes. Assim tem-se:

A utilização de TGA/DSC, cromatografia gasosa, bem como a aplicação de um modelo cinético aos dados experimentais obtidos contribuíram de forma eficaz para a compreensão do processo de degradação, tanto térmica como catalítica, dos compostos estudados, permitindo também obter os parâmetros cinéticos para todas as reacções de degradação e analisar os produtos resultantes da decomposição.

Conclusões a reter na decomposição térmica e catalítica dos alcanos lineares de cadeia longa n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀:

↪ Temperaturas de Degradação

As temperaturas de degradação obtidas para os processos de pirólise dos alcanos lineares estudados, n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀, dependem da acidez dos zeólitos. Conclui-se que quanto maior a acidez dos zeólitos, maior a actividade destes e conseqüentemente obtêm-se menores temperatura de degradação, havendo assim a uma diminuição acentuada da energia consumida no processo. Quando se comparou a temperatura de degradação térmica com a degradação catalítica usando o zeólito mais ácido, pode-se mesmo observar uma diminuição bastante acentuada para todos os ensaios estudados.

Quando se compara, para os três alcanos, a temperatura à qual se inicia a degradação térmica de cada um deles, verifica-se que esta temperatura é mais elevada para o n-C₅₀ e relativamente mais baixa para o n-C₃₀. Conclui-se que o tamanho da cadeia tem influência na temperatura à qual o composto degrada, pois é necessária uma maior quantidade de energia para que ocorra quebra de ligações de compostos com uma cadeia maior.

↪ Parâmetros Cinéticos

O modelo matemático utilizado proporcionou bons ajustes aos resultados obtidos experimentalmente, permitindo estimar parâmetros cinéticos para uma melhor compreensão dos processos químicos envolvidos na pirólise.

Em relação aos parâmetros cinéticos obtidos com base no modelo usado, pôde-se concluir que para os compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀, as energias de activação das reacções de *cracking* diminuíram à medida que se usaram zeólitos cada vez mais ácidos, resultando em degradações mais rápidas, verificando-se também um aumento da constante cinética à temperatura de referência para todos os alcanos, tal seria de esperar.

De modo geral, os outros parâmetros não apresentam grandes discrepâncias relativamente aos valores publicados para o PEAD, tendo a mesma ordem de grandeza.

↪ Distribuição de Produtos

Relativamente aos produtos obtidos durante a decomposição térmica e catalítica destes alcanos em estudo pôde-se concluir que se obteve um grande número de compostos parafínicos e olefínicos e uma pequena quantidade de hidrocarbonetos aromáticos para todos os ensaios. No que se refere à distribuição destes produtos verificou-se para todos os ensaios que estes estavam compreendidos aproximadamente na gama de C₁ a C₁₀. No entanto, à medida que se usaram zeólitos mais ácidos nos ensaios, verificou-se uma distribuição de produtos, nomeadamente parafinas e olefinas, em maiores fracções de C₄ a C₆.

Em geral, pôde-se concluir que o cracking catalítico tornou-se um processo eficiente para os alcanos lineares estudados, pois com o uso de zeólitos ácidos reduziu-se a quantidade de energia consumida no processo e, conseqüentemente, reduziu-se a temperatura de degradação, ao mesmo tempo que se obteve uma maior qualidade e rendimento dos produtos gasosos resultantes.

Conclusões a reter na decomposição catalítica do PEAD:

↪ Temperaturas de Degradação

As temperaturas obtidas para a degradação do PEAD para ambos os carvões estudados foram muito semelhantes. Por sua vez, também semelhantes à temperatura de degradação térmica deste polímero. Quando se compararam estas temperaturas obtidas com a temperatura de degradação da mistura PEAD/HZSM-5, verificaram-se diferenças significativas, pois o uso do zeólito HZSM-5 para a decomposição do PEAD promoveu a diminuição significativa da temperatura de degradação. Assim, concluiu-se que os carvões estudados não foram muito eficientes para a reacção de pirólise do polímero, não sendo uma alternativa muito viável, pois obtiveram-se resultados muito próximos aos obtidos para a degradação térmica.

↪ Parâmetros Cinéticos

Em relação aos parâmetros obtidos com base no ajuste do modelo matemático aos dados experimentais obtidos pôde-se concluir que ambos os carvões usados permitem diminuir a energia de activação para a reacção de *cracking*, porém, esta diminuição não foi muito significativa. Verificou-se que a diminuição da energia de activação foi muito mais acentuada com o uso do zeólito HZSM-5, pois este catalisador é bastante ácido tornando-se um

catalisador bastante eficiente para o processo de pirólise do PEAD. No que diz respeito às constantes cinéticas à temperatura de referência obtidas, pôde-se observar valores muito semelhantes à degradação térmica. Os restantes parâmetros obtidos não mostraram grandes discrepâncias aos valores publicados.

↪ Distribuição de Produtos

Os produtos obtidos durante a degradação catalítica do PEAD foram nomeadamente parafinas e olefinas e uma quantidade reduzida de hidrocarbonetos aromáticos. Quanto à distribuição destes produtos verificou-se que as distribuições de produtos obtidas para os ensaios catalíticos com os carvões não mostraram muitas diferenças relativamente à distribuição dos produtos obtidos no ensaio térmico. Quando se fez a comparação entre os produtos gasosos obtidos nos ensaios PEAD/carvões com os produtos obtidos no ensaio PEAD/HZSM-5 notaram-se claras diferenças, uma vez que o zeólito proporcionou a formação de uma fracção elevada de parafinas e olefinas de C₃ a C₅. Então, no geral, obtiveram-se resultados mais satisfatórios para o PEAD com o uso do zeólito HZSM-5 do que com o uso dos carvões mesoporoso e activado NORIT GAC 1240.

6. Perspectivas Futuras

Como trabalhos futuros, nesta área, penso que seria interessante:

- ✓ Estudar a degradação de polietileno com diferentes aditivos, comparando com a degradação do polietileno puro (trabalho a decorrer);
- ✓ Estudar a degradação de outros tipos de plásticos, como o polipropileno, poliestireno, entre outros;
- ✓ Estudar a degradação de mistura de plásticos, por exemplo, polietileno e poliestireno;
- ✓ Testar outros catalisadores na degradação catalítica, como por exemplo, o HY, NaY, HUSY, entre outros, comparando-os com o zeólito HZSM-5, pois com base em vários artigos publicados, são catalisadores que também se mostram bastante eficientes no *cracking* catalítico de polímeros;
- ✓ Testar carvões modificados através de tratamentos químicos com ácidos;
- ✓ Testar sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos sulfônicos.

Bibliografia

- [1] W. B. Jensen; *The Origin of the Polymer Concept*, Department of Chemistry, University of Cincinnati (2008).
- [2] J. W. Nicholson; *The Chemistry of Polymers*; 3rd Edition; Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry (2006).
- [3] J. Aguado, D. Serrano; *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*; 2nd Edition; UK: The Royal Society of Chemistry (1999).
- [4] G. Scott; *Polymers and the Environment*, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry (1999).
- [5] C. L. Beyler, M. M. Hirschler; *Thermal Decomposition of Polymers*; Section One; Chapter 7.
- [6] Reading Materials for IC Training Modules; *Plastics Technology Practice*; Industrial Centre, The Hong Kong Polytechnic University (2009).
- [7] D. V. Rosato, N. R. Schott, D. V. Rosato, M.G. Rosato; *Plastics Engineering Manufacturing and Data Handbook*; Plastic Institute of America, Volume 2 (2001).
- [8] R. J. Crawford; *Plastics Engineering*; 3rd Edition; Butterworth Heinemann (1998).
- [9] V. Goodship; *Introduction to Plastic Recycling*; 2nd Edition; SmithersRapra Technology Limited (2007).
- [10] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, L.C.S. Maria; *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol 13, no. 1 (2003).
- [11] D. Feldman, A. Barbalata; *Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications*; London: Chapman & Hall (1996).
- [12] F. Sinfrônio; Tese: *Avaliação Termoanalítica da Reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato usando Materiais Micro e Mesoporosos*; Universidade Federal da Paraíba (2006).
- [13] P. Costa; Tese: *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2006).
- [14] A. L. Andraday; *Plastics and The Environment*; New Jersey: Hoboken (2003).
- [15] M. Mohammadzadeh; Thesis: *Characterization of Recycled Thermoplastic Polymers*; University of Borås, School of Engineering (2009).

- [16] Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME); *The Compelling Facts About Plastics: An Analysis Productions, Demand and Recovery for 2006 in Europe* (2008).
- [17] J. Ferreira; Tese: *Estudo da Degradabilidade de Poliestireno Modificado Quimicamente*; Universidade do Minho (2004).
- [18] *Recycling Plastics: Practical Action*; Schumacher Centre for Technology & Development.
- [19] K. Souza; Tese: *O Plástico como Unidade Temática de Ensino: Estrutura, Propriedades e Aplicações*; Universidade Federal de Minas Gerais (2007).
- [20] Moinuddim Sarker, PhD, MCIC; *Converting Waste Plastic to Hydrocarbon Fuel Materials*; Energy Engineering, Vol. 108, no. 2 (2011).
- [21] S. Hulse; *Plastics Product Recycling*; Rapra Industry Analysis Report Series (2000).
- [22] D. Schwantes; Tese: *Reciclagem Química de PET Proveniente de Filtros Industriais Pós-Consumo*; Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exactas e de Tecnologia (2006).
- [23] A. Coelho, Thesis: *Applications of Zeolites and Others Acid Catalysts for Liquid Fuels Production From Recyclable Plastics*; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2008).
- [24] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung; *Mechanisms and Kinetics of Thermal Decomposition of Plastics From Isothermal and Dynamic Measurements*, 50, 77-101 (1999).
- [25] A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra; *Thermolysis of Waste Plastic to Liquid Fuel. A Suitable Method for Plastic Waste Management and Manufacture of Value Added Products - A World Prospective*, 14, 233-248 (2010).
- [26] X. Xião, W. Zmierczak, J. Shabtai; *Depolymerization-Liquefaction of Plastics and Rubbers. 1. Polyethylene, Polypropylene and Polybutadiene*; University of Utah, Department of Chemical and Fuels Engineering.
- [27] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro; *Catálise Heterogénea*; 2ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian (2007).
- [28] A. M. Ribeiro, H. Júnior, D. A. Costa; *Craqueamento Catalítico de Polietileno em Condições de Refinaria – Produção de Frações de Combustíveis*; Associação Brasileira de Polímeros, Vol. 16, n.º 004 (2006).

- [29] A. M. Ribeiro, H. Júnior, D. A. Costa, J. Maia, J. C. Ferreira; *Craqueamento Catalítico de Polímeros Utilizando Catalisadores Comerciais de FCC para a Produção de Frações Combustíveis*; Revista Universidade Rural: Série Ciências Exactas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, Vol. 23, n.º 1-2, 120-128 (2004).
- [30] J. A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J. A. Caballero; *Thermogravimetric Studies on the Thermal Decomposition of Polyethylene*, 36, 1-15 (1996).
- [31] S. H. Lima; Tese: *Degradação Catalítica de Polietileno de Alta Densidade Sobre a Zeólita HZSM-12*; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exactas e da Terra (2009).
- [32] B. Stuart; *Polymer Analysis*; Wiley (2002).
- [33] A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. Fonseca, M. A. Lemos, F. Lemos; *Using Simultaneous DSC/TG to Analyze the Kinetics of Polyethylene Degradation – Catalytic Cracking Using HY and HZSM-5 Zeolites*, 99, 5-15 (2010).
- [34] J. H. Clark, C. N. Rhodes; *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*; RSC Clean Technology Monographs: Cambridge (2000).
- [35] J. Hagen; *Industrial Catalysis: A Practical Approach*; 2nd Edition; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA: Weinheim (2006).
- [36] H. Figueiredo; Tese: *Reutilização Catalítica de Biossorventes Suportados em Zeólitos*; Universidade do Minho (2007).
- [37] A. Silva; Tese: *Estudo da Regeneração de Aditivos Para Catalisadores de Craqueamento Aluminafosfatos (ALDO's) e Silicoaluminosilicatos (SAPO's)*; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exactas e da Terra (2007).
- [38] M. Creplive; Tese: *Remoção de Vanádio a Partir de Catalisadores Termodinamicamente Estáveis*; Universidade Federal do Paraná (2008).
- [39] S. Parkash; *Refining Processes Handbook*; Elsevier (2003).
- [40] M. Guisnet, F. R. Ribeiro; *Zeólitos: Um Namomundo ao Serviço da Catálise*; 1ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian (2004).
- [41] E.L. Folleto, N. C. Kuhnen, H. J. José; *Síntese da Zeólita ZSM-5 e Suas Propriedades Estruturais Após Troca Iônica com Cobre*; Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (2000).

- [42] F. Plotegher, C. Ribeiro; *Síntese e Caracterização da Zeólita ZSM-5 Para Uso em Sistemas de Adsorção Química*; São Carlos, SP (2009).
- [43] C. Yoshioka; Tese: *Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano Sobre Ni-Pt/HUSY*; Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exactas e de Tecnologia (2003).
- [44] J. Macedo; Tese: *Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica Para Aplicação em Catálise*; Universidade de Brasília (2007).
- [45] C. Costa, J. M. Lopes, F. Lemos, F. R. Ribeiro; *Relações Quantitativas Entre a Acidez e a Actividade Catalítica de Zeólitos*; Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico e Departamento de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- [46] S. A. Fernandes; Tese: *Alquilação de Aromáticos Sobre Argilas com Pilares e Estruturas Zeolíticas*; Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências (2007).
- [47] J. C. Oudejans; Thesis: *Zeolite Catalysts in Some Organic Reactions*; Technische Hogeschool Delft (1984).
- [48] F. V. Hansen; *Production of High Density Aviation Fuels Via Novel Zeolite Catalyst Routes*; U.S. Department of Commerce: National Technical Information Service; Springfield, Virginia (1989).
- [49] P. Serp, J. L. Figueiredo; *Carbon Materials for Catalysis*; Wiley (2009).
- [50] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; *Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons*; *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 and 271-294 (1998).
- [51] J. L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão; *Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons*; *Carbon*, 37, 1379-1389 (1999).
- [52] P. J. Neves, Tese: *Desenvolvimento de Catalisadores Mesoporosos Para Aplicação na Química Fina no Âmbito da Química Verde*; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2010).

Anexos

A1. Dados experimentais obtidos por TGA/DSC na degradação dos alcanos lineares de cadeia longa

A tabela A1.1 mostra alguns dados experimentais importantes obtidos por TGA/DSC para a degradação dos alcanos lineares de cadeia longa, ou seja, para o n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀.

Tabela A1.1 – Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para os compostos n-C₃₀, n-C₄₀ e n-C₅₀

Amostra	Massa Total Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Δmassa (mg)	Temperatura de Degradação (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min.)	Fluxo de N ₂ (ml/min.)
n-C ₃₀	10,14	0	10,14	353,41	10	80
n-C ₃₀ + HZSM-5	11,21	0,82	10,39	328,47	10	80
n-C ₄₀	10,08	≈0	10,08	415,10	10	80
n-C ₄₀ + HZSM-5	10,06	1,02	9,04	373,78	10	80
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_0,51	11,17	1,03	10,14	377,57	10	80
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_11	11,10	0,77	10,33	378,87	10	80
n-C ₄₀ + NaHZSM-5_12	11,21	0,93	10,28	410,96	10	80
n-C ₅₀	10,17	≈0	10,17	437,21	10	80
n-C ₅₀ + HZSM-5	11,45	0,86	10,59	350,02	10	80
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_0,51	11,02	0,60	10,42	370,30	10	80
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_11	11,09	0,89	10,20	370,95	10	80
n-C ₅₀ + NaHZSM-5_12	11,28	0,92	10,36	436,87	10	80

A2. Dados experimentais obtidos por TGA/DSC na degradação do PEAD

A tabela abaixo mostra alguns dados experimentais importantes obtidos por TGA/DSC para a degradação do PEAD.

Tabela A2.1 - Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para o PEAD

Amostra	Massa Total Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Δmassa (mg)	Temperatura de Degradação (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min.)	Fluxo de N₂ (ml/min.)
PEAD + carvão mesoporoso	11,15	1,04	10,11	479,64	10	80
PEAD + carvão activado NORIT GAC 1240	11,07	0,86	10,21	480,53	10	80

B1. Perfil de decomposição térmica obtido directamente por TGA/DSC

O gráfico abaixo mostra o um exemplo do perfil de decomposição térmica obtido directamente por TGA/DSC para o alcano n-C₃₀.

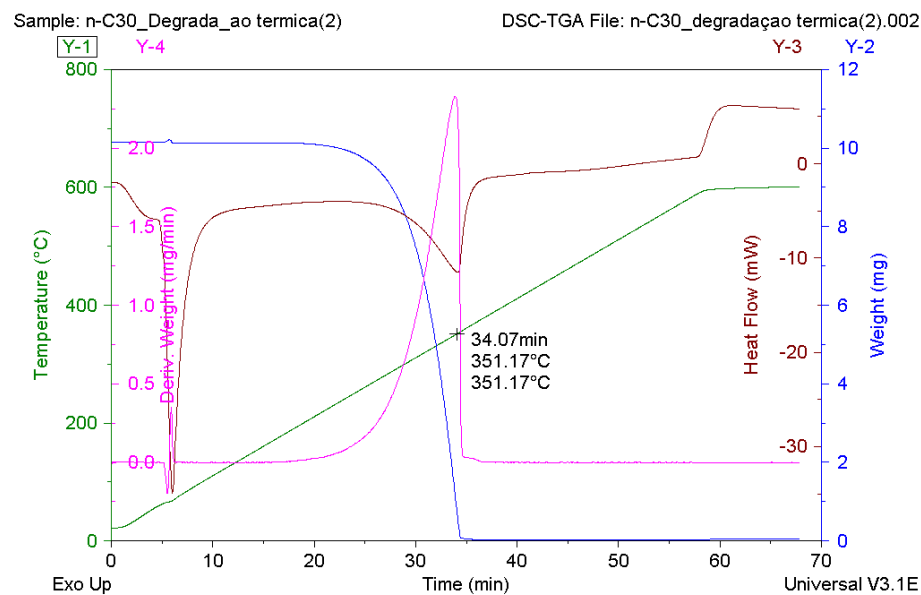


Figura B1.1 - Perfil de decomposição térmica do composto n-C₃₀ obtido directamente por TGA/DSC

B2. Perfil de decomposição catalítica obtido directamente por TGA/DSC

No gráfico B2.1 encontra-se um exemplo de um perfil de decomposição catalítica usando o zeólito HZSM-5 do composto n-C₃₀.

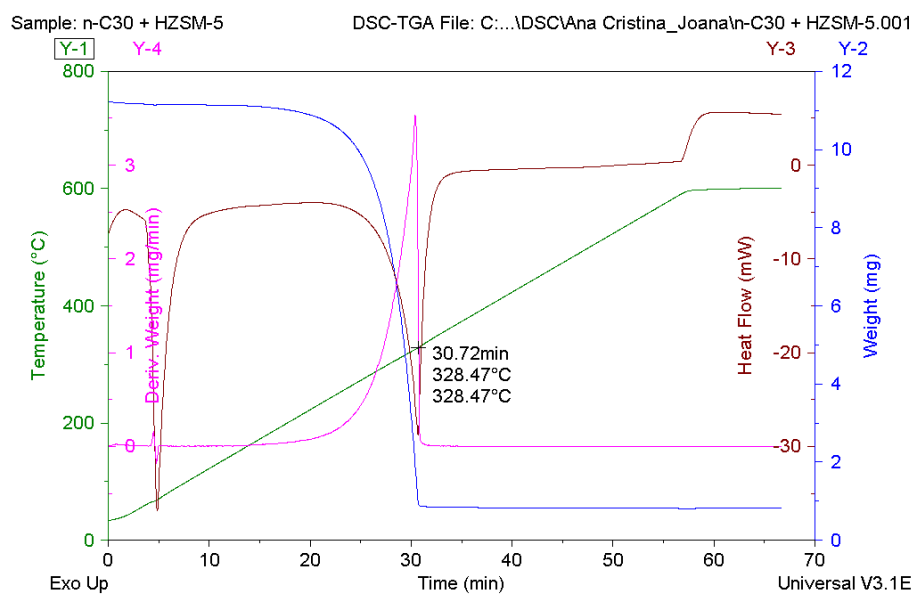


Figura B2.1 - Perfil de degradação catalítica do composto n-C₃₀ com o zeólito HZSM-5 obtido directamente por TGA/DSC

C1. Cromatogramas obtidos por análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa

Na figura C1.1 está representado um exemplo de um cromatograma obtido na degradação térmica do composto n-C₃₀.

No que diz respeito à figura C1.2, esta também faz referência a um cromatograma, mas neste caso, da degradação catalítica, usando o zeólito HZSM-5, do mesmo composto.

Ambos os cromatogramas mostram os diversos picos obtidos cada um com uma determinada área correspondente.

A correspondência entre cada pico e os respectivos compostos (hidrocarbonetos) é efectuada usando o tempo de retenção dos picos.

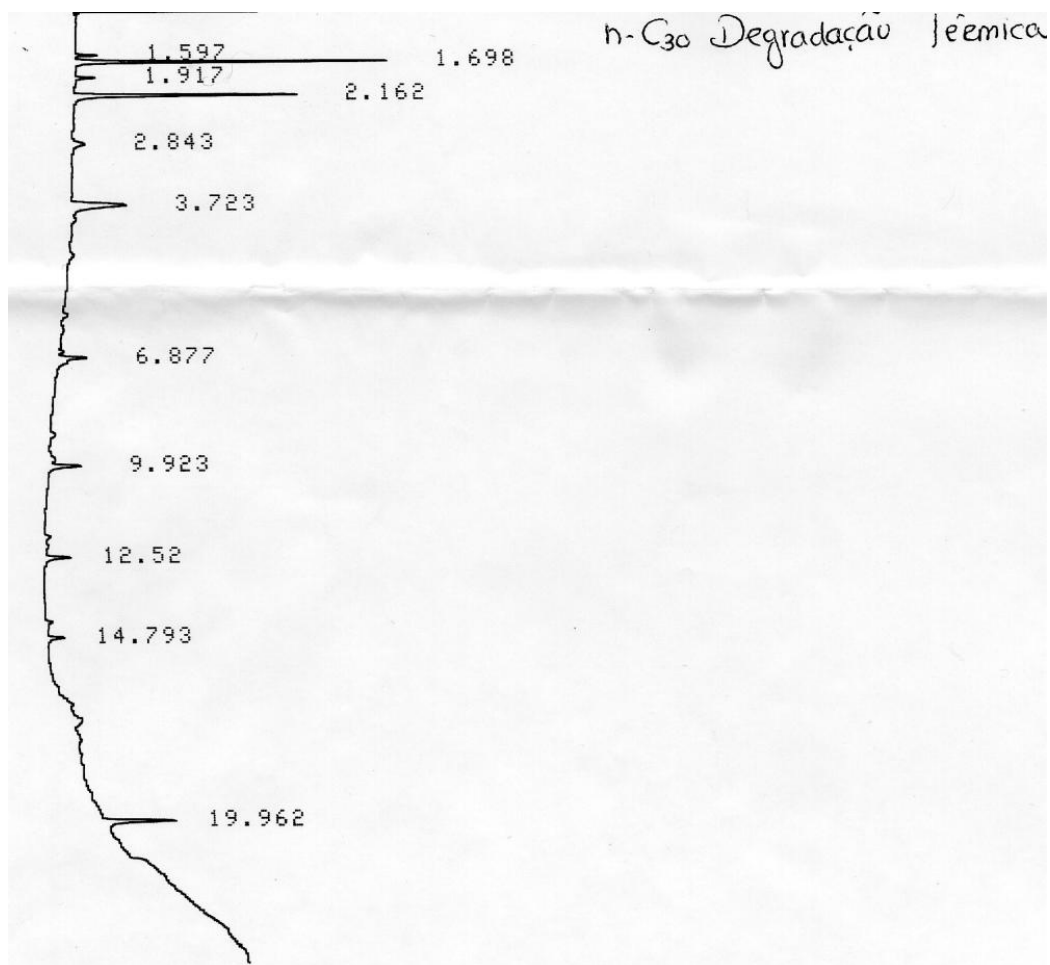


Figura C1.1 – Exemplo de um cromatograma obtido para a degradação térmica do composto n-C₃₀

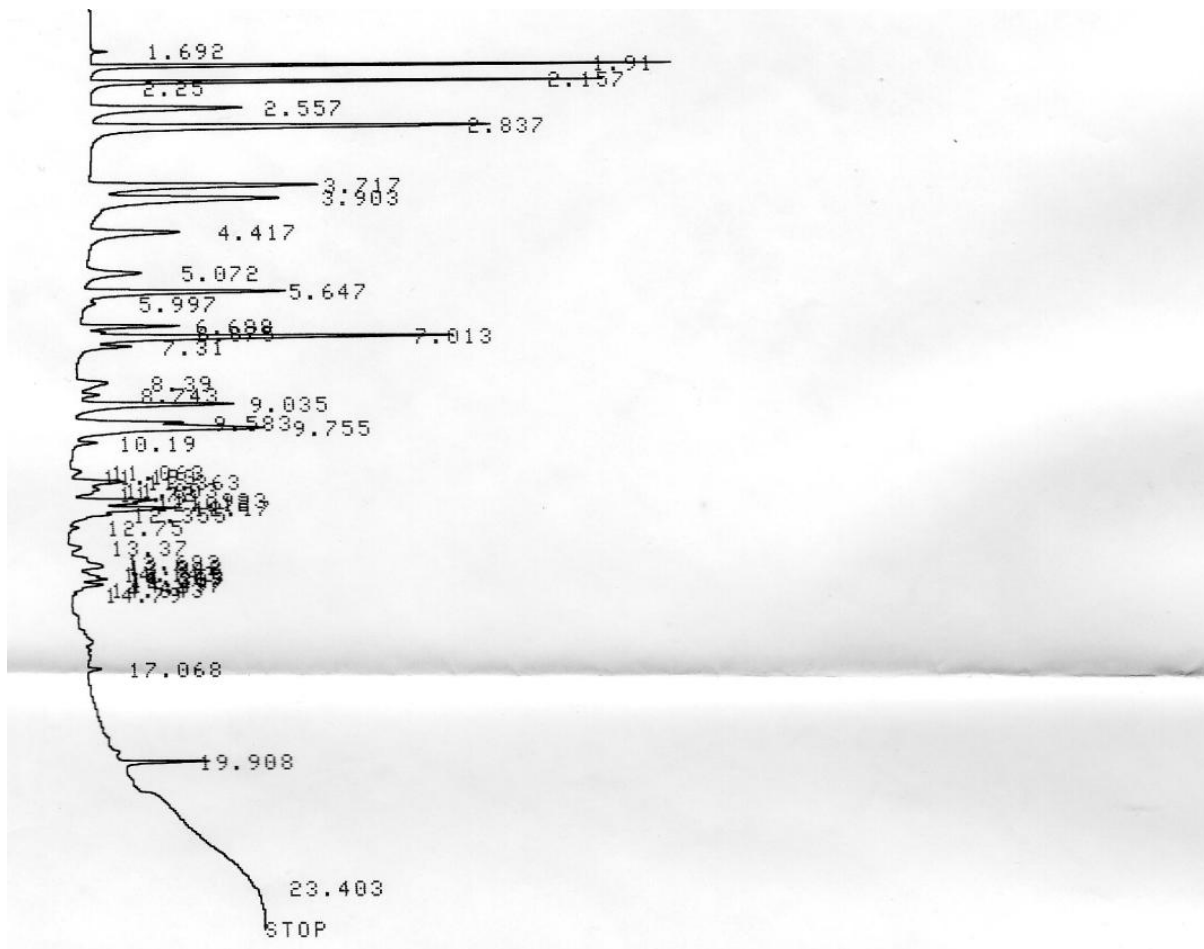


Figura C1.2 – Exemplo de um cromatograma obtido para a degradação catalítica com HZSM-5 do composto n-C₃₀

C2. Identificação dos compostos obtidos por cromatografia gasosa

Um exemplo da identificação dos compostos a partir do tempo de retenção dos picos obtidos no cromatograma, pode ser observado na tabela abaixo. Este exemplo refere-se à degradação térmica do composto n-C₃₀.

Tabela C2.1- Identificação dos picos do cromatograma obtido na degradação térmica do composto n-C₃₀

Tempo de Retenção (min)	Compostos	Número de átomos de carbono
1,59	metano	1
1,69	etano	2
1,91	propano	3
2,16	propeno	3
2,84	isobutano	4
3,72	Olefinas C ₄	4
6,87	Olefinas C ₅	5
9,92	Olefinas C ₆	6
12,52	Olefinas C ₇	7
14,79	Olefinas C ₈	8
19,96	<i>Terc</i> -metilbenzeno	9

C3. Cálculo das razões olefinas/parafinas e hidrogénios/carbonos e da percentagem molar de aromáticos

Um exemplo do cálculo das razões olefinas/parafinas e hidrogénios/carbonos apresenta-se seguidamente, também para a degradação térmica do n-C₃₀.

Tabela C3.1 - Distribuição molar dos produtos obtidos na degradação térmica do composto n-C₃₀

Número de átomos de carbono	Parafinas (mol)	Olefinas (mol)	Aromáticos (mol)	Número médio de carbonos (mol)	Número médio de hidrogénios (mol)
1	0,050875829	0	0	0,05087583	0,20350331
2	0,37825587	0	0	0,75651174	2,26953522
3	0,021402028	0,241154057	0	0,78766826	1,61814057
4	0,01952212	0,103901062	0	0,49369273	1,0264297
5	0	0,036851453	0	0,18425726	0,36851453
6	0	0,04566993	0	0,27401958	0,54803916
7	0	0,027697184	0	0,19388029	0,38776058
8	0	0,012541483	0	0,10033187	0,20066373
9	0	0	0,062128983	0,55916085	0,7455478
Total	0,470055847	0,46781517	0,062128983	3,40039841	7,3681346

Olefinas/Parafinas (n-C₃₀_Degradação Térmica) = 0,46781517/0,470055847 \approx **0,99**

Hidrogénios/Carbonos (n-C₃₀_Degradação Térmica) = 7,3681346/3,40039841 \approx **2,17**

% molar de compostos aromáticos (n-C₃₀_Degradação Térmica) = 0,062128983x100 \approx **6,21%**