BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
t: 19.300

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO COM MATERIAIS ZEOLÍTICOS

Glauber José Turolla Fernandes
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
Orientador

São Paulo
2000

AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO COM MATERIAIS ZEOLÍTICOS

GLAUBER JOSÉ TUROLLA FERNANDES

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI
IQ - USP

Prof. Dr. AFONSO RODRIGUES DE AQUINO
IPEN/SP

SÃO PAULO
10 DE MARÇO DE 2000.

A Deus,

pela dadiva de mais esta vida.

Aos meus antepassados

por sua coragem na luta por uma vida digna.

Aos meus pais

Marlene (in memoriam) e Valter,

por todo o seu amor e referencial humano.

Aos meus irmãos

Valter, Alessandra e Clovis,

por seu amor e amizade incondicionais

e por seu apoio constante.

À querida Célia

por sua amizade e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de pesquisa contou com a valiosa colaboração de generosos companheiros, sem a qual não teria sido possível atingir os objetivos. Entre estes figuram docentes, acadêmicos e técnicos.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e de realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pela amizade, oportunidade e valiosa orientação e incentivo durante a realização deste trabalho, contribuindo de forma significativa para minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Ivo Giolito (in memoriam) (IQ-USP), por seu legado.

Ao Prof. Dr.Valter José Fernandes Júnior (UFRN), por sua amizade, incentivo e apoio durante toda a minha vida e pelas sugestões e discussões nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo (UFRN), por sua amizade e contribuição fundamental em minha formação profissional e pela colaboração neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro (IQ-UNESP-Araraquara) e ao Prof. Dr. Lázaro M. D' Assunção "Doquinha" (EFOA), pelo exemplo de ética e profissionalismo.

Ao amigo e colega Francisco Laerte de Castro, pelo companheirismo e incentivo durante estes anos.

À Dra. Luci Diva Brocardo Machado (IPEN) e à Profa. Dra Denise Petri (IQ-USP) pelas sugestões durante o exame de qualificação.

À Dra Lucildes Pita Mercuri (IQ-USP), pela execução e orientação nas análises TG/DTA-GC/MS.

Às professoras, Dra. Nina Coichev, Dra. Maria Encarnacion e Dra. Silvia Serrano pela amizade e orientação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE-USP).

Ao Sr(a). assessor(a) da FAPESP, pelas valiosas sugestões e contribuição durante a execução deste trabalho.

Aos professores da área de química analítica (IQ-USP), por sua participação efetiva em minha formação profissional, pelas disciplinas ministradas, discussões e colaborações.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan (LCM, EP-USP), pelas micrografias eletrônicas de varredura.

À Prof. Dra. Regina Santos (IQ-USP-São Carlos), pelos difratogramas de raios X.

Aos colegas do Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) USP; Ademir, Afonso, Míriam, Arnauld, Marcos, João, Eloísa, Jesus, Adélia, Malu, Diclair, Adriano e Renato, pela amizade, convivência colaboração e companheirismo.

Aos colegas e camaradas Greg, Fauser, Makoto, Fernando, Paulo Cesar, Haroldo e Leonardo pela amizade e convivência produtiva.

A todos os profissionais que fazem a Universidade de São Paulo e o Instituto de Química, por sua atuação fundamental para a realização de todas as atividades acadêmicas.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, pela atenção e serviços prestados.

A todos os professores que ao longo da minha vida contribuíram para a minha formação.

A todos aqueles amigos, conhecidos e anônimos que de alguma forma deram um pouco de si para que chegássemos até aqui.

À Sinc do Brasil, Micronal S.A., Perkin-Elmer, Nesth e Ta Instruments pelo apoio técnico.

Ao CNPq e à CAPES pelos recursos de infra-estrutura.

À FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida (n° 98/02036-0) durante o Mestrado e a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....i
Lista de Tabelas.....v
Lista de abreviaturas.....vi
Resumo.....vii
Abstract.....viii

Capítulo I – Introdução e Objetivos.....1

Capítulo II – Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura.....4

II.1 – Materiais Zeolíticos.....4
II.1.1 – Histórico.....4
II.1.2 – Definição.....6
II.1.3 – Propriedades Químicas.....8
II.1.3.1 – Estrutural.....8
II.1.3.2 – Desidratação.....10
II.1.3.3 – Troca Iônica.....10
II.1.3.4 – Sítio Catalítico.....11
II.1.4 – Aplicações.....12
II.2 – Peneiras Moleculares.....12
II.2.1 – Características Estruturais.....14
II.2.2 – Propriedades e Aplicações dos Silicoaluminofosfatos.....16
II.2.3 – Síntese dos Silicoaluminofosfatos.....17
II.2.1.1 – Aspectos Gerais.....17
II.3 – SAPO-37.....18
II.3.1 – Introdução.....18
II.3.2 – Características Estruturais.....18

II.3.3 – Síntese....20
II.3.4 – Aplicações....21
II.4 – Princípios Gerais em Catálise....21
II.4.1 – Catálise Ácido – Base....23
II.4.2 – Caracterização dos Sítios Ácidos em Materiais Zeolíticos....24
II.5 – Polímeros....26
II.5.1 – Polietileno de Alta Densidade....27
II.5.1.1 – Considerações gerais....27
II.5.1.2 – Aplicações....27
II.5.2 – Métodos de Reciclagem de Polímeros....28
II.5.3 – Degradação....28
II.6 – Craqueamento Catalítico do Polietileno....30
II.7 – Análise Térmica....32
II.7.1 – Histórico....32
II.7.2 – Termogravimetria/termogravimetria derivada....33
II.7.3 – Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial..35
II.7.4 – Sistema simultâneo e Acoplado TG/DTA-GC/MS....37
II.8 – Cinética de Degradação Termogravimétrica....38

Capítulo III – Materiais e Métodos....43

III.1 – Síntese do SAPO-37....43
III.1.1 – Materiais de Partida....43
III.1.2 – Composição Química do Gel....43
III.1.3 –Procedimento....43
III.2 – Preparação da Zeólita HY....46
II.2.1 – Troca Iônica e Tratamento Térmico....46
III.3 – Caracterização Físico-Química dos Materiais....49
III.3.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....49
III.3.2 – Difração de Raios X....49
III.3.3 – Microscopia eletrônica de Varredura e Fluorescência de raios X....50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma de atividades..... 3

Figura 2 Estruturas Zeolíticas: a) A; b) X e Y; c) ZSM-%; d) Mordenita..... 7

Figura 3 (a) Representação dos tetraedros de AlO_4^- ou de SiO_4; (b) Fórmula estrutural de uma zeólita contendo cátions de compensação M^+..... 9

Figura 4 Correlação entre tamanhos de poros de peneiras moleculares e diâmetro de algumas moléculas..... 13

Figura 5 Estrutura Cristalina da Faujasita..... 19

Figura 6 Ciclo de vida do plástico: processos de reciclagem..... 29

Figura 7 Sistema para síntese hidrotérmica sob pressão autógena..... 44

Figura 8 Fluxograma esquemático darota de síntese do SAPO-37..... 45

Figura 9 Fluxograma das etapas envolvidas na troca iônica da zeólita Y 47

Figura 10 Sistema usado para a calcinação e ativação da zeólita Y, e da peneira molecular SAPO-37 (EG – Entrada de gases; F – Forno; C – Catalisador; TC – Tubo calcinador; V- Variador de voltagem; PC – Pirômetro de temperatura; T– Termopar; SG – Saída de gases)..... 48

Figura 11 Sistema de adsorção usado para o estudo das propriedades ácidas dos materiais zeolíticos..... 51

Figura 12 Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS..... 54

Figura 13 Curvas TG/DTG para o SAPO-37 na presença dos direcionadores orgânicos (TMA/TPA), numa faixa de tempreatura da ambiente até 1000°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min..... 56

Figura 14 Espectro de absorção na região do infravermelho para (a) HY e (b) SAPO-37..... 58

Figura 15 Difratograma de Raios-X da Zeólita HY (a) e SAPO-37(b)..... 62

Figura 16 Curvas TG/DTG mostrando a dessorção de n-butilamina dos sítiosácidos moderados em SAPO-37..... 66

Figura 17 Microscopia eletrônica de varredura do SAPO-37(aglomerado de cristais)..... 68

Figura 18 Microscopia eletrônica de varredura do SAPO-37 (cristal isolado)..... 68
Figura 19 Microscopia eletrônica de varredura da zeólita HY (aglomerado de cristais)..... 69
Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura da zeólita HY (cristais isolados) 69
Figura 21 Análise semi quantitativa por fluorescência de raio X, SAPO-37 71
Figura 22 Análise semi quantitativa por fluorescência de raio X, zeólia HY 71
Figura 23 Curva DSC para o HDPE obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min..... 74
Figura 24 Curva DSC para o HDPE/HY, obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min..... 75
Figura 25 Curva DSC para o HDPE/S37 obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min..... 75
Figura 26 Curva DSC para o HDPE obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min..... 76
Figura 27 Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio(60 mL/min), razão de aquecimento de 2,5°C/min, m = 10,358 mg..... 76
Figura 28 Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0 °C/min e m = 10,812g. 77
Figura 29 Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 10,0 °C/min, m =10,368mg 77
Figura 30 Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0 °C/min, m =10,311mg..... 78
Figura 31 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atm. dinâm. de nitrog. (60 mL/min), razão de aquec. de 2,50°C/min, m = 10,271 mg..... 78
Figura 32 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atm. dinâm. De nitrog. (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0°C/min, m=10,277 mg. 79
Figura 33 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de10,0°C/min, m = 10,513 mg..... 79
Figura 34 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob

atmosfera dinâmica de nitrogênio. (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0°C/min, m = 10,375 mg 80

Figura 35 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atm.dinâm. de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 2,5°C/min, m = 10,197 mg 80

Figura 36 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0°C/min, m = 10,287 mg 81

Figura 37 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 10,0°C/min, m = 10,302 mg 81

Figura 38 Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0°C/min, m = 10,402 mg 82

Figura 39 Degradação do HDPE avaliada pelo método cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0^{0}C.min^{-1}, respectivamente
- Energia de ativação versus conversão do polímero 85

Figura 40 Degradação da amostra HDPE/HY avaliada pelo m. cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as Seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}, respectivamente
- Energia de ativação versus conversão do polímero 86

Figura 41 Degradação do HDPE/SAPO-37 avaliada pelo método cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0

$^{0}C.min^{-1}$, respectivamente

- Energia de ativação versus conversão do polímero..... 87

Figura 42 Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa..... 89

Figura 43 Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE/HY, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa..... 90

Figura 44 Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE/S37, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa..... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composições de algumas Zeólitas Sintéticas	10
Tabela 2	Estruturas típicas de peneiras moleculares	17
Tabela 3	Direcionador Típico, Tipo de Estrutura e Propriedades de Adsorção dos SAPOs [40].	18
Tabela 4	Valores Relativos aos números de Ondas e Atribuições para os Espectros de Absorção na região do Infravermelho do material sintetizado.	59
Tabela 5	Indexação da Zeólita Na-Y	63
Tabela 6	Dados da Indexação do SAPO-37	64
Tabela 7	Dados de DSC obtidos para as amostras HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37	72
Tabela 8	Valores de E e Tmáx em função da razão de aquecimento para as amostras analisadas.	83
Tabela 9	Percentuais de intensidade relativa na obtenção dos prováveis voláteis liberados na degradação térmica das amostras de HDPE, HDPE/ HY e HDPE/S37, com destaque para os principais valores em função do número de átomos de carbono.	92

LISTA DE ABREVIATURAS

SAPO-37	Silicoaluminofosfato (peneira molecular
HY	Zeólita com superfície protonada
HDPE	Polietileno de alta densidade
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
TG/DTA-GC/MS	Sistema simultâneo acoplado, envolvendo as técnicas, termogravimetria, análise térmica diferencial, cromatografia gasosa e espectrometria de massa.
HZSM-5	Zeólita sintética produzida e patenteada pela Mobil Oil com superfície protonada
FAU	Estrutura cristalina da zeólita natural faujasita
AlPO`s	Aluminofosfatos com diferentes estruturas cristalinas
MeAPO`s	Metaloaluminofsfatos
MeAPSO`s	Metaloaluminossilicatos
ElAPO`s	Peneiras moleculares com elementos representativos da tabela periódica
TMA	Tetrametilamônio
TPA	Tetrapropilamônio
AL	Ácido de Lewis
AB	Ácido de Bronsted
HDPE/HY	Amostra de polietileno de alta densidade com 25% de material zeolítico, zeólita HY
HDPE/S37	Amostra de polietileno de alta densidade com 25% de materia zeolítico, SAPO-37
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão

RESUMO

A degradação de rejeitos de polímeros sintéticos tem sido o foco de crescente atenção, devido ao seu uso potencial como combustível e como fonte de produtos químicos. O aproveitamento de rejeitos poliméricos contribui para a solução dos problemas de poluição. O uso de catalisadores adequados pode facilitar a degradação térmica de polímeros sintéticos, a qual pode ser monitorada por métodos termoanalíticos.

Este trabalho apresenta um conjunto de atividades envolvendo estudos de síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos de estrutura faujasítica (zeólita HY e o silicoaluminofosfato SAPO-37), para serem utilizados na degradação térmica do polietileno de alta densidade (HDPE). A fim de avaliar a atividade catalítica destes materiais zeolíticos utilizou-se Termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os parâmetros cinéticos do processo de degaradção térmica do HDPE sem e com catalisador foram calculados usando-se o método integral a múltiplas razões de aquecimento de Flynn e Wall bem como o método de Vyazovkin (Model Free Kinetics). Promoveu-se também o monitoramento dos produtos formados na degradação térmica do polímero com e sem catalisador utilizando-se um sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS .Os resultados obtidos, mostraram que os materiais zeolíticos facilitaram o processo .

ABSTRACT

Degradation of waste synthetic polymers has been the focus of increased attention because of their potential use as fuels or chemical resource. Besides, recycling of polymers from waste products can contribute to solve pollution problems. The use of suitable catalysts can enhance the thermal degradation of synthetic polymers, which may be monitored by thermoanalytical techniques.

In this study, catalysts with zeolite structure (Zeolite HY and SAPO-37 silicoaluminophosphate) were synthesized and characterized, in order to be screened up for the thermal degradation of high density polyethylene (HDPE). Catalytical activity was evaluated for these materials using thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Kinetic parameters related to the HDPE thermal degradation process with and without catalyst were calculated employing the multiple heating rate integral method proposed by Flynn and Wall as well by using Vyazovkin (Model Free Kinetics). All the evolved products were analyzed using a TG/DTA-GC/MS simul and coupled system. The data showed a positive catalytic activity for the zeolite structure materials.

Capítulo I

Introdução e objetivos

I – Introdução e Objetivos

Grande parte das embalagens modernas e dos materiais possíveis de combustão encontrados em nosso cotidiano são de natureza polimérica. Por isso, tem-se verificado nos últimos anos a criação de leis e normas rigorosas para a destinação dos resíduos poliméricos, bem como o aumento significativo em pesquisas sobre novos processos de reciclagem do "lixo plástico". O elevado consumo e a grande aplicabilidade do polietileno em diferentes campos o tornam um interessante material de estudo. Entre suas vantagens, o polietileno pode combinar baixa flexibilidade sem o uso de plastificantes, alta tensão de cisalhamento, elevada resistência à umidade e a agentes químicos e baixa tendência à propagação de cortes [1].

Entre 1945 e 1950, cientistas começaram a ter interesse na química da degradação polimérica [2-7]. Esse interesse tem aumentado, continuamente, nos últimos tempos devido ao melhor conhecimento da estrutura molecular dos polímeros e pela vasta utilização e aplicação dos materiais sintéticos.

Como todos os materiais orgânicos sintéticos e naturais, o polietileno se decompõe termicamente [8], justificando a investigação de seu processo de degradação catalítica.

Especial atenção tem sido dada a degradação de resíduos de polímeros sintéticos devido ao seu uso potencial como combustível e em química fina [9-11]. Além disso, a reciclagem do lixo plástico pode contribuir para solucionar os eventuais problemas de poluição causados por estes materiais, visto que atualmente os plásticos originários da indústria petroquímica são degradáveis apenas a longo prazo. Nem a luz e os microorganismos afetam estes materiais, cuja duração média é da ordem de meio século [12].

A utilização de catalisadores adequados pode acelerar a degradação térmica dos polímeros sintéticos [13,14], podendo esta ser monitorada via termogravimetria [15,16].

A degradação de polímeros em presença de catalisadores pode levar à formação de dióxido de carbono, reduzindo acentuadamente a concentração de monóxido de carbono (óxidos metálicos, por exemplo NiO) [17] e hidrocarbonetos, predominantemente na faixa de C_5-C_9 (Zeólita sintética

HZSM-5) [18]. A utilização de catalisadores específicos na degradação de polímeros pode proporcionar a obtenção de hidrocarbonetos de interesse industrial e comercial, especificamente na faixa de combustíveis (gases leves, gasolina e óleo diesel). Zeólitas, após troca iônica, podem funcionar como adsorventes, catalisadores ou suportes, por exibirem uma apreciável área superficial e propriedades de seletividade de forma.

Peneiras moleculares e, em particular, as zeólitas – são materiais que despertam o interesse tanto para pesquisa básica como tecnológica em virtude da sua vasta aplicação em muitas áreas. As zeólitas podem ser empregadas como catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos e apresentam um notável desempenho no craqueamento catalítico e em conversões de parafinas, de olefinas e de aromáticos. Além disso, possuem a característica de seletividade de forma, não encontrada nos catalisadores amorfos. Esses materiais são também usados como suporte para metais cataliticamente ativos, gerando os assim chamados catalisadores bifuncionais, que combinam propriedades ácidas à atividade em reações de hidrogenação e desidrogenação.

Este trabalho teve como objetivo geral, estudar a degradação térmica do polietileno de alta densidade na presença de materiais zeolíticos de estrutura FAU. Para isso promoveu-se a síntese hidrotérmica do SAPO-37, a modificação da zeólita NaY à HY e a subsequente caracterização destes materiais por diversos métodos físico químicos de análise (difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica). A partir dos dados de TG e DSC, da degradação do HDPE na presença dos materiais zeolíticos, procurou-se avaliar a atuação destes materiais como catalisadores. O processo de degradação do polímero foi estudado utilizando métodos cinéticos dinâmicos integrais a múltiplas razões de aquecimento a fim de comparar os resultados obtidos por ambos os métodos (Flynn e Wall e Vyazovikin). Os voláteis libertados da degradação térmica foram identificados por termogravimetria/análise térmica diferencial acopladas à cromatografia a gás/espectrometria de massa (TG/DTA-GC/MS).

A Figura 1 apresenta o fluxograma esquemático das atividades desenvolvidas neste trabalho.

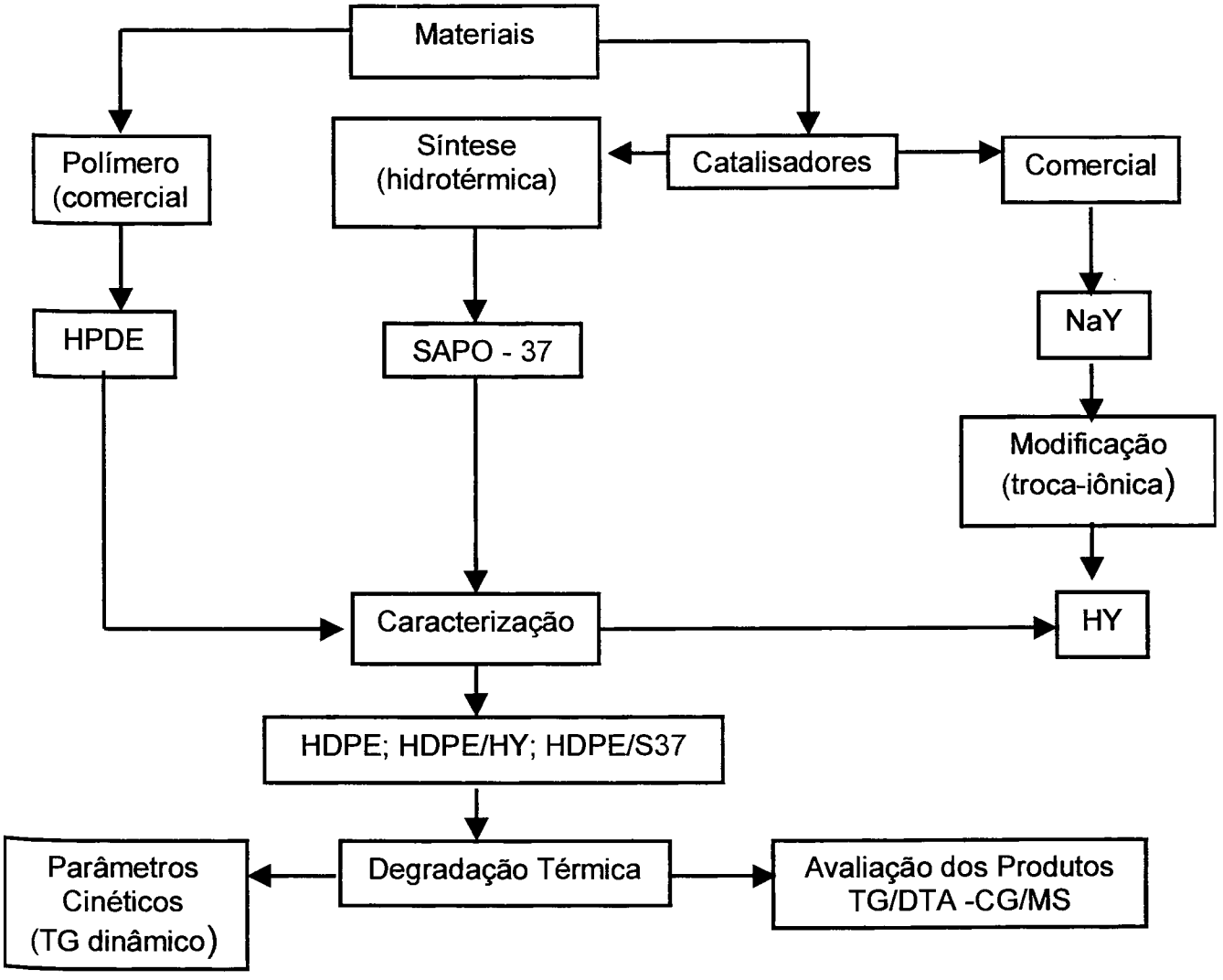


Figura 1 - Fluxograma de atividades

Capítulo II

Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

II - Aspéctos Teóricos e Revisão da Literatura

II.1 – Materiais zeolíticos

II.1.1 – Histórico

A origem do termo "zeólita" remonta ao século XVIII, quando o mineralogista sueco Alex F. Cronstedt, em 1756, ao desenvolver suas pesquisas descobriu um mineral que ele denominou **estilbita** [21]. Este mineral exibia intumescência, quando submetido à chama, sendo assim denominado de zeólita, cuja a palavra vem do grego "ZEO" (ferver) e "LITHOS" (pedra), e foi conhecida como uma nova classe de minerais à base de aluminossilicato hidratado de metais alcalinos e alcalino-terrosos [22]. Atualmente são conhecidas cerca de trinta e cinco tipos de zeólitas naturais, dentre elas as mais importantes são analcina, chabazita, clinoptolita, erionita, filipsita, faujasita, heulandita, laumontita, mordenita e a sodalita [23].

As zeólitas eram, então, consideradas como simples curiosidades mineralógicas, e só na segunda metade do século XIX e princípios do século XX, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre suas propriedades de troca iônica e de adsorção.

Em 1858, Eichorn verificou que as zeólitas naturais, como a chabazita e a natrolita, tinham a capacidade de permutar cátions sódio e magnésio de soluções diluídas.

Claire Deville St , realizou as primeiras sínteses hidrotérmicas de uma zeólita em 1862, obtendo a levinita [24].

Em 1896, Friedel desenvolveu a idéia de que a estrutura zeolítica desidratada consistia de uma armação esponjosa e aberta, após observar que algumas substâncias orgânicas eram adsorvidas [25]. Wiegel & Steinholf confirmaram em 1925, através de seus estudos, que a zeólita natural desidratada apresentava seletividade de adsorção para moléculas orgânicas [26]. Em 1927, Leonard utilizou a difração de raios X para identificação de alguns materiais sólidos sintéticos [27], iniciando os estudos das propriedades catalíticas que atualmente são utilizados para caracterizar os sólidos porosos. McBain em 1932, introduziu o termo "Peneira Molecular" para descrever a nova

classe de materiais sólidos porosos que apresentavam seletividade em função do tamanho molecular [28].

Em 1944, os pesquisadores da Linde Union Carbide começaram suas pesquisas tentando obter sistematicamente zeólitas cristalinas através de condições hidrotérmicas. Barrer, em 1945, apresentou a primeira classificação das zeólitas em função do tamanho do poro [29]. Porém, só em 1954 os pesquisadores da Linde conseguiram sintetizar uma zeólita que apresentava uma boa capacidade de adsorção seletiva, em relação às naturais, sendo denominada de Linde do tipo A [30]. Após cinco anos, estes mesmos pesquisadores iniciaram estudos sobre a incorporação de alguns elementos de terras raras na matriz da zeólita X, onde o objetivo era obter catalisadores que apresentassem uma alta atividade para serem usados nos processos de craqueamento catalítico [31].

Em 1962, a Mobil Oil introduziu o uso da zeólita sintética X como sólido catalítico para reações de craqueamento. Dois anos depois, a Union Carbide produzia e patenteava a zeólita Y, rica em silício e apresentando maior estabilidade térmica e hidrotérmica, substituindo a zeólita X [32]. A Mobil Oil também iniciou, em 1972, o desenvolvimento de uma nova família de zeólitas, as do tipo pentasil (ZSM – Zeolite Synthetic Mobil), sendo a ZSM-5 a mais importante. Estas podem ser preparadas com várias composições químicas [33]. Em meados de 1977 foram utilizadas cerca de 22.000 toneladas de zeólita Y, por várias indústrias, nas reações de craqueamento catalítico. Neste mesmo período iniciavam os estudos de troca iônica e ultra-estabilização desta zeólita pela Union Carbide [34].

O Japão, a América do Norte e a Europa Ocidental apresentaram-se, na década de 80, como os maiores consumidores de zeólitas naturais, consumindo um total de 550.000 toneladas [35-38], sendo estas utilizadas em processos de craqueamento, separação e purificação [38]. Neste mesmo período começaram os primeiros estudos sobre uma nova classe de sólidos cristalinos microporosos: os aluminofosfatos (AlPO's), que foram inicialmente descritos por Wilson e colaboradores [20].

A partir de 1986, alguns elementos químicos, como o Si, Fe, As, etc, foram incorporados em sua estrutura e sequencialmente foram descobertas novas estruturas microporosas referenciadas pelos acrônimos: SAPO's

(Silicoaluminofosfatos), MeAPO's (Metaloaluminofosfatos), MeAPSO's (Metalossilicoalumunofosfatos) e as peneiras moleculares do tipo ElAPO" [39], onde El pode ser representado por alguns elementos representativos da tabela periódica (blocos "s" e "p"). Esta década ficou marcada pelo surgimento de novas composições e estruturas baseadas na peneira molecular "aluminofosfato".

Em 1984 foi firmado acordo entre a Petroquisa – Petrobrás Química S.A; Akzo Indústria e comércio Ltda e a Oxiteno do Nordeste S.A, para implantação da Fábrica Carioca de Catalisadores FCC S.A. Ainda no final da década de 80 foi iniciada a produção de "Catalisadores de FCC (Fluid Catalytic Cracking), que consistiam basicamente de zeólitas faujasíticas sintéticas (principalmente a zeólita Y), contendo matrizes inertes (Caulim), ativa (Alumina) e algumas frações de terras raras [41], com isso praticamente toda a gasolina passou a ser produzida na unidade de FCC nas refinarias nacionais. O país conseguiu dar um grande passo em direção à auto-suficiência e ao domínio da tecnologia de fabricação de catalisadores de craqueamento. Atualmente o Cenpes – Petrobrás vem desenvolvendo pesquisas procurando um melhor entendimento das propriedades catalíticas desses novos materiais. A figura 2 apresenta algumas estruturas zeolíticas relevantes.

II.1.2 – Definição

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura.

Os elementos estruturais de base são os tetraedros AlO_4^- e SiO_4, ligados entre si pelos átomos de oxigênio, originando assim uma estrutura microporosa [42]. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions usando-se a troca iônica. A figura 3, mostra a representação tetraédrica do AlO_4^- ou do SiO_4 e a fórmula estrutural de uma zeólita contendo cátions de compensação M^+.

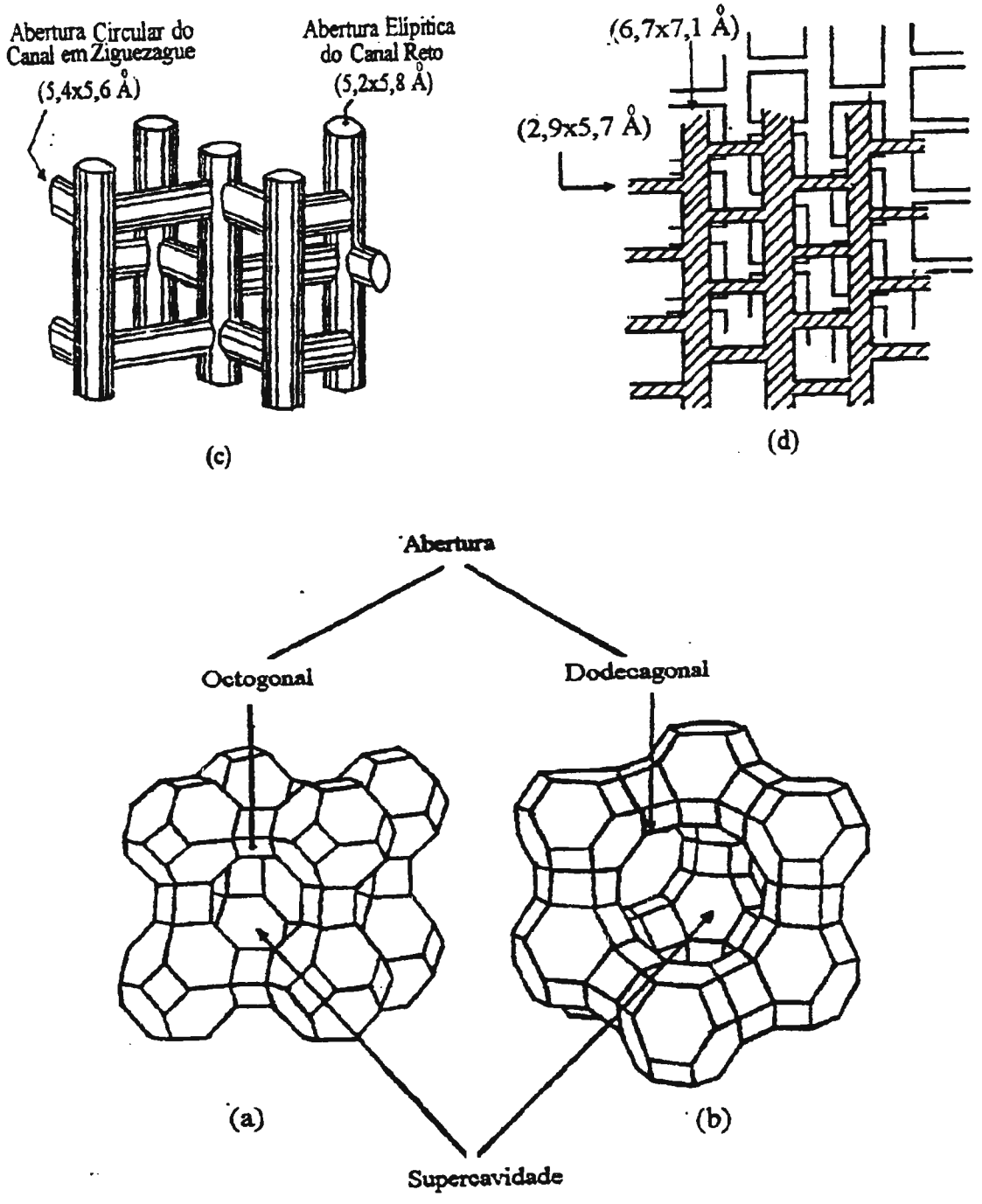


Figura 2 - Estruturas Zeolíticas: a) A; b) X e Y; c) ZSM-5 ;d) Mordenita

Conforme o arranjo dos tetraedros, pode-se obter uma grande variedade de estruturas cristalinas. Atualmente, são conhecidas cerca de 120 estruturas zeolíticas: sendo 35 naturais e 85 sintéticas [43].

A fórmula estrutural de uma zeólita é baseada na cristalografia de sua célula unitária, sendo expressa por:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]wH_2O \qquad (01)$$

onde M é cátion de valência "n" (podendo ser um metal alcalino ou alcalino terroso), "x/n" é o índice que representa o conteúdo do cátion metálico, "x" é o índice que representa o conteúdo do alumínio, "y" o do silício e "w" representa o número de moléculas de água na estrutura. A razão "y/x" depende do tipo de estrutura e a soma (x + y) representa o número total de tetraedros na cela unitária [31]. A Tabela 1 apresenta a composição de algumas zeólitas sintéticas. A Figura 3 apresenta a formula estrutural de uma zeólita.

II.1.3 – Propriedades Químicas

II.1.3.1 – Estrutural

As zeólitas são formadas por cadeias de anéis tetragonais de SiO_4 e AlO_4^-. Essas cadeias, ligadas pelos cátions intersticiais como o sódio, o potássio, o cálcio e o bário, formam uma estrutura aberta, com grandes canais, nos quais a água e outras moléculas podem alojar-se prontamente. Grande parte do interesse pelas zeólitas deve-se à presença destes canais volumosos.

Quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente à medida que a temperatura aumenta, deixando a estrutura intacta. Esse comportamento está em contraste nítido com outros compostos hidratados, por exemplo o gipso, no qual as moléculas de água desempenham um papel estrutural importante e uma desidratação completa produz o colapso da estrutura.

Após a desidratação completa de uma zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água, amônio, vapor de mercúrio, vapor de iodo,

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Tabela 1 - Composições de algumas Zeólitas Sintéticas

Zeólitas (Acrônimos)	Si/Al = X	Cela Unitária	D (A)	Estruturas Análogas
A	X =1	$Na_{96}[(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96}]\ 216H_2O$	4.2	Sodalita
X	$1 \leq X \geq 1,5$	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\ 264H_2O$	7,4	Faujasita
Y	$1,5 \leq X < 3$	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\ 250H_2O$	7,4	Faujasita
Mordenita	$X \geq 5$	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\ 24H_2O$	(6,7x7,1) (2,9x5,7)	Mordenita
Pentasil (ZSM-5)	$15 \leq X \geq \infty$	$Na_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}]\ 16\ H_2O$ Onde: $n < 8$	(5,2x5,8) (5,4x5,6)	—

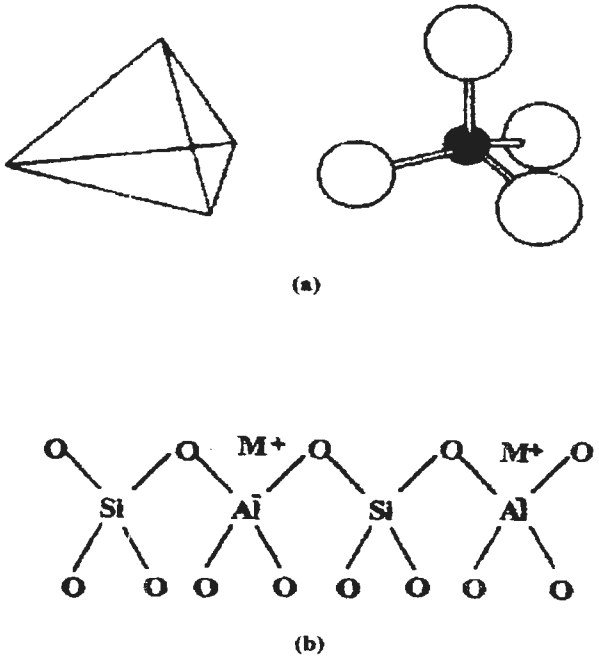


Figura 3 - (a) Representação dos tetraedros de AlO_4^- ou de SiO_4; (b) Fórmula estrutural de uma zeólita contendo cátions de compensação M^+.

e uma variedade de outras substâncias. Esse processo é seletivo e depende da estrutura particular da zeólita e do tamanho das moléculas. Por esse motivo, as zeólitas são denominadas como "peneiras moleculares".

II.1.3.2 – Desidratação

As moléculas de água podem ser removidas da zeólita por diversos processos sem que ocorra a destruição da armação estrutural. Os estudos de desidratação são baseados nas observações de perda de massa de acordo com a elevação da temperatura, por exemplo, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X.

II.1.3.3 – Troca Iônica

As zeólitas apresentam uma propriedade adicional e útil que se prende à sua estrutura. Uma solução aquosa pode passar facilmente através de seus canais e, ao longo deste processo, os íons da solução podem ser trocados por íons da estrutura. Esse processo é conhecido por "troca iônica".

O comportamento de troca iônica nas zeólitas depende

- da natureza das espécies catiônicas;
- da temperatura;
- das concentrações dos cátions em solução;
- das espécies aniônicas associadas com os cátions em solução;
- do solvente (a maioria das trocas tem sido executadas em soluções aquosas; contudo, algumas estão sendo realizadas em solventes orgânicos);
- das características estruturais da própria zeólita.

As trocas catiônicas nas zeólitas provocam alterações em sua estabilidade, no modo de adsorção e seletividade, na atividade catalítica e em outras propriedades importantes.

A capacidade de troca iônica de uma zeólita depende de sua composição química, sendo que a maior capacidade de troca é observada em zeólitas de baixa razão SiO_2/Al_2O_3.

Muitas zeólitas se decompõem em presença de ácidos fortes. Em decorrência disso, as zeólitas na forma protônica são preparadas pelo tratamento com ácidos diluídos. Este tratamento resulta da troca progressiva do cátion existente na zeólita pelo íon hidrogênio. O tratamento da zeólita com ácidos fortes remove íons de alumínio da sua estrutura, os quais são trocados por grupos hidroxilas, de modo que a nova estrutura resulta da ruptura de ligações do silício e do alumínio com o oxigênio.

A forma protônica da zeólita pode ser obtida de outras maneiras. O método mais simples envolve a troca do cátion da zeólita por amônio através de uma solução aquosa de um sal de amônio, seguida por um tratamento térmico (calcinação), resultando na liberação de NH_3 e formação da zeólita na forma protônica (ácida). O esquema a seguir ilustra a troca do sódio na zeólita por hidrogênio:

$$\text{Na} - \text{Zeólita} + NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NH_4^+ - \text{Zeólita} + \text{NaCl} \qquad (02)$$

$$NH_4^+ - \text{Zeólita} \rightarrow H^+ - \text{Zeólita} + NH_3 \uparrow \qquad (03)$$

II.1.3.4 – Sítio Catalítico

A acidez dos materiais do tipo peneiras moleculares se deve às hidroxilas terminais, que geram centros ácidos de Brönsted e de Lewis envolvendo espécies catiônicas. Esses sítios não estão bem definidos em todas as estruturas. O importante é determinar os sítios relacionados com a força ácida necessária para que ocorra a reação química desejada.

Os metais alcalinos presentes nas zeólitas, logo após sua síntese, podem ser trocados por cátions divalentes (metais alcalinos terrosos) ou trivalentes (de transição), que intencificam o campo eletrostático e, consequentemente, aumentam a acidez [31].

II.1.4 – Aplicações

As zeólitas estão sendo objeto de estudo e aplicação em diversas áreas [44]: inorgânica moderna, química orgânica, físico química, química de colóides, bioquímica, mineralogia, química de superfície, oceanografia, cristalografia, catálise heterogênea e tecnologia de engenharia de processos químicos.

A grande variedade de aplicações inclui separação e reconstituição de hidrocarbonetos parafínicos normais, catálise de reações de hidrocarbonetos, secagem de refrigerantes, separação dos componentes do ar, remoção de dióxido de carbono e compostos sulforosos de gás natural, solubilização de enzimas, separação de isótopos de hidrogênio, removedor dos poluentes atmosféricos, como dióxido de enxofre, uso em fertilizantes, tratamento de água entre outras.

II.2 – Peneiras Moleculares

No início da década de 80, pesquisadores da Union Carbide descobriram uma nova família de materiais microporosos, que se encaixam na classificação de *zeolitóides ou "peneiras moleculares"*. Define-se peneiras moleculares como materiais sólidos microporosos cristalinos de estrutura tridimensional ordenada, com canais e cavidades. Algumas da suas propriedades físico-químicas, por exemplo seletividade de forma, são semelhantes às das zeólitas, mas dado que sua estrutura encontra-se formada por outros elementos além de Al, Si e O, não é comum chama-los de zeólitas. A figura 4 apresenta uma correlação entre o diâmetro de poro de algumas peneiras moleculares o diâmetro de algumas moléculas.

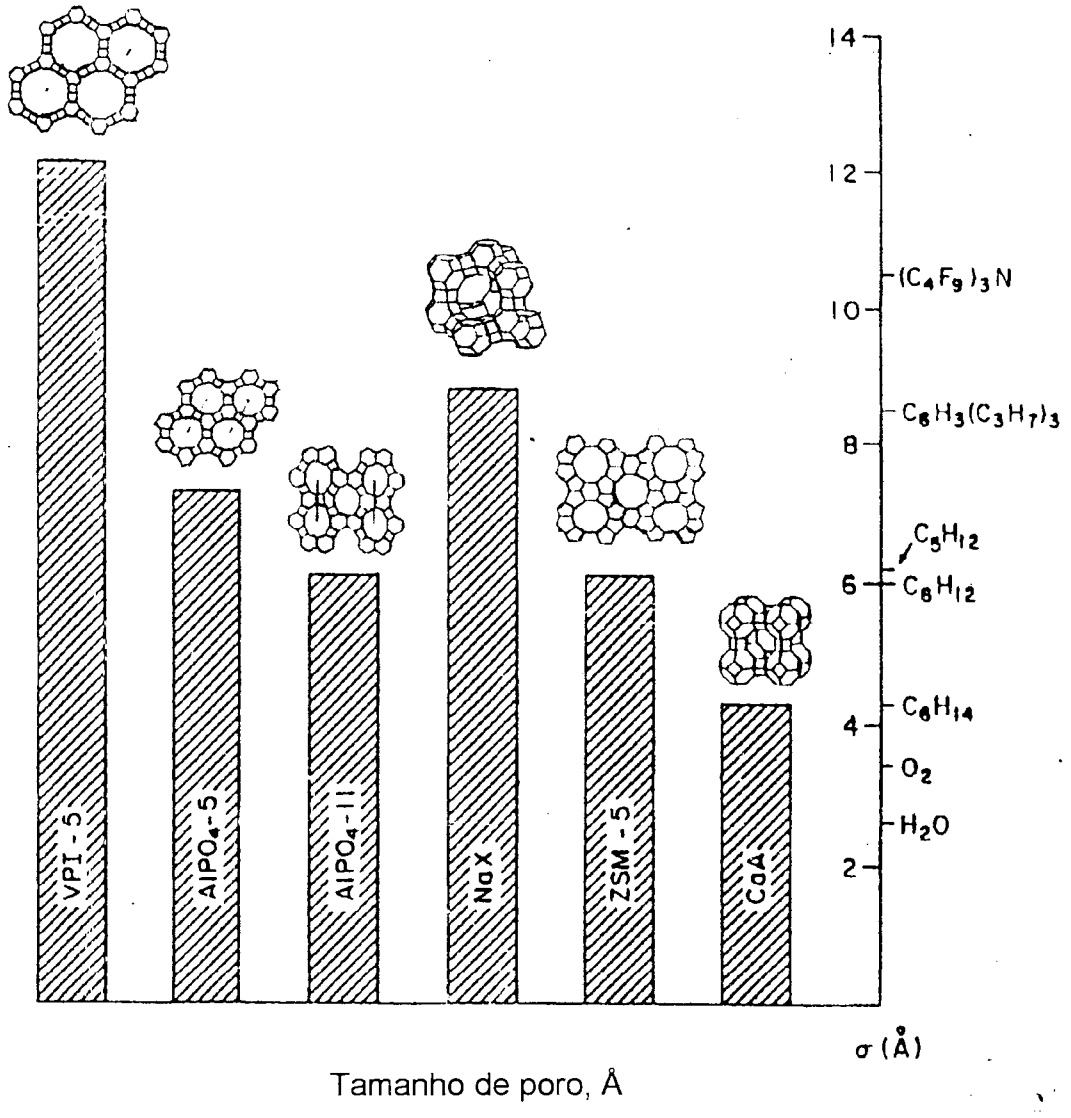


Figura 4 - Correlação entre tamanhos de poros de peneiras moleculares e diâmetro de algumas moléculas

II.2.1 – Características Estruturais

A relação molar em óxidos de cada um dos elementos estruturais expressa-se mediante a fórmula normalizada TO_2 proposta por Fanigen et al [45].

$$(El_xAl_yP_z)O_2 \qquad (04)$$

onde:

- El é o elemento incorporado
- x, y, z são as frações molares dos respectivos elementos (x + y + z = 1)

Em 1984, Lok *et al* [46] obtiveram os denominados silicoaluminofosfatos, SAPO-n, incorporando silício na rede. Estes materiais foram sintetizados hidrotermicamente, a partir de uma mistura reacional contendo pseudo-bohemita, ácido fosfórico e sílica sol, assim como um direcionador da estrutura. Estes materiais possuem ligações Al-O-P, Al-O-Si, e algumas vezes Si-O-Si. As ligações Al-O-P são mais estáveis que as ligações Si-O-Al ou Si-O-P; isto encontra-se em concordância com a alta estabilidade do esqueleto estrutural dos aluminofosfatos. A composição do SAPO anidro é:

$$0\text{-}0{,}3R(Si_xAl_yP_z)O_2 \qquad (05)$$

onde x, y e z, representam as frações molares de Si, Al e P, respectivamente, e que podem variar no intervalo de: 0,01 a 0,98 para Si, de 0,01 a 0,60 para o Al, e de 0,01 a 0,52 para o P. A somatória x + y + z é igual a 1.

A Tabela 2 apresenta algumas estruturas de peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Tabela 2 – Estruturas típicas de peneiras moleculares

Espécie	Isoestrutural com	Tamanho do poro Å	Volume de saturação H_2O Cm^3/g
		Porp muito grande	
Cloverita		12,5	0,38
VPI-5		12,5	0,38
		Poro grande	
5		8,0	0,31
36		8,0	0,31
37	Faujasita	8,0	0,35
40		7,0	0,33
46		7,0	0,28
		Poro intermediário	
11		6,0	0,16
31		6,5	0,17
41		6,0	0,22
		Poro pequeno	
14		4,0	0,19
17	Erionita	4,3	0,28
18		4,3	0,35
26		4,3	0,23
33		4,0	0,23
34	Chabazita	4,3	0,30
35	Levynita	4,3	0,30
39		4,0	0,23
42	Lide A	4,3	0,30
43	Gismondita	4,3	0,30
44	~Chabazita	4,3	0,34
47	~Chabazita	4,3	0,30
		Poro muito pequeno	
16		3,0	0,30
20	Sodalita	3,0	0,24
25		3,0	0,17
28		3,0	0,21

II.2.2 – Propriedades e Aplicações dos Silicoaluminofosfatos

A maioria dos silicoaluminofosfatos exibe uma excelente estabilidade térmica e hidrotémica. As temperaturas de remoção dos direcionadores encontram-se entre 400-600°C, ficando o volume dos poros livre para adsorção ou catálise. De forma semelhante aos aluminofosfatos, estes materiais não modificam a sua estrutura após exposição a temperaturas de 1000°C em ar e de 600°C na presença de 20% de vapor de água.

Os silicoaluminofosfatos possuem um volume poroso intracristalino (H_2O) de 0,18 a 0,48 cm^3/g e um diâmetro de poro de 3,0 a 8,0 Å, abarcando o volume poroso e o tamanho de poro conhecido nas zeólitas, sílicas e peneiras moleculares aluminofosfáticas. A dimensão uniforme do poro definida pela estrutura cristalina possibilita o uso destes novos materiais para processos de separação e como catalisadores. As propriedades de alguns SAPOs aparecem na Tabela 3.

Tabela 3 - Direcionador Típico, Tipo de Estrutura e Propriedades de Adsorção dos SAPOs [40].

Espécie De SAPO	Direcionador Típico	Tipo de estrutura	Tamanho de poro (Å)	Tamanho do anel *	Típico volume de volume intracristalino (cm^3/g)	
					O_2	H_2O
5	Tri-n-propilamina	AlPO-5	8	12	0,23	0,31
11	di-n-propilamina	AlPO-11	6	10-12	0,13	0,18
16	quinuclidina	AlPO-16	3	6	-	-
17	quinuclidina	Erionita	4,3	8	0,25	0,35
20	tetrametilamônio	Sodalita	3	6	0,00	0,40
31	di-n-propilamina	AlPO-31	~7	10-12	0,13	0,21
34	tetraetilamônio	Chabazita	4,3	8	0,32	0,42
35	quinuclidina	Levinita	4,3	8	0,26	0,48
37	tetrametilamônio + tetrapropilamônio	Faujasita	8	12	0,37	0,35
40	tetrapropilamônio	Nova	~7	10-12	0,31	0,33
41	tetrabutilamônio	Nova	6	10-12	0,10	0,22
42	tetrametilamônio+Na	Zeólita A	4,3	8	-	-
44	cicloexilamina	nova	4,3	8	0,28	0,34

(*) Número de átomos tetraédricos (Si,Al ou P) no anel que controla o tamanho do poro

Por causa da presença variável dos cátions, dos grupos hidroxilas superficiais e da diferença na eletronegatividade das estruturas, os materiais SAPO exibem um intervalo de propriedades superficiais de moderada a alta hidrofobicidade [47]. Este tipo de material é classificado como medianamente ácido; alguns apresentam propriedades de seletividade únicas. Em algumas estruturas a acidez pode ser variada modificando-se as condições de síntese. Os materiais silicoaluminofosfatos apresentam propriedades de uso potencial em aplicações de adsorsão, troca iônica e catálise. Propriedades estas como grande área superficial, seletividade de forma, acidez superficial, etc.

II.2.3 – Síntese dos Silicoaluminofosfatos

II.2.3.1 – Aspectos gerais

As peneiras moleculares normalmente são sintetizadas mediante cristalização hidrotérmica de misturas reacionais contendo fontes de Al, de P e de elementos estruturais adicionais (para SAPOs, o silício), além do direcionador estrutural.

As misturas reacionais, nestas sínteses, mantêm-se na faixa de pH entre 3 e 10 [49], diferentemente das zeólitas, que são sintetizadas em pH fortemente básico. Diversos fatores exercem influência sobre o produto a ser obtido, de tal maneira que a estrutura, a pureza e a cristalinidade do material dependem fundamentalmente das condições empregadas na preparação.

A despeito de existirem muitos dados compilados sobre os parâmetros de síntese que levam à obtenção destes materiais específicos, pouco se sabe presentemente sobre o mecanismo de formação dessas peneiras moleculares. Como consequência da rápida formação de produtos que ocorre sob condições hidrotémicas de reação, é difícil a detecção de intermediários. Acredita-se que, nos primeiros estágios da síntese, seriam formadas várias estruturas abertas, ainda não isoladas e portanto desconhecidas, as quais se combinariam para formar as redes cristalinas mais complexas.

II.3 – SAPO-37

II.3.1 – Introdução

A peneira molecular SAPO-37 foi descrita pela primeira vez por Lok *et al* [47] em 1984. Devido ao fato de ser isoestrutural com a zeólita Y, este material despertou grande interesse científico com respeito a sua potencial aplicação em processos de catálise e/ou adsorção

Atualmente, o processo industrial mais importante em que se faz uso da zeólita Y é o craqueamento catalítico. Encontrar um material como o SAPO-37, com a mesma estrutura faujasítica, mas possuindo outro elemento na rede, P, abre novas possibilidades de otimização dos processos de craqueamento catalítico [50,51].

Em geral, os materiais silicoaluminofosfáticos apresentam uma grande estabilidade térmica, mas no caso da forma ácida do SAPO-37, detectou-se uma alta sensibilidade ao vapor de água em temperaturas menores do que 70 °C. Nestas condições, tanto a cristalinidade como a cela unitária do material diminuem, e a exposição prolongada à temperatura ambiente leva a uma perda total da cristalinidade. Em contrapartida, o SAPO-37 mantém a sua atividade catalítica a elevadas temperaturas.

II.3.2 – Características Estruturais

O SAPO-37 possui uma estrutura isomórfica com a faujasita. A faujasita é uma zeólita de ocorrência natural escassa e as zeólitas X e Y são as suas formas isoestruturais, diferenciadas apenas pela relação Si/Al reticular. A faujasita possui simetria cúbica, apresentando 192 tetraedros por cela unitária, que tem parâmetro a = 24,7 Å.

A estrutura cristalina pode ser descrita através de tipos de poliedros: um prisma hexagonal (D6R) formado pela união de dois anéis com seis tetraedros; um octaedro truncado, denominado cavidade β ou cavidade sodalita.

As cavidades β estão unidas através de quatro de suas faces hexagonais pelos anéis duplos de seis membros (D6R), originando uma estrutura que encerra uma supercavidade ou cavidade α, com um diâmetro

interno de aproximadamente 13 Å [52], Figura 5. Podem-se considerar dois sistemas de canais na faujasita:

- um sistema formado pela união das supercavidades no qual se ingressa através de aberturas ou poros de aproximadamente 7,4 Å, delimitados por 12 átomos de oxigênio.
- um sistema de canais formado pela conexão alternada das cavidades sodalitas e supercavidades, no qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio, com um diâmetro igual a 2,2 Å.

Devido ao pequeno tamanho da abertura do poro, o segundo sistema de canais é praticamente inacessível a moléculas orgânicas e inorgânicas; mas dentro destas cavidades encontram-se os íons tetrametilamônio (TMA) os quais não podem migrar em direção a outra cavidade sodalita [53,54]. Já o íon tetrapropilamônio (TPA) encontra-se localizado dentro das supercavidades possuindo facilidades de migração e sendo parcialmente trocado por íons amônio [55]. Diversos trabalhos têm concluído que um máximo de 1,7 TPA podem alojar-se dentro das supercavidades [46,56].

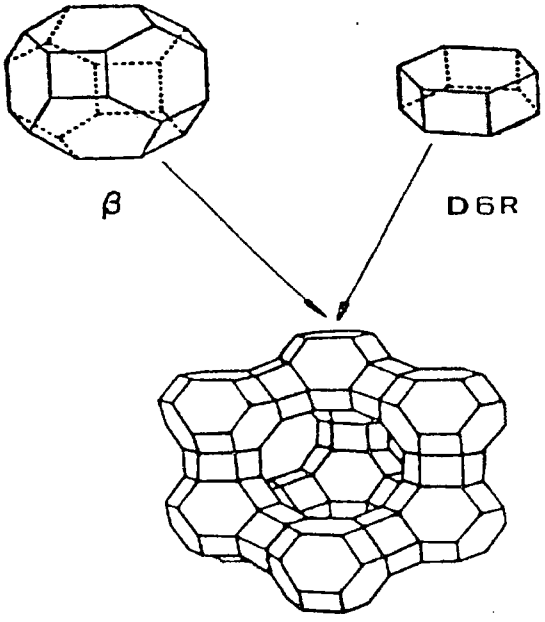


Figura 5 – Estrutura Cristalina da Faujasita

II.3.3 – Síntese

As propriedades de um catalisador em geral, dependem em grande parte do procedimento de síntese do material. Na atualidade, são poucos os trabalhos publicados sobre o estudo do processo de síntese do SAPO-37, e a maioria desses trabalhos apresenta o uso de uma patente como método de síntese [46].

A síntese do SAPO-37 necessita da utilização de dois direcionadores específicos de sua estrutura, hidróxido de tetrametilamônio, TMAOH e hidróxido de tetrapropilamônio, TPAOH. O principal problema durante o processo de síntese é o de promover a cristalização do SAPO-37 antes da do SAPO-5, (cada um desses acrônimos está relacionada a um tipo de estrutura), devido à competição das fases cristalinas. Lok *at al* [46] recomendaram uma relação TPA/TMA = 40 no gel de síntese. Resultados posteriores [57] com diferentes relações molares de TPA/TMA mostraram:

TPA/TMA > 40 → SAPO-5 (estrutura AFI)

TPA/TMA < 40 → SAPO-20 (estrutura sodalita)

TPA/TMA = 40 → SAPO-37 (estrutura FAU)

No entanto, Weyda *et al* [58] estudaram sistematicamente o efeito da relação TPA/TMA na síntese do SAPO-37 para tempos de cristalização fixos de 48 h, e encontraram que, para relações TPA/TMA > 40, começa a existir uma competição de fases na cristalização. O material final é uma mistura de SAPO-37 com materiais de estrutura AFI. Isto se deve ao fato de que o TPA é um direcionador específico para a estrutura AFI. Por outro lado, para valores de TPA/TMA < 28,6, ocorre uma situação semelhante, mas neste caso a mistura acontece com materiais de estrutura sodalita. Mais uma vez, isto é devido ao fato de que o TMA é um direcionador específico para a estrutura sodalita.

A influência do tempo de cristalização do SAPO-37 foi estudada por Ojo *et al* [57] que sintetizaram duas amostras puras com 20 e 24 h de cristalização. Quando o tempo de cristalização foi aumentado além de 24 h, a amostra obtida foi uma mistura de SAPO-37 e SAPO-5. Tempos de cristalização maiores levaram à formação de SAPO-5 misturado com quantidades cada vez menores

de SAPO-37. A variação do teor de silício no SAPO-37 foi estudada por Weyda *et al* [58] para uma composição do gel de síntese de:

$$xSiO_2.Al_2O_3.P_2O_5.50H_2O[0,0275(TMA)_2O(TPA)_2O] \qquad (06)$$

Eles alcançaram um valor ótimo na cristalinidade do material obtido para valores de x no intervalo $0,4 < x < 0,8$. Já os resultados de Franco *et al* [93] para géis com composições:

$$xSiO_2.Al_2O_3.P_2O_5.50H_2O[0,025(TMA)_2O.(TPA)_2O] \qquad (07)$$

Com x = 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mostraram um produto 100% cristalino para x =0,5 e 18 h de cristalização.

II.3.4 – Aplicações

O SAPO-37 têm sido usado numa série de reações de interesse industrial:

- Craqueamento de alcanos [57,60-62]
- Conversão do decano [59]
- Transformação do ciclohexano [63]
- Isomerização do o-xileno [60]
- Desproporcionamento do tolueno [55]

II.4 – Princípios Gerais em Catálise

Um catalisador é uma substância que modifica a velocidade de uma reação, mas não é consumido. Catalisadores são largamente usados no controle de poluição, na indústria e em laboratórios, e estima-se que eles contribuam significativamente na obtenção da maioria dos produtos industrializados.

Através de métodos recentes para determinação da velocidade de reação, e técnicas espectroscópicas e de difração, tornou-se possível uma melhor compreensão dos mecanismos em reações catalíticas.

Os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos. Se eles estiverem na mesma fase dos reagentes (líquido-líquido) são homogêneos, significando que eles estão presentes como solutos em uma mistura líquida de reação. Catalisadores são heterogêneos se estiverem em fases diferentes daquelas dos reagentes (gás-sólido ou líquido-sólido). Muitos processos catalíticos heterogêneos são mais viáveis do que os homogêneos. As principais vantagens da utilização de catalisadores sólidos, é que eles podem ser facilmente separados dos produtos de reação, não são corrosivos, podem ser regenerados para reutilização e não poluem o meio ambiente. Por estes motivos, muitos processos homogêneos estão sendo substituídos por heterogêneos.

Seletividade é o termo usado para descrever a habilidade de um catalisador para a formação de um produto em particular. Por exemplo, dependendo do catalisador, o processo de decomposição do álcool etílico pode formar acetaldeído (catalisador de cobre metálico); etileno (γ-alumina); 1,3-butadieno (óxido misto de magnésio e silício) ou gasolina sintética (zeólita ZSM-5).

Considerando um esquema geral simples, no qual, um reagente A é convertido em vários produtos, através de reações paralelas, e um dos produtos importantes é B, então a seletividade (em %) para B (S_B) é definida como:

$$S_B = \frac{\text{Número de moles de A convertido em B}}{\text{Número total de moles de A consumido}} \times 100 \qquad (08)$$

Os principais requisitos para a utilização de um catalisador em um processo industrial são: i) a velocidade de conversão do processo deve ser conduzida com um tempo de contato real; ii) a seletividade para um produto desejado; iii) estabilidade nas condições de operação, para minimizar a necessidade de regeneração ou substituição.

II.4.1- Catálise Ácido-Base

Um ácido é geralmente definido como uma espécie que pode doar um próton, e uma base, como uma espécie que pode aceitá-lo (Brönsted). A dissociação de um ácido HA em solventes é descrita como um equilíbrio ácido-base: $HA + S = A^- + SH^+$. O conceito ácido-base é aplicado para sistemas neutros ou carregados positivamente. A extensão da ionização de um ácido depende da natureza do ácido e/ou da basicidade do solvente utilizado. Entretanto, o solvente desempenha o papel mais importante no processo de ionização [64]. Hammet introduziu um método para determinar a força ácida pela medida do grau de protonação de indicadores básicos em soluções ácidas. A função de acidez de Hammet, H_o, é derivada da equação $B + SH^+ + S + BH^+$ (B é a base, SH^+ é o próton solvatado e S é o solvente) :

$$H_o = (pk_{BH^+}) - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad (09)$$

O conceito de acidez de Hammet postula que a função H_o pode ser determinada para uma série particular de soluções ácidas de concentrações variadas.

Com os recentes progressos em catálise homogênea, por compostos organometálicos com caráter ácido ou básico, novas observações foram feitas sobre as regras e tipos de interações ácido-base. Chatt e Pearson [65-68] classificaram os ácidos e bases em duros e moles. Estes pesquisadores definiram os termos "eletronegatividade absoluta", "dureza" e "moleza", com base em considerações de orbitais moleculares. Estas considerações generalizadas são de particular importância porque elas são consistentes com os resultados de trabalhos recentes sobre ligações químicas em moléculas deficientes (catiônicas), como carbocátions, carboânions e seus complexos metálicos. A modelagem teórica da polarizabilidade de carbocátions mostra que as ligações moleculares nestas espécies utilizam uma variedade de orbitais, incluindo aqueles em estado excitado, que tendem a aumentar a polarizabilidade [55,69].

A química ácido-base de soluções é bem conhecida, na qual as características das moléculas são normalmente bem definidas. Um sólido ácido é definido como aquele em cuja superfície um indicador básico mude sua cor; ou uma base seja quimicamente adsorvida. A compreensão das interações ácido-base entre sólidos ácidos e reagentes aceptores de prótons é um tópico que tem encontrado muitos problemas, devido à natureza mal definida (heterogênea) da superfície do sólido. Como as superfícies sólidas ácidas são mal definidas, não existem dados suficientes para calcular as propriedades de complexos formados entre os reagentes protonados e os sólidos. Além disto as técnicas experimentais usadas para medir a acidez protônica em soluções são restritas pelas limitações causadas pelo fenômeno de peneiramento molecular e por outras dificuldades experimentais, como por exemplo, a distribuição do tamanho das partículas, volume de poros, área superficial, etc.

A catálise por materiais zeolíticos ácidos depende dos seguintes fatores [70]:

- Força ácida e concentração de grupos hidroxila;
- Efeitos de adsorção e difusão;
- Força básica das moléculas reagentes;
- Química dos intermediários de reações via mecanismo do íon carbênio.

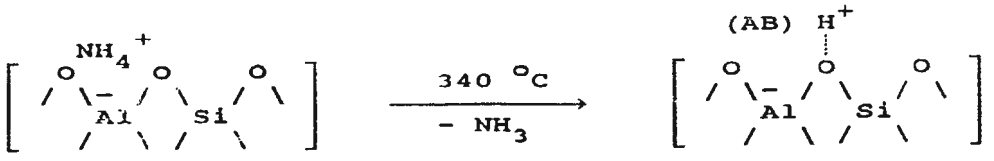
Em zeólitas ou em catalisadores ácidos com estrutura zeolítica, tipo silicoaluminofosfato (SAPO), a interação entre sítios ácidos e moléculas reagentes envolve não apenas o sítio protônico do catalisador, mas também os fatores citados acima.

II.4.2 – Caracterização de Sítios Ácidos em Materiais Zeolíticos

A acidez em materiais zeolíticos se deve aos centros ácidos de Brönsted e de Lewis. Esses sítios não são bem definidos em todos os tipos de zeólitas. Muitas reações são catalisadas pelos sítios ácidos e tem o íon carbênio como intermediário. É importante para a catálise determinar os sítios relacionados com a força necessária para que ocorra uma determinada reação. A origem dos centros ácidos de Brönsted em materiais zeolíticos provém de reações que envolvem ataque de prótons aos átomos de oxigênio da cadeia. A acidez de

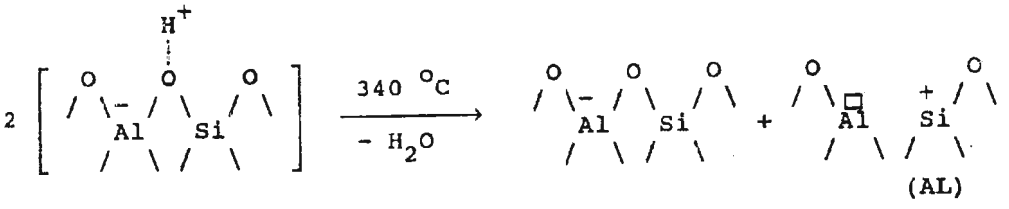
Lewis resulta da presença dos cátions de alumínio trigonal próximos aos sítios deficientes de elétrons, no oxigênio ou em posição catiônica.

A geração de acidez de Brönsted em zeólitas, ou seja, a modificação de zeólitas para a forma protônica, é geralmente conseguida por decomposição térmica da zeólita na forma NH_4^+ [71,72]. Tukervick [86] reportou que a 340 °C, o íon amônio sofre decomposição gerando um centro ácido (AB) na superfície da zeólita, representado pela hidroxila formada pela interação entre o próton e o oxigênio da rede cristalina, de acordo com a equação 10:



(10)

Dependendo do tratamento térmico do material zeolítico, os prótons podem ser removidos sob forma de água, e dois centros ácidos de Brönsted (AB) podem ser convertidos em um ácido de Lewis (AL) e um centro básico de Brönsted. Estruturas típicas dos centros AB e AL em zeólitas são mostrados na equação 11:



(11)

Outra maneira de protonação de zeólitas é através de modificação destes materiais com íons polivalentes [73]. A água associada aos íons polivalentes é introduzida em um processo de troca iônica. Após tratamento térmico adequado, os cátions multivalentes perdem a mobilidade e tornam-se localizados em sítios bem definidos na zeólita, de forma que o campo eletrostático associado pode induzir a dissociação das moléculas de água coordenadas, produzindo hidroxilas catiônicas, do tipo $M.OH^{n+}$ (M é o cátion multivalente, e "n" a valência do complexo catiônico), e prótons H^+. O número total de prótons somados à valência do complexo correspondente à valência do cátion metálico. O próton reage com oxigênio do retículo cristalino, em um outro ponto de troca, originando centros ácidos fortes.

II.5 – Polímeros

Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massas moleculares da ordem de 10^3 a 10^6, em cuja estrutura se encontram, repetidas, unidades químicas simples conhecidas como monômeros ou simplesmente meros [74].

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e, também, quanto ao seu comportamento mecânico. Segundo a *estrutura química*, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. Quanto ao *método de preparação,* são divididos em linhas gerais, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são subtraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H_2O, KCl. As características de fusibilidade, que impõe diferentes *processos tecnológicos,* são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados de termoplásticos. Por outro lado, os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos. De acordo com seu *comportamento mecânico,* os polímeros são divididos em três grandes grupos: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras. Em sua aplicação, esses termos envolvem a expressão resina.

Resina é uma substância amorfa ou uma mistura de massa molecular intermediária ou alta, insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos, e que à temperatura ordinária é sólida ou um líquido muito viscoso, que amolece gradualmente por aquecimento. Todas as resinas naturais são solúveis e fusíveis, e todos os polímeros sintéticos que obedecem às condições acima citadas são também chamados de resinas sintéticas.

O termo *plástico* vem do grego e significa "adequado à moldagem". Plásticos são materiais que contêm, como componente principal, um polímero orgânico sintético. Eles se caracterizam porque, embora sólidos à temperatura ambiente, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos e

possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico essencial é a resina sintética [74].

II.5.1 – Polietileno de alta densidade (HDPE)

O polietileno de alta densidade (HDPE) é um termoplástico de grande importância industrial, obtido pelo processo de adição.

II.5.1.1 - Considerações gerais*:

- Monômero: etileno $H_2C=CH_2$, p.e.= -104°C
- Preparação: $nH_2C=CH_2$ via poliadição
- Obtenção: - $(CH_2-CH_2)_n$-
- peso molecular: 200 000, linear;
- densidade: 0,94-0,97 (densidade alta)
- cristalinidade: até 95%
- T_m= 135°C; T_g=-120°C
- Propriedades: resistência química, alta tensão de cisalhamento e alta resistência à propagação de cortes.
- Aplicações:embalagens, utensílios e dutos.

**** Introdução a POLÍMEROS, Eloísa Biasotto Mano***

II.5.1.1 - Aplicações

O polietileno de alta densidade é usado na fabricação de uma série de produtos visando suprir as necessidades de diversas áreas. A seguir são apresentados alguns produtos fabricados a partir de HDPE.

- Recipientes para acondicionamento de produtos químicos, óleos lubrificantes, detergentes, cosméticos, alimentos e defensivos agrícolas;
- Filmes para embalagem em geral;
- Utensílios domésticos em geral;
- Brinquedos, artigos esportivos e capacetes de segurança;
- Baldes e caixas para uso industrial;

- Engradados para uso agropecuário;
- Tubos para água em instalações prediais
- Dutos para mineração, irrigação e drenagem;
- Eletrodutos; entre outros.

II.5.2 – Métodos de Reciclagem de Polímeros

Vários métodos para reciclagem de resíduos poliméricos têm sido propostos, entre os quais a pirólise é um caminho promissor, possuindo grande potencial de aplicação. Pela pirólise, materiais poliméricos usados podem ser convertidos a compostos de pesos moleculares menores, os quais podem ser utilizados como fonte de matéria-prima para a indústria química. Poliolefinas, tais como: polietileno, polipropileno, poliisobutileno e poliestireno, possuem vantagens particulares para o processo de pirólise e têm sido estudadas por muitos autores. A pirólise catalítica de poliolefinas é de grande interesse [10,11,75-77]. Um dos objetivos da adição do catalisador é reduzir a temperatura da decomposição, juntamente com a modificação dos produtos. Os catalisadores mais frequentemente usados neste processo são as zeólitas [78,79]. As atividades destas variam com as diferenças nas suas estruturas, composição e pré-tratamento.

Tem-se estudado a possibilidade de transformar resíduos plásticos como fonte de matérias-primas para refinarias ou unidades petroquímicas. Pode-se verificar, na Figura 6, o ciclo de vida do plástico com seus respectivos processos de reciclagem [80].

II.5.3 – Degradação

Existem dois conceitos para o significado da palavra "degradação". Em termos da química dos polímeros, "degradação" significa quebra da estrutura química do material polimérico e eventual decréscimo de seu peso molecular. Contudo, hoje, este conceito está em desuso. Entende-se por degradação a deterioração das propriedades dos polímeros.

Universidade do Sul

A compreensão do processo de degradação de polímeros tornou-se essencialmente importante para o desenvolvimento dos modernos plásticos industriais [2].

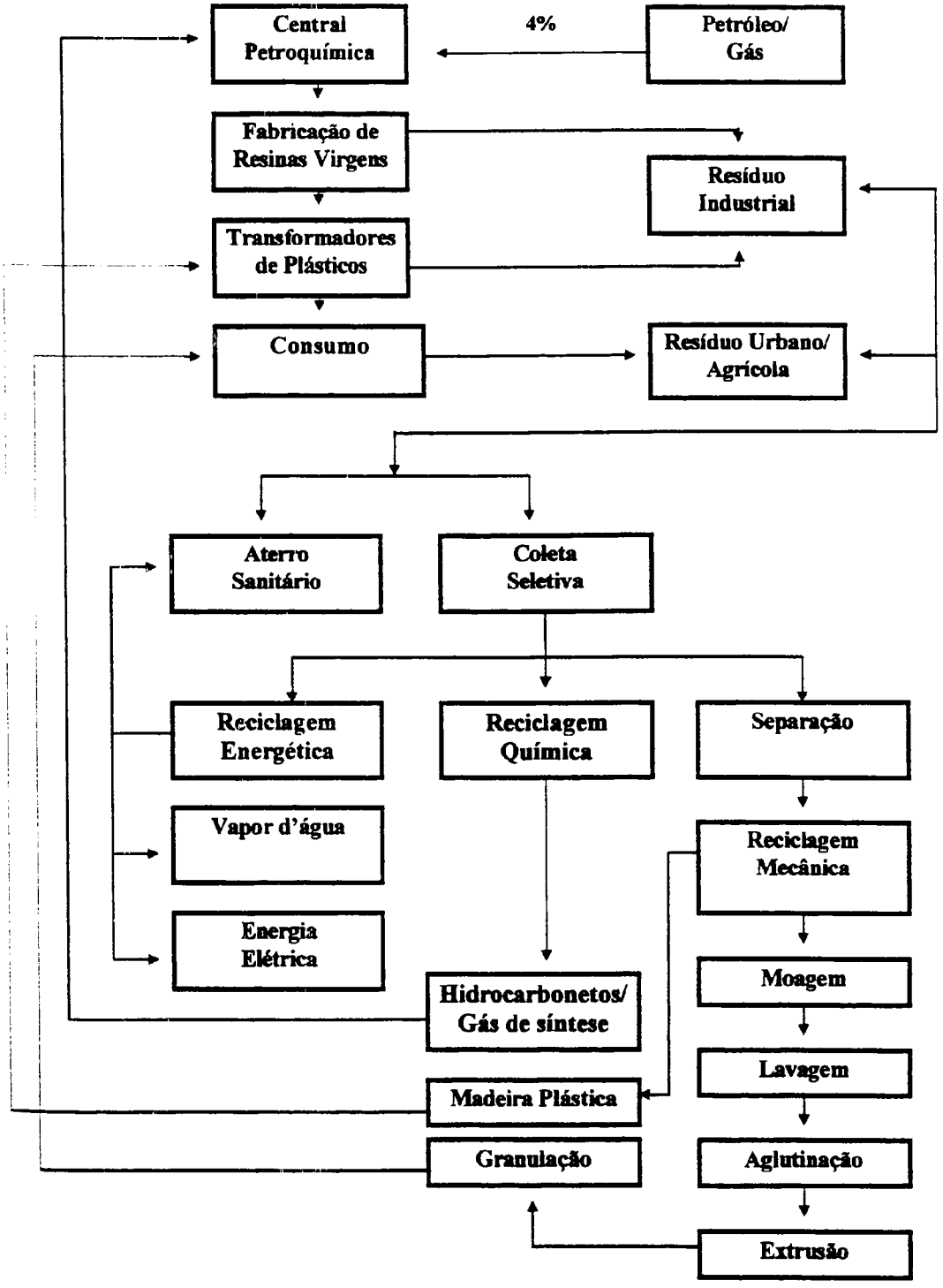


Figura 6 - Ciclo de vida do plástico: processos de reciclagem.

Os plásticos, principalmente polietileno, polipropileno e poliestireno, são materiais ricos em carbono, assim como o carvão mineral e o petróleo. Portanto, a possibilidade de converter plásticos residuais em combustíveis gasosos e líquidos é uma excelente alternativa para reciclagem química destes polímeros. Além disso, os plásticos são estáveis à temperatura ambiente, não necessitando de cuidados especiais de armazenagem para processamento. Os processos para obtenção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do petróleo e liquefação de carbono já foram amplamente estudados. Entretanto, poucas pesquisas têm sido realizadas sobre a degradação catalítica de polímeros.

As tecnologias usadas em processos de degradação são ainda muito recentes. Contudo, o grande desafio é a reciclagem de uma mistura de vários tipos de plásticos de diferentes naturezas. A pirólise de polietileno é um processo relativamente fácil para obtenção de hidrocarbonetos gasosos e líquidos [81]. A degradação ou despolimerização de polietileno tem sido executada por via térmica [82] e catalítica [83].

A utilização de catalisadores adequados pode acelerar a degradação térmica dos polímeros sintéticos [13,14], podendo esta ser monitorada via termogravimetria [15,84]. O uso da sílica-alumina pode formar 52% de gás mais óleo, a 320 °C [85]. O óxido de zircônio sulfatado pode formar cerca de 80% de hidrocarbonetos líquidos a 420-450 °C, após 3 horas de reação [86]. Suportando níquel ou platina sobre este material, pode-se obter 99% de conversão e cerca de 30% de produtos gasosos [86].

A degradação de polímeros na presença da zeólita sintética HZSM-5 pode levar à formação de hidrocarbonetos, predominantemente na faixa de C_5-C_6 [18] e na presença de óxido de níquel pode formar dióxido de carbono, reduzindo acentuadamente a concentração de monóxido de carbono [17].

II.6 – Craqueamento Catalítico do Polietileno

A crise energética durante a década de 70 conduziu a um vasto interesse no desenvolvimento de novas fontes de energia. Resíduos plásticos foram apontados como fonte potencial de combustível visto seus elevados conteúdos

energéticos e sua crescente abundância. Ultimamente, a motivação em encontrar novos métodos terciários de reciclagem tem derivado do desejo de diminuir o impacto ambiental do lixo plástico. Pesquisas nos últimos vinte anos sugerem que o craqueamento catalítico é um método promissor para a conversão de resíduos plásticos em hidrocarbonetos leves [13-17,82-97].

O craqueamento do polietileno foi escolhido por este ser o mais abundante polímero encontrado no lixo plástico. No final dos anos 70 e no início dos anos 80 o craqueamento do polietileno foi investigado empregando-se sílica-alumina, carbono ativado, Pt/sílica-alumina e Pt/alumina [87-90]. O craqueamento catalítico foi conduzido em um reator de leito fixo a temperaturas entre 452 e 526°C. Com exceção do catalisador de Pt/alumina, a maioria dos produtos coletados durante o craqueamento eram menores que C_{12}. Quando o catalisador Pt/alumina foi usado, uma fração significativa (28%) de produtos com alto ponto de ebulição ($>C_{22}$) foi detectada. Por sua vez, a maioria dos produtos voláteis obtidos com o uso da sílica-alumina foram isoalcanos C_3-C_5. O carvão ativado produziu alcanos leves (C_1-C_5) e aromáticos (C_6-C_8) como produtos primários. Em 1987, durante o craqueamento do polietileno em condições brandas, observou-se que o uso de sílica-alumina como catalisador possibilitou a diminuição das cadeias do polímero e o aumento de suas ramificações [91-95]. Nestes estudos, as reações catalíticas foram conduzidas em um reator de batelada, a temperaturas entre 160 e 320°C. Como esperado, o tempo de residência mais elevado que o observado para reatores de leito fixo promoveu maior formação de hidrocarbonetos mais leves nas mesmas temperaturas. Quando a zeólita NaY foi utilizada para craquear o polietileno no reator de batelada a temperaturas entre 180 e 300°C, os produtos voláteis principais foram isobutano e isopentano (75-93%), formados em concentrações quase equimolares.

Em 1989, polietileno foi craqueado em um reator de batelada a pressão reduzida (0,1-0,2 Torr) [96]. As atividades dos catalisadores de alumina, sílica, HY, REY e sílica-alumina foram comparadas. A sílica e a alumina tiveram pequeno efeito sobre os processos de decomposição do polietileno. As energias de ativação obtidas a partir da aplicação do modelo cinético termogravimétrico de Carol and Freeman confirmaram que os catalisadores

zeolíticos (HY e REY) foram mais eficientes para o craqueamento do polietileno do que a silica-alumina.

Recentemente, o modelo cinético de Flynn e Wall [97] tem sido utilizado com sucesso para o monitoramento da degradação catalítica de materiais poliméricos [98]. Com o emprego deste modelo, observou-se que a zeólita HZSM-5 provocou a redução da energia de ativação relativa à degradação térmica do polietileno em 60,6% [98] aumentando a formação de produtos leves (C_5-C_9) quando comparado à degradação do polímero sem o catalisador [99].

II.7 – Análise Térmica

II.7.1 – Histórico

Os primeiros métodos termoanalíticos, a rigor, começaram no século passado quando observou-se a ação do fogo sobre os materiais. A evolução desta técnica se deu lentamente e os trabalhos iniciais resultaram de esforços isolados de alguns grupos de pesquisadores, empregando instrumentos rudimentares [100 a 102].

Posteriormente, a instrumentação termoanalítica atingiu um elevadíssimo grau de sofisticação em virtude dos progressos da ciência e tecnologia, [103 a 105]. Aliados a esses fatores deve ser considerado a redescoberta das potencialidades de suas aplicações nos mais variados setores científicos, tecnológicos e de produção de bens de consumo [106,107].

O interesse crescente pelas técnicas termoanalíticas é evidenciado pelos três periódicos, Journal of Thermal Analysis, Thermochimica Acta e Thermal Analysis Abstract, iniciado na década de 70. A criação em 1965 da International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) é uma outra forte evidência deste crescimento. Há, também, os Thermal Analysis Reviews que são publicados nos anos pares pela Analytical Chemistry.

Os estudos relacionados a análise térmica foram principiados, em nosso laboratório, no início da década de 70, com o Prof. Dr. Ivo Giolito, objetivando a divulgação dessa técnica no Brasil. Então, com a colaboração de seus ex-

orientandos, hoje exercendo a profissão em diversos lugares do país, tornou-se possível a popularização da análise térmica no Brasil.

Nos últimos dez anos a formação de novos pesquisadores em análise térmica e o aumento dos que a utilizam em suas pesquisas, associados aos fabricantes desses instrumentos, fez crescer demasiadamente a utilização dessas técnicas. Atualmente, muitas Universidades, Centros de Pesquisas e Industrias, já dispõem de equipamentos, que estão sendo empregados como importantes ferramentas na pesquisa, no desenvolvimento de novos produtos, na investigação de processos, no controle de qualidade, etc [108].

Por definição, análise térmica é o termo aplicado a um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [109, 110]. Destas técnicas, as mais amplamente difundidas e utilizadas são a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferêncial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Além dessas, serão relatados os princípios básicos da técnica simultânea (TG/DTA) acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS).

II.7.2 – Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG).

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que a variação na massa da amostra, perda ou ganho, é determinada como função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Permite estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que começam a se decompor (dados muito importantes em operações analíticas), bem como para acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação (combustão), decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica a massa da amostra é registrada

como uma função do tempo à temperatura constante. Na TG quase-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante, a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta variação de massa o aquecimento é mantido isotérmico; e na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear [111].

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um material em função da temperatura são executados com uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas possibilitarão obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e estabilidade dos compostos intermediários e produto final.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico são registradas curvas de massa da amostra, m em função da temperatura, T, ou do tempo, t, ou seja:

$$M = f(T \text{ ou } t) \qquad (18)$$

Nessas curvas, os degraus em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A termogravimetria derivada (DTG) é um registro da curva TG, na qual deriva-se a massa em relação ao tempo, dm/dt, em função da temperatura ou do tempo:

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \qquad (19)$$

Desta maneira, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

A curva DTG apresenta as informações de uma forma que é visualmente mais acessível (maior resolução), além de permitir a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm naquela temperatura, como também, permite a pronta determinação da temperatura do pico máximo (T_{max}), onde Δm ocorre mais rapidamente.

Assim como em qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Dentre estes, pode-se citar o tamanho da amostra, razão de aquecimento, natureza do gás que atua sobre a amostra, etc [111].

II.7.3 – Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) têm o mesmo princípio, sendo atualmente consideradas como semelhantes e complementares. Ambas, permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra "diferencial" dá ênfase àquelas medidas que envolvem tanto a própria substância como um material referência termicamente estável. A definição formal das duas técnicas foi aprovada pela IUPAC [112, 113].

Assim, análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura, entre a amostra e um material referência, é medida e registrada em função da temperatura, enquanto a amostra e um material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

O DSC é uma técnica procedente do DTA, na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

No DSC com compensação de potência, desenvolvido pela Perkin Elmer, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em compartimentos separados, individualmente. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas, ao contrário da técnica DTA. Assim, se a amostra sofre variação de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno

correspondente, de modo a se anular essa diferença. Isto consiste no "balanço nulo" de temperatura.

O DSC com fluxo de calor tem desempenho equivalente ao DSC com compensação de potência. A principal diferença em relação ao DTA consiste na execução de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma resistência térmica bem definida, sendo adequada para este tipo de medida. Neste sistema DSC, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoelétrico de *constantan* e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência, e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares [107].

O que vem a diferir nos dois métodos é, principalmente, a maneira como eles apresentam os resultados. No DSC com compensação de potência adotou-se a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H>0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente [106, 111]. Além do mais, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado na diferença de temperatura entre a amostra e a referência; enquanto que no DSC com compensação de potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência [114].

Através desta técnica, pode-se acompanhar e quantificar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como mudança de estado físico (fusão, ebulição, et,), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição, de oxi-redução, etc [111]. Dentro dos limites operacionais de temperatura o instrumento DSC executa todas as aplicações DTA, e ainda fornece informações quantitativas de um dado material em relação à quantidade de calor envolvido nos processos. Esta técnica vem sendo largamente empregada para vários tipos de estudos envolvendo diferentes tipos de sistemas.

Do ponto de vista prático, a distinção entre o DTA e o DSC está no sinal do instrumento. No DTA este sinal é proporcional à diferença de temperatura e no DSC à potência diferencial. Além do mais, o equipamento do DTA permite

operar com uma temperatura de 1500°C enquanto que no DSC o limite é de 700°C.

II.7.4 – Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS

Os métodos tradicionais de análise térmica, como descrito anteriormente, são usados para estudar a variação de massa do composto e os efeitos de variações entálpicas. No entanto, os gases libertados da decomposição térmica de um dado material não podem ser separados e nem tão pouco detectados por estes métodos.

Desde então, a análise térmica tem reconhecido a necessidade de uma informação suplementar para interpretação de curvas termoanalíticas. Sendo assim, as técnicas acopladas tornaram-se ferramentas efetivas para identificação dos produtos gasosos libertados, durante a decomposição térmica de diversos materiais. O uso simultâneo e/ou acoplado de duas técnicas tem crescido nos últimos 20 anos com a introdução de TG/DTA, TG/MS, TG/FTIR e outras combinações de analisadores de gases libertados [115-119]. Recentemente, sistemas de combinações de três técnicas ou mais, como por exemplo TG/DTA-FTIR, TG/DTA-MS e TG/DTA-GC/MS, foram descritos na literatura [120-122].

Os sistemas simultâneos e acoplados envolvendo análise térmica e outras técnicas analíticas, em particular TG/DTA-GC/MS, estão fundamentadas na possibilidade de se promover a caracterização dos voláteis libertados durante os estágios de decomposição térmica. Com isso, obtém-se a definição precisa das etapas de degradação térmica, que pode evoluir para investigações cinéticas, visando o estudo dos mecanismos das reações envolvidas no processo.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas TG, DTA e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por vários autores [106,107, 111, 112, 123].

Outras indicações sobre a análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico Analytical Chemistry. O último publicado por Dollimore & Lerdkanchanaporn, 1998 [124,] faz menção a uma revisão geral dos mais recentes trabalhos na área.

II.8- Cinética de Degradação Termogravimétrica

A determinação da Energia de Ativação (Ea) a partir de uma única curva TG integral (perda de massa vs. temperatura) envolve técnicas de regressão de curva pouco confiáveis ou a determinação de um valor muitas vezes errôneo de ordem de reação η. Nos casos onde não é adotada uma ordem de reação elementar, podem ser obtidos resultados inexatos [152,153] . Igualmente, métodos diferenciais baseados na velocidade de perda de massa em função da temperatura em diferentes razões de aquecimento sofrem deficiência crônica [152,154] . Nesses casos há um aumento dos desvios experimentais, que tornam suas aplicações a dados experimentais bastante difíceis.

Um método confiável para a determinação da Ea que utiliza curvas TG dinâmicas (integrais) a várias razões de aquecimento foi proposto pelos pesquisadores Flynn e Wall [156] em 1966. Toop [13] em 1971, usou valores de energia de ativação, calculados por meio do método de Flynn e Wall, para desenvolver uma correlação que permitisse estimar o tempo de vida útil de um material polimérico em função da temperatura de exposição do mesmo.

A seguir é feito um breve detalhamento matemático do método de Flynn e Wall para a melhor compreensão do funcionamento do mesmo.

Supondo-se a seguinte reação de termoxidação no estado sólido,

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)} \qquad (20)$$

A velocidade desta reação pode ser escrita da seguinte forma [157,153] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C).k \qquad (21)$$

$$k = \frac{\partial C}{\partial t.f(C)} \qquad (22)$$

onde: C = fração degradada do polímero no tempo t.

t = tempo de reação.

k = cte. dependente da temperatura absoluta K.

De acordo com a equação de Arrhenius,

$$k = A \cdot e^{-E/(R.T)} \qquad (23)$$

onde: A = Fator de frequência ou pré-exponencial.

E = Energia de ativação.

R = Cte. dos gases.

Supondo uma razão de aquecimento (β) linear, tem-se:

$$T = To + \beta \cdot t \qquad (24)$$

$$\rightarrow \qquad \frac{\partial T}{\partial t} = \beta \qquad (25)$$

Substituindo (22) em (23), tem - se:

$$\frac{\partial C}{\partial t \cdot f(C)} = A \cdot e^{-E/(R.T)} \qquad (26)$$

substituindo (25) em (26) segue -se:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \left[\frac{A}{\beta}\right] \cdot f(C) \cdot e^{-E/(R.T)} \qquad (27)$$

supondo :

$$A, E, f(C) \cong g(T) \qquad e \qquad A,E \neq h[f(C)]$$

Neste ponto, podem-se separar as variáveis e integrar-se a equação (27), obtendo-se:

$$F(C) = \int_0^C \frac{\partial C}{fC} = \left[\frac{A}{\beta}\right] \int_{To}^{T} e^{-E/(R.T)} \cdot \partial T \qquad (28)$$

$$F(C) = \left[\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right] \cdot \left[\frac{e^{-E/(R \cdot T)}}{E/(R \cdot T)} + \int_{-\infty}^{-E/(R.T)} \frac{e^{E/(R.T)}}{(E/R.T)} \, \partial\,(E/R.T)\right] \quad (29)$$

$$F(C) = \left[\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right] \cdot P(E/R.T) \quad (30)$$

Logaritmando-se:

$$\log F(C) = \log\,(A \cdot E/R) - \log \beta + \log P(E/RT) \quad (31)$$

Doyle [155] observou que para $E/RT \geq 20$, $\log P(E/RT)$ pode ser calculado pela equação:

$$\log P(E/R \cdot T) \cong -2{,}315 - 0{,}457 \left[\frac{E}{R \cdot T}\right] \quad (32)$$

$$\log F(C) \cong \log\left[\frac{A \cdot E}{R}\right] - \log \beta - 2{,}315 - 0{,}457 \cdot \left[\frac{E}{R \cdot T}\right] \quad (33)$$

Diferenciando-se a equação (33) a um grau de conversão constante tem-se:

$$\frac{\partial \log \beta}{\partial\, 1/T} \cong -\left[\frac{0{,}457}{R}\right] \cdot E \quad (34)$$

Substituindo-se o valor de R (1,987 cal.mol $^{-1}$.K $^{-1}$), tem-se, finalmente:

$$E \cong -4{,}35 \; \frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T} \quad (35)$$

Pode-se, portanto, calcular a energia de ativação referente à degradação térmica do polímero a partir da equação (35).

A velocidade de uma reação química depende da conversão (α) , temperatura (T) e tempo (t). A velocidade de reação representada como função

da conversão f(α) é diferente para cada processo e necessita ser determinada experimentalmente. Para reações simples a avaliação de f(α) é feita a partir de um modelo de ordem "n". Para reações complexas, a função (α) é complicada e geralmente desconhecida. Nestes casos, a maioria dos métodos cinéticos convencionais pode gerar dados pouco confiáveis [158].

Inspirado neste problema, Vyazovkin [159] desenvolveu um método cinético integral (model free kinetics) que permite a avaliação de reações químicas simples bem como aquelas complexas, utilizando pelo menos três curvas dinâmicas com razões de aquecimento diferentes. A teoria é baseada no fato de que $\frac{\partial\alpha}{\partial T} = ke^{\frac{-E}{RT}}$ e que a energia de ativação E (α) são constantes para uma certa conversão (método isoconversional).

Para avaliações utilizando-se este método não há necessidade da adoção de nenhum modelo preestabelecido. Desta forma, o ponto crítico que dificultava ou impossibilitava o estudo cinético de reações complexas é superado.

Monitorando-se uma reação química em três razões de aquecimento (β) diferentes, as respectivas curvas de conversão podem ser calculadas a partir das curvas TG experimentais.

Para cada conversão α, $\ln\frac{\beta}{T_\alpha^2}$ é plotado versus $\frac{1}{T_\alpha}$, na forma de uma curva cuja inclinação é $\frac{-E_\alpha}{R}$, portanto a energia de ativação é obtida como uma função da conversão.

Dedução do método:

Tomando-se a equação da velocidade de reação, apresentada como f(α), e dividindo-se pela razão de aquecimento β = dT/dt:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = k f(\alpha) \rightarrow \frac{\partial\alpha}{\partial T} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \qquad (36)$$

onde:

$\frac{\partial \alpha}{\partial t}$: velocidade da reação (s^{-1})

k : constante de velocidade (s^{-1})

α : conversão

β : razão de aquecimento ($K\ s^{-1}$)

Substituindo k pela expressão de Arrhenius $k = k_0.e^{-E/RT}$ e rearranjando temos:

$$\frac{1}{f(\alpha)}\partial\alpha = \frac{k_0}{\beta}e^{-E/RT}\partial T \qquad (37)$$

Integrando em função da conversão, α (à temperatura T):

$$\int_0^{\alpha}\frac{1}{f(\alpha)}\partial\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}e^{-\frac{E}{RT}}\partial T \qquad (38)$$

Como E/2T >>> 1, a temperatura integral pode ser estimada por:

$$\int_{T_0}^{T}e^{-\frac{E}{RT}}\partial T \approx \frac{R}{E}T^2 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (39)$$

Substituindo a temperatura integral, rearranjando e logaritmando temos:

$$\ln\frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln\left[\frac{R\,k_0}{E_\alpha\,g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{R}\frac{1}{T_\alpha} \qquad (40)$$

Esta relação é denominada equação dinâmica, a qual é utilizada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão (α)

Capítulo III

Materiais e Métodos

III – Materiais e métodos

III.1 – Síntese do SAPO-37

III.1.1 – Materiais de partida

O material com estrutura FAU foi sintetizado hidrotermicamente [48,151], a partir de fontes inorgânicas de alumínio (pseudobohemita – Catapal B), de silício (Sílica gel – Riedel), e de fósforo (ácido ortofosfórico 85% - Merck) e de direcionadores orgânicos (solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio– TPA 20% - Aldrich e solução aquosa de tetrametilamônio- TMA 25% - Riedel). A fase SAPO-37 foi obtida à temperatura de 170-200°C, sob pressão autógena, por um período de 1-3 dias, a partir de um gel com a composição química descrita a seguir.

III.1.2 – Composição química do gel

$$1{,}0\ (TPA)_2O : 0{,}025\ (TMA)_2O : 1{,}0\ Al_2O_3 : 1{,}0\ P_2O_5 : 0{,}40\ SiO_2 : 120\ H_2O \quad (19)$$

Onde TPA e TMA significam tetrapropilamônio e tetrametilamônio respectivamente.

O procedimento de mistura dos materiais precursores é descrito a seguir:

III.1.3 – Procedimento

i) A pseudobohemita (AlOOH) foi dissolvida com água requerida na síntese sob agitação, por 15 minutos;

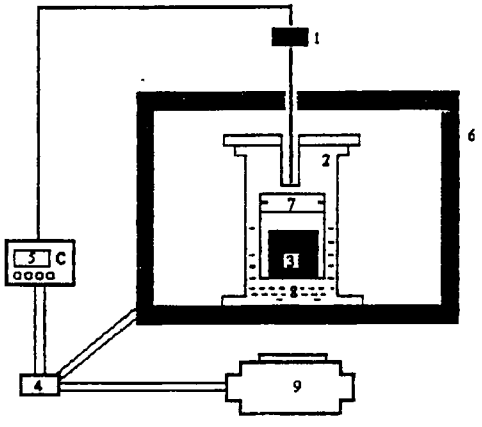
ii) O ácido ortofosfórico 85% (H_3PO_4) foi adicionado à suspensão obtida no ítem (i), e o gel resultante foi submetido à agitação por 7 horas;

iii) Adição da mistura das soluções de direcionadores com a seguinte razão TPAOH/TMAOH = 40, ao gel obtido no ítem anterior, seguido de agitação por 15 minutos;

iv) Adição da sílica (SiO_2), mantendo o sistema sob agitação por 20 horas. O gel resultante foi transferido para um autoclave e aquecido em estufa a 200°C, por 24 horas.

v) Tratamento térmico (calcinação) a 500°C, por 7 horas, para consequente ativação da peneira molecular.

As Figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, o esquema do sistema usado para promover a síntese hidrotémica e um fluxograma esquemático para a síntese do SAPO-37 .



1 – Termopar
2 – Autoclave de aço
3 – Gel de síntese
4 – Relé auxiliar
5 – Pirômetro controlador de temperatura
6 – Forno tipo estufa
7 – Garrafa de teflon
8 – Água
9 – Regulador de voltagem

Figura 7 - Sistema para síntese hidrotérmica sob pressão autógena

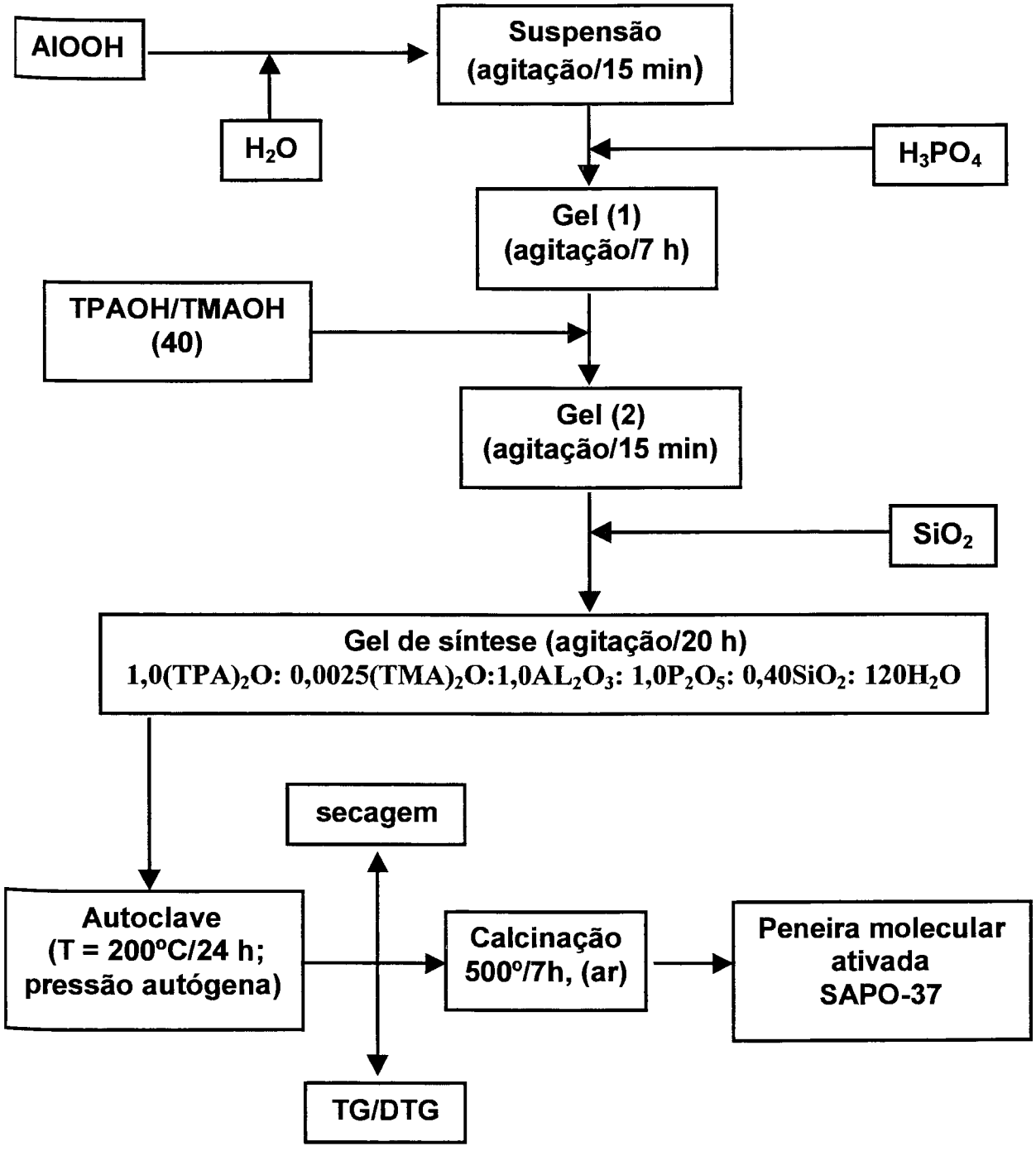


Figura 8 – Fluxograma esquemático da rota de síntese do SAPO-37

III.2 – Preparação da zeólita HY

A zeólita Y (estrutura FAU), produzida pela Linde Union Carbide, sob o código LZY-52, na forma sódica (Na-Y), foi submetida à troca iônica seguida de tratamento térmico para substituição do sódio por H^+, uma vez que a atividade destes catalisadores, para o processo de degradação do HDPE, está relacionada com os sítios ácidos presentes em sua superfície.

III.2.1 – Troca iônica e tratamento térmico

Para efetuar a troca iônica, 1,0 g da amostra foi submetido a refluxo com uma solução 0,6 M de cloreto de amônio (MERCK). Para atingir o grau máximo de troca iônica, foi utilizado 1,0 litro desta solução, correspondendo a quatro refluxos de 250 mL da solução de cloreto de amônio, a uma temperatura de 80°C, com agitação constante. Após decorridas duas horas para cada refluxo, a amostra foi filtrada a vácuo em funil de Buchner. Concluída a quarta operação, a amostra foi seca em estufa a 100°C por duas horas, e em seguida tratada termicamente (calcinada) a 500°C, em fluxo de nitrogênio de aproximadamente 100 mL/min por 5 horas. A figura 9 apresenta um fluxograma esquemático para a troca iônica.

O sistema de refluxo usado para calcinação e ativação da amostra está representado na Figura 10.

A troca iônica na zeólita Y ocorre de acordo com a seguinte equação química:

$$Na^+ \text{ - Zeólita} + NH_4Cl_{(excesso)} \xrightarrow[\text{Refluxo}]{} NH_4^+ \text{ - Zeólita} + NaCl \qquad (41)$$

Para obtenção da zeólita protônica (ácida), a zeólita na forma NH_4^+ sofre calcinação, de acordo com a equação química abaixo:

$$NH_4^+ \text{ - Zeólita} \rightarrow H^+ \text{ - Zeólita} + NH_3 \qquad (42)$$

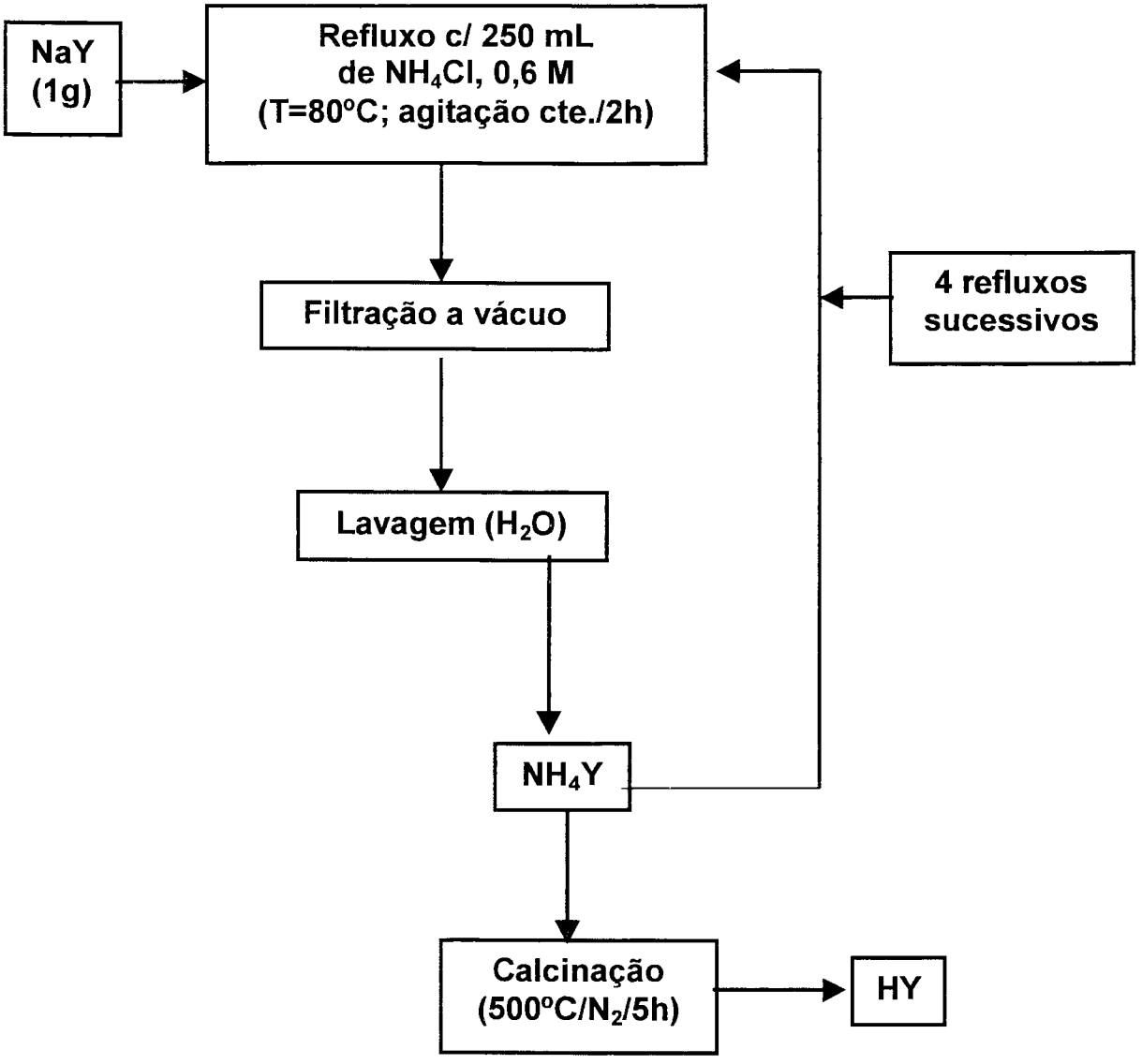


Figura 9 - Fluxograma das etapas envolvidas na troca iônica da zeólita Y

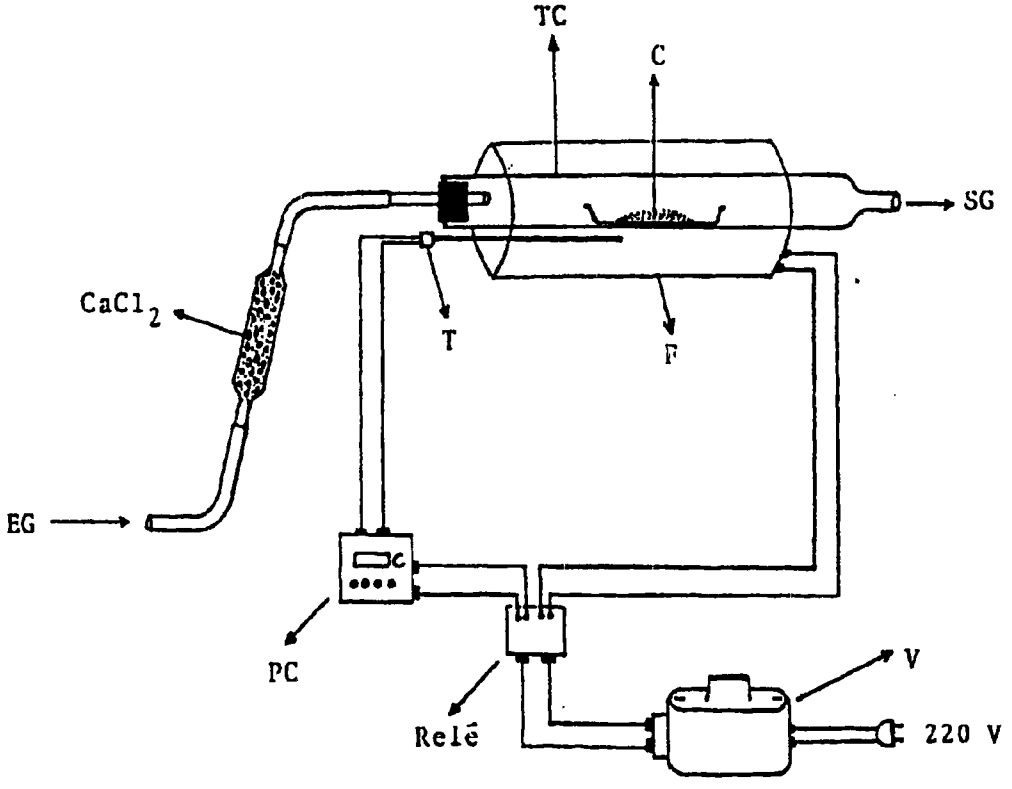


Figura 10 - Sistema usado para a calcinação e ativação da zeólita Y, e da peneira molecular SAPO-37 (EG – Entrada de gases; F – Forno; C – Catalisador; TC – Tubo calcinador; V- Variador de voltagem; PC – Pirômetro de temperatura; T– Termopar; SG – Saída de gases).

III.3 – Caracterização físico-química dos materiais

Neste trabalho a zeólita Y e o SAPO-37 foram caracterizados pelos seguintes métodos:

- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)
- Difração de Raios-X (DRX)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Análise Térmica (TG/DTG, DTA e DSC)
- Fluorescência de Raios-X (FRX)

III.3.1 – Espectrometria de absorção na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho da zeólita HY e do SAPO-37 foram obtidos por meio de um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho, por transformadas de Fourier (FT-IR), Perkin-Elmer, modelo 16 PC, na faixa de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1}. Utilizou-se como agente dispersante o brometo de potássio e as pastilhas de KBr foram preparadas numa concentração aproximada de 3-5%.

III.3.2 – Difração de raios X

Neste método os dados são obtidos, para os diferentes compostos presentes no material em estudo, através de seus difratogramas. Os difratogramas foram produzidos no difratômetro automático de raios X modelo URD-6, da Carl Zeiss, ângulo de difração (2θ) = 5-50°; radiações de cobre ($K\alpha Cu$ = 15418 = λ). Este aparelho é constituído de um gerador de raios X, que está acoplado a um goniômetro e a um microcomputador que faz o armazenamento dos dados obtidos, os quais são processados e utilizados posteriormente na indexação dos planos cristalinos das amostras.

A indexação das raias foi realizada através do software CELREF, do laboratório do Sistema de Computação do IQSC/USP. Os dados obtidos e armazenados no difratômetro são analisados e colocados em forma gráfica através do programa ORIGIN.

III.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura e fluorscência de raios X

A microscopia eletrônica de varredura e a análise semi quantitativa das amostras de zeólita HY e da peneira molecular SAPO-37, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Leo 5440, equipado com micro sonda de raios X Oxford Isis. As amostras foram metalizadas com ouro e carbono e as condições de análise foram 20KV, 1,0 nA, WD = 25 mm e mag = 2000X.

III.3.4 – Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A fim de se verificar a participação efetiva dos direcionadores orgânicos nas amostras, assim como a temperatura ótima para calcinação, o SAPO-37, foi inicialmente caracterizado via análise térmica (TG/DTG). As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança DuPont TA-951, na faixa de temperatura de ambiente até 1000 ^{0}C, usando uma taxa de aquecimento de 10 ^{0}C/min.

III.3.5 – Determinação das propriedades ácidas dos materiais zeolíticos

A acidez total e a força ácida relativa dos materiais foram determinas por termogravimetria (TG), numa balança DuPont TA-951. O silicoaluminofosfato SAPO-37 foi ativado a 400°C, sob vazão de nitrogênio de 60 cm^3 / min por duas horas. Após ativação, os vapores da n-butilamina foram direcionados para o SAPO-37 a 95°C, por um período de uma hora, até a completa saturação dos sítios ácidos da amostra. Em seguida, para remoção da base adsorvida fisicamente, a amostra saturada com n-butilamina foi purgada com nitrogênio na mesma temperatura por 30 minutos. Depois desse tratamento, foi iniciada a dessorção da n-butilamina na termobalança. A programação da temperatura a ser adotada foi a seguinte: uma razão de aquecimento de 10°C/min até 600°C, mantendo-se o mesmo fluxo de nitrogênio. O sistema de adsorção é mostrado na Figura 11.

A densidade dos sítios ácidos ou a acidez total foi calculada assumindo-se que cada molécula de n-butilamina adsorve em um sítio ácido, ou seja,

$$N = \triangle m \,.\, 6{,}02 \times 10^{23} / M \qquad (41)$$

onde n corresponde ao número de sítios ácidos, $\triangle m$ é a variação total de massa (g) e M é a massa molecular da base (g/mol). Assim, a acidez total pode ser expressa por:

$$\text{Acidez Total} = n/m_{cat} \qquad (42)$$

onde m_{cat} é massa do sólido que está sendo analisado [162].

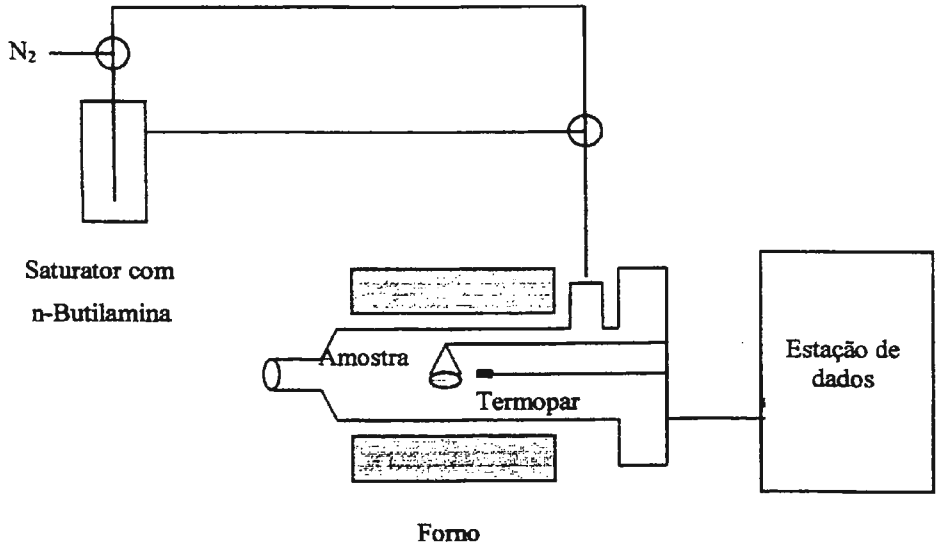


Figura 11 – Sistema de adsorção usado para o estudo das propriedades ácidas dos materiais zeolíticos.

I.4 – Preparação das amostras

O polietileno de alta densidade (HDPE), foi obtido em forma de pó, numa ranulometria de 50 mesh, da Balmman do Brasil SA. As amostras de polietileno om os respectivos catalisadores foram preparadas na concentração de 25% n/m) e codificadas de acordo com o tipo de catalisador usado: polietileno com eólita HY (HDPE/HY), polietileno com silicoaluminofosfato SAPO-37 (HDPE/S37) polietileno puro (HDPE).

III.5 – Degradação do polietileno via análise térmica

A degradação das amostras poliméricas, foi paralelamente investigada via calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG/DTA foram obtidas usando-se o sistema simultâneo Mettler TGA/SDTA 851, numa faixa de temperatura de 30 a 900°C, a múltiplas razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0°C/min, empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), a 60 mL/min. A massa de amostra adotada para cada ensaio foi cerca de 10 mg. As curvas DSC foram obtidas a partir da célula DSC 50 (marca Shimadzu), na faixa de temperatura de 25 a 600°C, empregando razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50mL/min), cápsula de alumínio parcialmente fechada e massas de amostras de aproximadamente 2,0 mg. A célula DSC foi calibrada utilizando In° (99,99% de pureza) que apresenta temperatura de fusão de 156,6°C e ΔH de fusão = 28,4 J/g.

III.6 - Determinação de parâmetros cinéticos

O processo de degradação de polímeros é bastante complexo, pois à medida que este ocorre, a degradação passa a ser não só do polímero, mas também dos produtos formados.

Para avaliação dos parâmetros cinéticos, do processo de degradação térmica das amostras de HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37, foram adotados dois tratamentos a partir dos dados TG. O primeiro, segundo o método de Flynn [98] e o segundo, de acordo com o método cinético (Model Free Kinetics) de Vyazovkin [158].

III.7 – Avaliação dos voláteis liberados na degradação térmica do HDPE

O sistema empregado na detecção e análise dos voláteis liberados na degradação térmica do polímero, corresponde ao acoplamento das técnicas termoanalíticas simultâneas TG/DTA (modelo DTG-50H) com a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS modelo GC14B e QP-5000), marca Shimadzu. Este sistema permite que a análise seja realizada pelos modos DTG-

MS ou DTG-GC/MS, conforme apresentação geral da configuração mostrada na Figura 12 . No primeiro modo os voláteis liberados são carreados diretamente para o detector de massa, enquanto que no segundo os voláteis vão para um "trap" de condensação antes de serem separados por uma coluna cromatográfica e detectados pelo espectrômetro de massa.

No presente estudo, estabeleceu-se o modo DTG-GC/MS, tendo em vista que o processo de degradação térmica libera uma mistura de voláteis relativamente complexa, sendo necessária uma separação prévia na coluna cromatográfica. Para a determinação, neste modo, as amostras de polímero sem catalisador e com os respectivos catalisadores, com massa inicial em torno de 0,8 mg, foram submetidas a um processo de degradação térmica separadamente, no sistema DTG-50 sob atmosfera inerte de He com alto grau de pureza (99,999%). Os voláteis liberados foram conduzidos por uma interface, mantida a 250°C, e retidos em um "trap", contendo como adsorvente o Tenax TA (60/80 mesh), envolvido por uma unidade de resfriamento contendo gelo seco para condensação dos voláteis. Ao término do processo de degradação térmica, a unidade de resfriamento foi substituída por uma de aquecimento, mantida a 300°C, o que ocasiona o deslocamento dos voláteis retidos no "trap" para a coluna cromatográfica, por um gás de arraste de vazão contínua (He, 50 mL/min). A coluna utilizada é do tipo empacotada, contendo também como adsorvente o Tenax TA (60/80 mesh), onde os compostos são separados por ordem crescente de polaridade. O cromatógrafo foi programado para que o sistema fosse mantido inicialmente a 80°C por 2 minutos e em seguida aquecido a 20°C/min até 300°C e mantido nesta temperatura por 4 minutos. Após separação na coluna cromatográfica, os voláteis são conduzidos para uma fonte de impacto de elétrons de alta energia (70 eV) produzindo íons positivos e negativos. Os íons formados passam por um filtro quadrupolar e em seguida chegam ao analisador de massa, obtendo-se como resultado os respectivos espectros de massa.

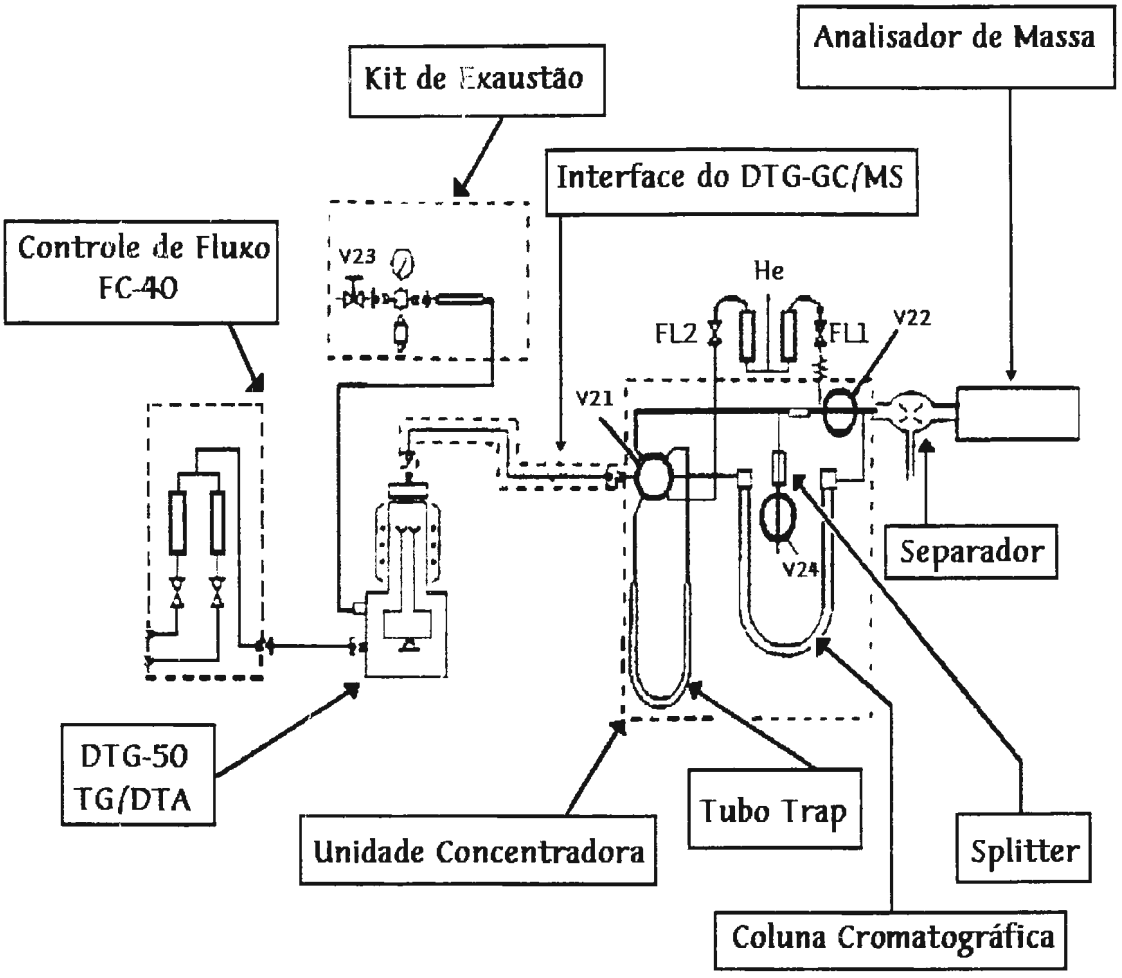


Figura 12 – Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS

Capítulo IV

Resultados e Discussões

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para explicar o comportamento de um catalisador, quanto à atividade, seletividade e estabilidade durante uma reação química, é essencial o conhecimento das suas propriedades físico-químicas, tais como: composição química, estrutura, estabilidade térmica, acidez, propriedades cristalográficas, etc.

Algumas técnicas físico-químicas são utilizadas para caracterizar e selecionar os vários tipos de catalisadores que são empregados nas indústrias químicas e petroquímicas. Estas técnicas proporcionam uma melhor análise do composto sólido. Existem vários métodos experimentais para estudar as propriedades dos sólidos ácidos, sendo estes escolhidos especialmente em função da informação desejada.

IV.1 – Caracterização dos materiais

IV.1.1 - Análise Térmica

Muitas substâncias podem sofrer alterações físicas e químicas, reagir com os componentes do meio ambiente, ou perder água de cristalização. Todas estas transformações são acompanhadas pela perda ou absorção de energia, sob forma de calor.

Essas alterações decorrentes do aquecimento e resfriamento, bem como as variações de energia e peso, constituem o objetivo da análise térmica [128].

Os métodos termoanalíticos estão sendo utilizados para o controle de qualidade e recentes aplicações industriais em diversas áreas, tais como: catálise, polímeros, farmacêutica, mineralogia, entre outras. Estes métodos incluem os termogravimétricos (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) [131]. Através destes, pode-se estudar a estabilidade térmica de um catalisador como também a natureza e estrutura de compostos amorfos ou mal cristalizados [133].

A partir das curvas TG/DTG do SAPO-37 apresentadas na Figura 13,observou-se cinco perdas de massa em regiões bem definidas, devido à

perda de água (temperatura ambiente a 150 ^{0}C), etapa (1); e degradação térmica dos direcionadores TPAOH e TMAOH, etapas (2), (3), (4) e (5). O mecanismo de decomposição envolve etapas complexas, mas na faixa de 150 a 550 ^{0}C, todo a parte orgânica foi decomposta termicamente, evidenciando que o SAPO-37 pode ser calcinado à temperatura de 550 ^{0}C. A estabilidade térmica dos grupos hidroxila do SAPO-37 é comparável à da zeólita Y ultraestável [150].

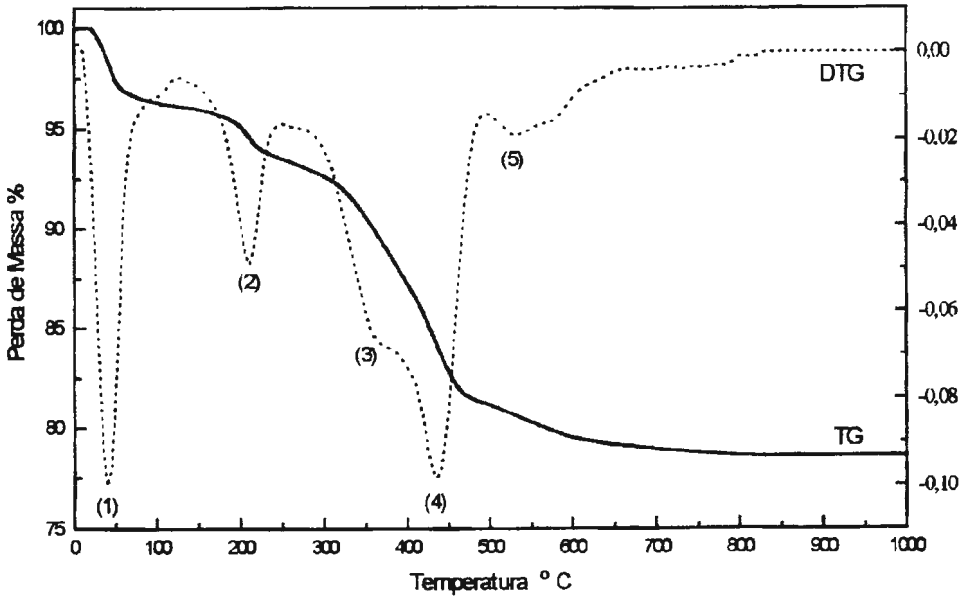


Figura 13 – Curvas TG/DTG para o SAPO-37 na presença dos direcionadores orgânicos (TMA/TPA), numa faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

IV.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho está diretamente ligada às formas vibracionais dos átomos numa molécula ou espécie química. A absorção de energia surge por interação com a radiação infravermelha, através

de multiplicidades de vibrações das ligações ocorrendo simultaneamente na molécula. Estas vibrações são características dos diversos grupos funcionais [127].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho fornece informações sobre as propriedades estruturais das zeólitas tais como: existência de determinadas ligações devido aos tetraedros $T\text{-}O_4$ (T = Si, Al) no material. Além disso, relata os movimentos de deformação, torção, rotação e vibração das ligações numa molécula. Estas vibrações, que ocorrem simultaneamente, dão origem a um espectro de absorção característico dos grupos funcionais que formam a molécula [128,129].

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho também é realizada para caracterizar as estruturas dos materiais com características análogas às zeólitas. As principais bandas de absorção são observadas na região do infravermelho médio (1300 a 400 cm^{-1}), onde ocorrem as vibrações fundamentais dos tetraedros internos, e das ligações externas. Flanigen [130], interpretou alguns espectros com base nas atribuições das bandas vibracionais para amostras que apresentavam estrutura zeolítica.

O espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000-400 cm^{-1} do SAPO-37 e da zeólita HY mostrados na Figura 14 apresentam bandas bem definidas relativas às ligações Al-O, Si-O e P-O, dos tetraedros internos (TI) e ligações externas estruturais "fora da rede" (LE). O SAPO-37 apresenta características análogas às zeólitas, onde as principais bandas vibracionais de absorção são observadas na região de 1300-400 cm^{-1} na faixa do infravermelho médio.

O espectro do material sintetizado apresenta bandas vibracionais na região de1300 a 400 cm^{-1} caracterizando-se para a peneira molecular silicoaluminofosfato (SAPOn), e 3600 a 3200 cm^{-1}, indicando a presença dos grupos OH e uma possível existência de ligações do tipo T-OH, onde T pode ser Al, P. Os valores dos números de onda e as atribuições das bandas são mostradas na Tabela 4.

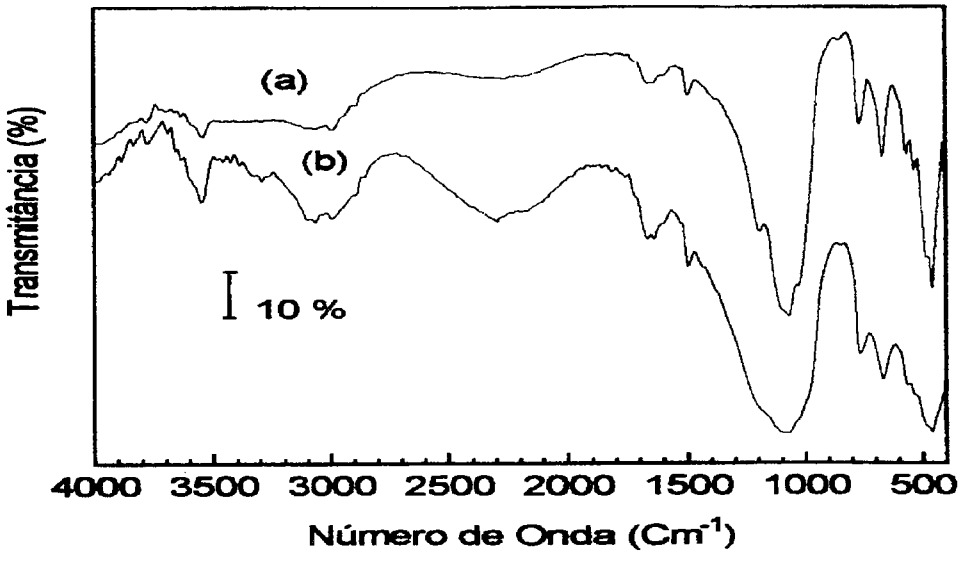


Figura 14 – Espectro de absorção na região do infravermelho para (a) HY e (b) SAPO-37

Tabela 4 – Valores relativos aos números de ondas e atribuições para os espectros de absorção na região do infravermelho do material sintetizado.

Número de onda (cm^{-1})	**Atribuições**
1250 - 950	Estiramento assimétrico – TI
820 - 650	Estiramento simétrico – TI
650 – 550	Anel duplo - LE
500 – 420	Deformação das ligações (Al-O e P-O) - TI
420 - 300	Abertura dos poros - LE

IV.1.3- Difração de raios X

A difração de raios X permite determinar as propriedades cristalográficas dos catalisadores. Há vários métodos analíticos baseados no emprego de raios X [128,129,131]. Dentre eles, podemos enfatizar o método do pó, que é utilizado para determinação de estruturas microporosas, desde que os materiais em estudo sejam sólidos e suficientemente cristalinos para difratar os raios X e estejam presentes em quantidades maiores que 5%.

A caracterização de materiais sólidos por difração de raios X é realizada através de radiações eletromagnéticas de comprimento de onda variável na faixa de 0,1 a 25Å. Quando um feixe de raios X incide em um sólido ocorre a difração da radiação apenas em certas direções do cristal em relação à direção do feixe incidente, devido à estrutura tridimensional apresentada pelos cristais. Para um comprimento de onda específico, λ, é observado um ângulo θ com a superfície do cristal, atuando como centro de espalhamento em todas as direções, tornando-se possível a identificação das fases cristalinas contidas no sólido em análise [132].

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para identificar e caracterizar materiais cristalinos, daí sua aplicação no estudo de zeólitas. Nestes materiais, os átomos estão organizados de forma periódica e tridimensional. Como cada átomo da substância estudada contribui de forma diferente para o difratograma, a técnica é indicada para a identificação de materiais. Nos difratogramas aparecem picos de difração em ângulos bem definidos. Cada pico indica um plano cristalino. A intensidade desses picos também é importante e indica a distribuição dos átomos no arranjo cristalino. Desta forma temos sempre difratogramas característicos para cada substância, uma vez que a geometria da cela unitária e o comprimento de onda, λ, do tubo de raios X utilizado, influenciam na posição das linhas do difratograma.

As posições de picos no difratograma caracterizam e analisam qualitativamente e quantitativamente as fases cristalinas, bem como as mudanças de composição, expansão térmica, defeitos no empacotamento atômico e mudanças de fase.

As informações obtidas do difratograma são:

- A posição angular dos picos que está diretamente relacionada com a distância interplanar e parâmetros da rede em estudo.
- A intensidade dos picos, comparada para as diferentes substâncias, indica a porcentagem das fases cristalinas presentes na mistura;

Os tipos de átomos presentes na amostra e suas posições na rede, bem como a massa da amostra estudada, controlam a intensidade das linhas, possibilitando a identificação e a análise quantitativa, relacionada à composição das fases, à relação ordem/desordem e à orientação dos agregados cristalinos.

Neste estudo, uma medida quantitativa da cristalinidade do material é obtida utilizando-se as alturas de aproximadamente oito picos do difratograma. Os picos selecionados não podem ter sido afetados pelo grau de hidratação da amostra ou qualquer outro fator dessa natureza.

O percentual de cristalinidade do composto em estudo é determinado pela razão entre a soma das alturas dos picos da amostra e a mesma soma em um padrão 100% cristalino:

$P = \sum$ altura dos picos da amostra / $\sum$ altura dos picos do padrão

Esta fórmula é indicada para cristais com mais de 0,3 μm. Abaixo desse valor, passa a ser observado o alargamento das linhas de raios X. As áreas dos picos da amostra também podem ser utilizados para calcular a sua cristalinidade:

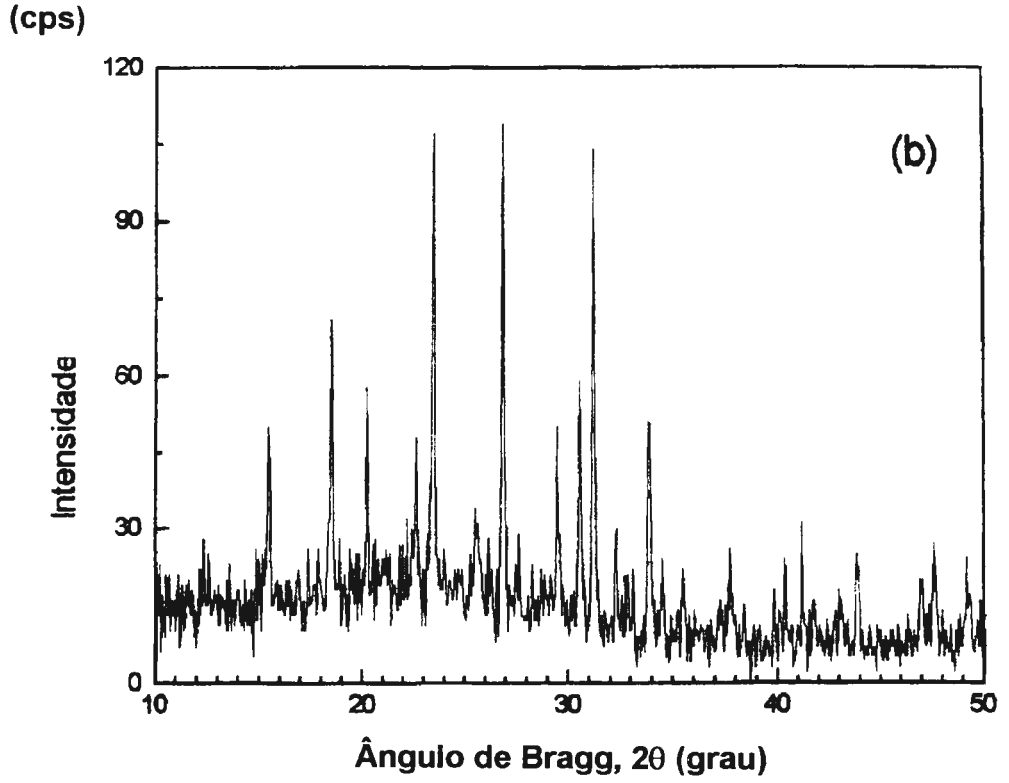
% cristalinidade = área do pico da amostra / área do pico do padrão

As amostras observadas no estudo cristalizam-se no sistema cúbico, no qual os parâmetros da cela unitária são $a = b = c = a_0$, alfa = beta = lambda = 90°.

Foram realizados experimentos com amostras de zeólita HY e de peneira molecular SAPO-37. Estas amostras foram analisadas no difratômetro de pó. Com os dados foi possível a indexação dos materiais zeolíticos. Foram obtidos os espectros de difração através do programa ORIGIN, onde foram marcadas as raias mais intensas para os cálculos da indexação. Os difratogramas de raios X dos materiais zeolíticos , mostrados na Figura 15, constataram que as fases cristalina foram obtidas, estando de acordo com os

dados da literatura [151] e representa a estrutura do tipo FAU para o SAPO-37. As Tabelas 5 e 6 apresentam os dados relativos à indexação dos materiais zeolíticos.

Figura 15 – Difratograma de raios X da zeólita HY (a) e SAPO-37 (b)



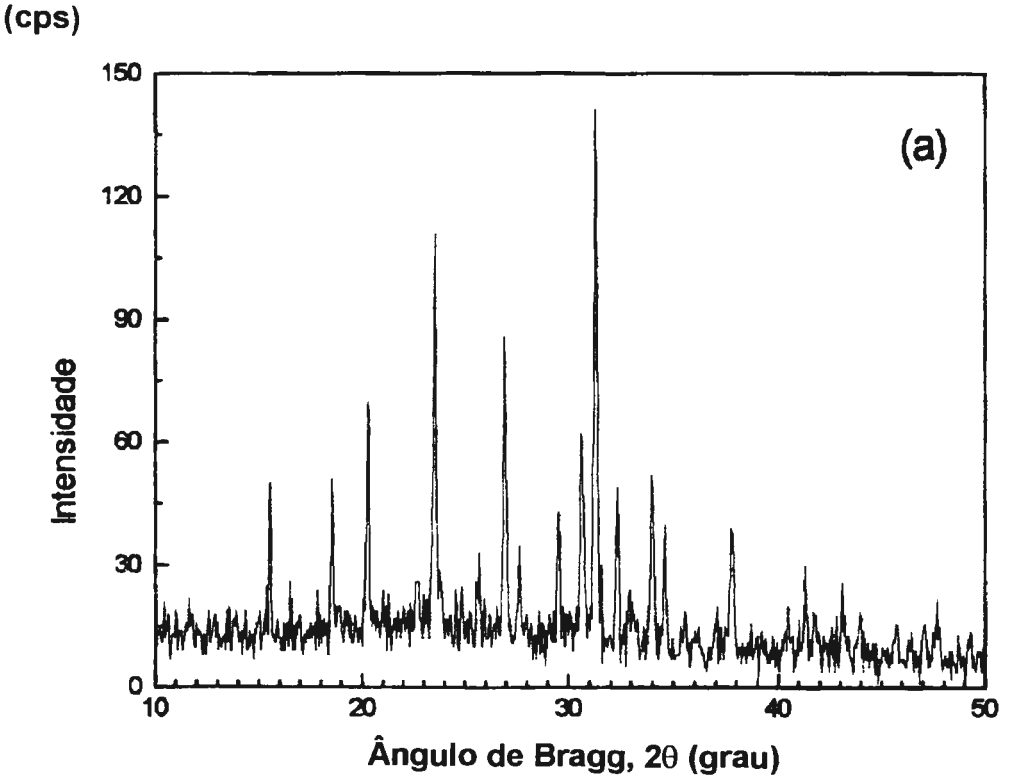


Tabela 5 – Indexação da zeólita HY

Número da raia	Distância interplanar (Å)	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	14,463	3	111
2	8,804	8	220
3	7,487	11	311
4	6,264	16	400
5	5,689	19	331
6	4,772	27	511
7	4,384	32	440
8	4,188	35	531
9	3,919	40	620
10	3,779	42	533
11	3,577	48	444
12	3,467	51	551
13	3,311	56	642
14	3,224	59	731
15	3,056	67	733
16	3,024	68	820
17	2,918	72	660
18	2,856	75	751
19	2,766	83	911
20	2,637	88	664
21	2,592	91	931
22	2,424	108	10,2,2
23	2,381	116	880
24	2,232	128	11,3,1
25	2,186	131	11,4,2
26	2,097	141	11,5,0
27	2,061	146	

Tabela 6 – Indexação do SAPO-37

Número da raia	Distância interplanar (Å)	$H^2+k^2+l^2$	Hk*l*
1	14,435	3	111
2	8,797	8	220
3	7,502	11	311
4	5,700	19	331
5	4,781	27	511
6	4,390	32	440
7	4,195	35	531
8	3,924	40	620
9	3,780	43	533
10	3,585	48	444
11	3,476	51	551
12	3,313	56	642
13	3,228	59	731
14	3,108	64	800
15	3,027	67	733
156	2,922	72	660
17	2,861	75	751
18	2,770	80	840
19	2,720	84	842
20	2,941	88	664
21	2,593	91	931
22	2,385	108	10,2,2
23	2,362	116	864
24	2,190	128	880
25	2,099	131	955
26	2,064	145	980
27	2,046	147	11,5,1

IV.1.4 – Acidez Superficial

As propriedades ácidas dos catalisadores heterogêneos estão relacionadas com a atividade e seletividade de algumas reações químicas. A medida da acidez de algumas superfícies sólidas de óxidos tem sido de interesse na pesquisa catalítica. Em geral, métodos espectrométricos e adsorção de componentes básicos gasosos são, comumente, usados para estudar estas propriedades [134-136], referente não apenas a densidade dos sítios ácidos e a força, mas também a natureza destes. Através da utilização desse método não é possível determinar a acidez do catalisador trabalhando em condições reais.

A análise térmica é uma das técnicas mais valiosas para a caracterização de uma superfície ácida [137]. As bases frequentemente usadas são: amônia (pKb = 4,75) e piridina (pKb = 8,75). A piridina pode distinguir centros ácidos de Brönsted e de Lewis, aplicando espectroscopia de absorção na região do infravermelho [163] para a adsorção em estudo. A n-butilamina (pKb = 3,23), que é uma base relativamente forte, tem sido usada nos métodos de titulação através da utilização de indicadores coloridos [139,140] e termometria [141,142]. Essa base reage com sítios ácidos fracos, ao contrário do que se observa com piridina ou amônia. A espectroscopia de absorção na região de infravermelho, também tem sido usada para caracterização de n-butilamina adsorvida em várias superfícies [143-145]. Em todos esses casos, consideram-se que as moléculas básicas interagem com todos os sítios ácidos presentes na superfície sólida, e que o número dos sítios ácidos é determinado pela quantidade de base requerida para alcançar o ponto de saturação.

Cerca de 10 mg do material sintetizado após saturação com base gasosa (n-butilamina) foram aquecidas a uma razão de 10°C/min até a temperatura de 500°C, em atmosfera dinâmica de Nitrogênio (vazão de 60 mL/min). As curvas obtidas mostradas na Figura 16 para o SAPO-37, permitiu quantificar a perda de massa da n-butilamina dessorvida em função da temperatura.

O valor de acidez total (quantidade de n-butilamina adsorvida irreversivelmente por massa de catalisador), para o SAPO-37 foi de 0,558 mmol/g; relacionado apenas a sítios ácidos de força moderada.

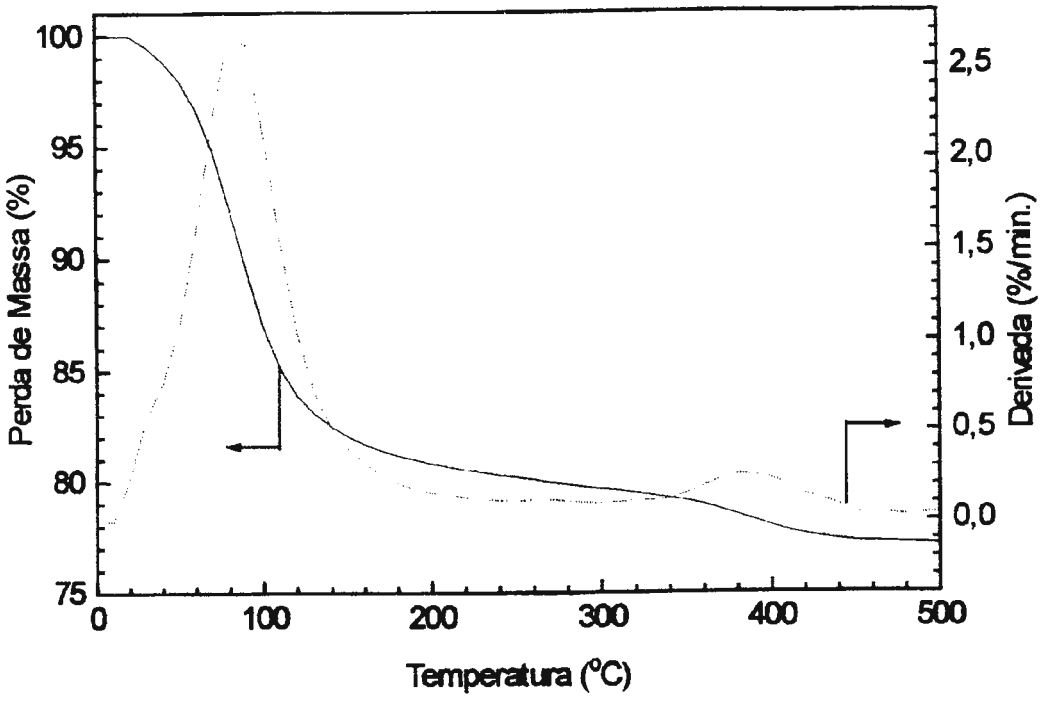


Figura 16 – Curvas TG/DTG mostrando a dessorção de n-butilamina dos sítios ácidos moderados em SAPO-37.

IV.1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite a análise morfológica, através de uma observação tridimensional, dos cristais formados, possibilitando determinar a distribuição e os tamanhos das diferentes partículas e também as imperfeições decorrentes da formação de uma estrutura sólida.

Os modernos aparelhos de microscopia tem um elevado poder de resolução permitindo destinguir as partículas com dimensão da ordem de 20,0Å, e possibilita um aumento máximo de 20.000 vezes, com uma grande profundidade de campo.

A análise das propriedades texturais de um catalisador é fundamental para a compreensão do seu comportamento cinético. Através da microscopia eletrônica de varredura a morfologia dos cristais dos materiais zeolíticos foi analisada, permitindo assim, a avaliação da distribuição e dos tamanhos de suas partículas.

A morfologia dos cristais sintetizados, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), comprovando uma simetria e estrutura cristalina típica da faujasita, apresentando cristais de geometria bipiramidal de base quadrada. As Figuras 17 a 20 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura para o SAPO-37 e para a zeólita HY respectivamente.

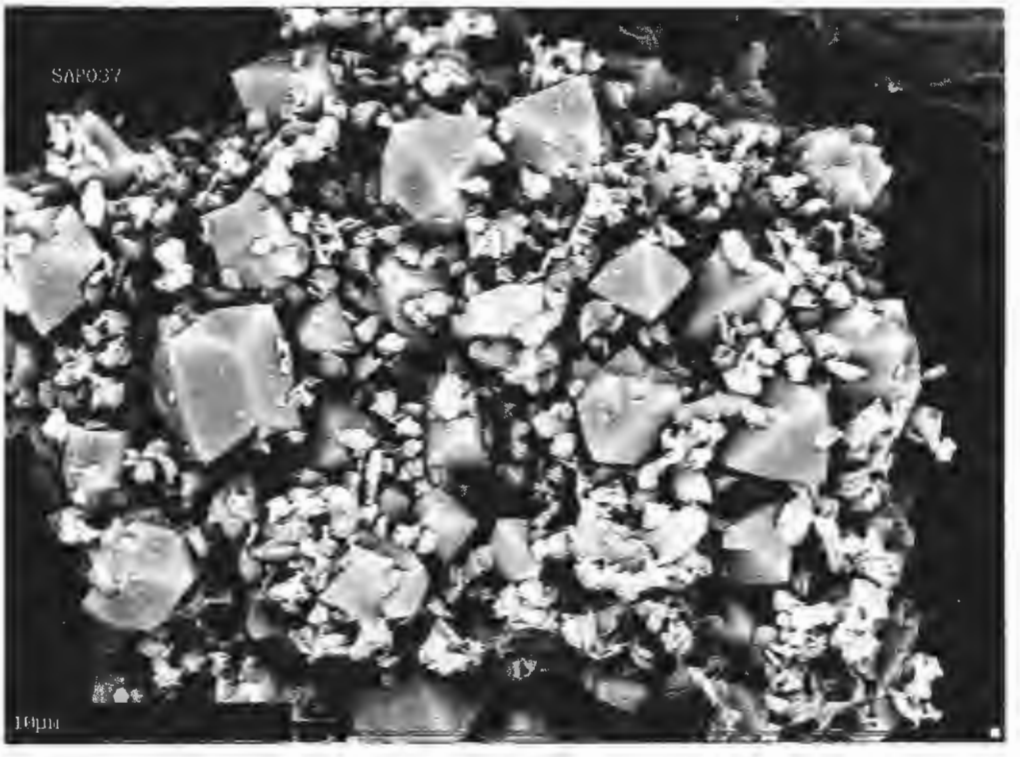


Figura 17 - Micrografia eletrônica de varredura do SAPO-37 (aglomerado de cristais)

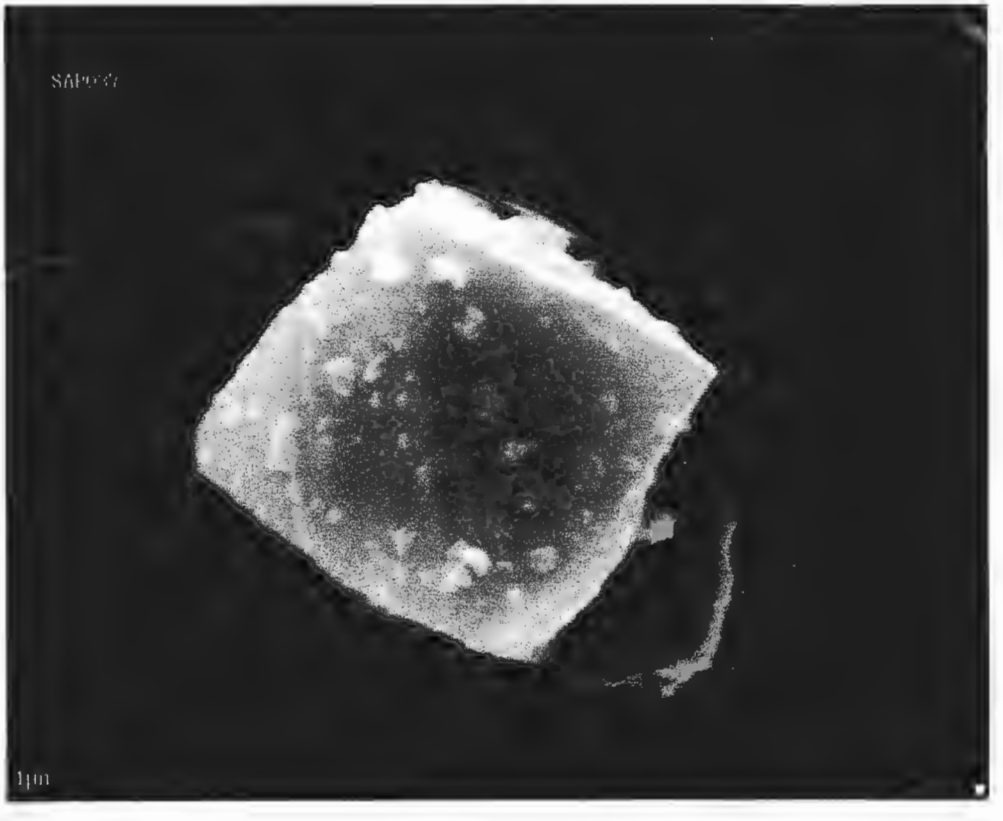


Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura do SAPO-37 (cristal isolado)

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

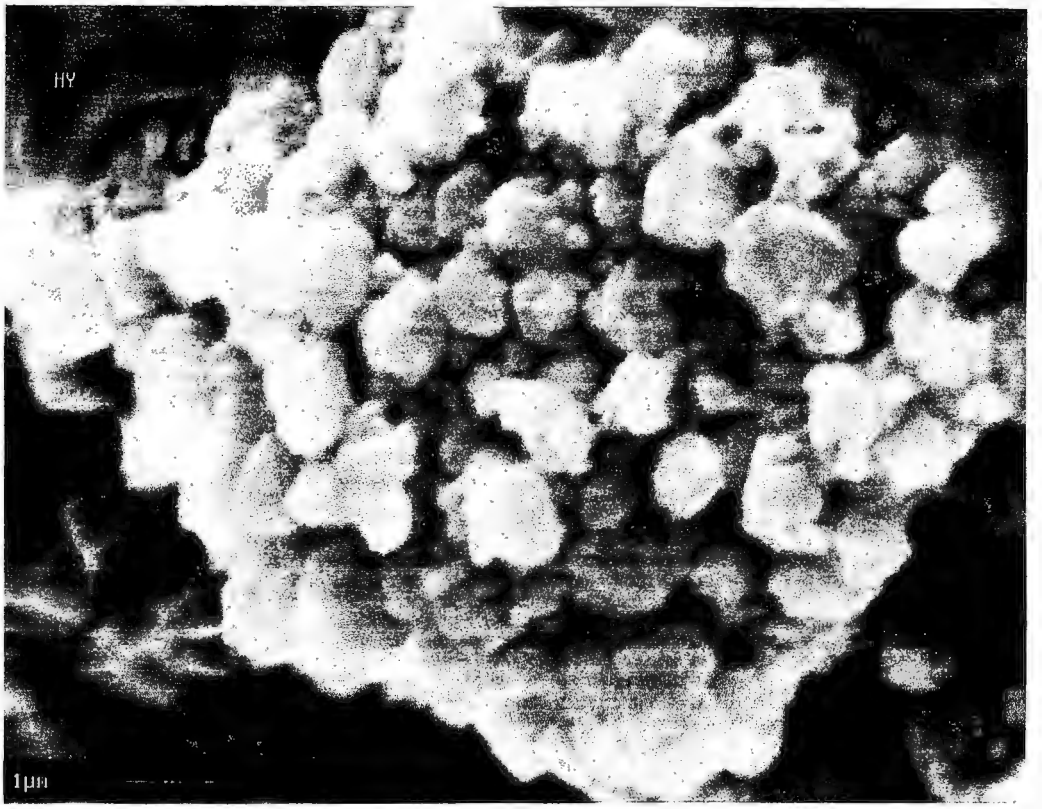


Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da zeólita HY
(aglomerado de cristais)

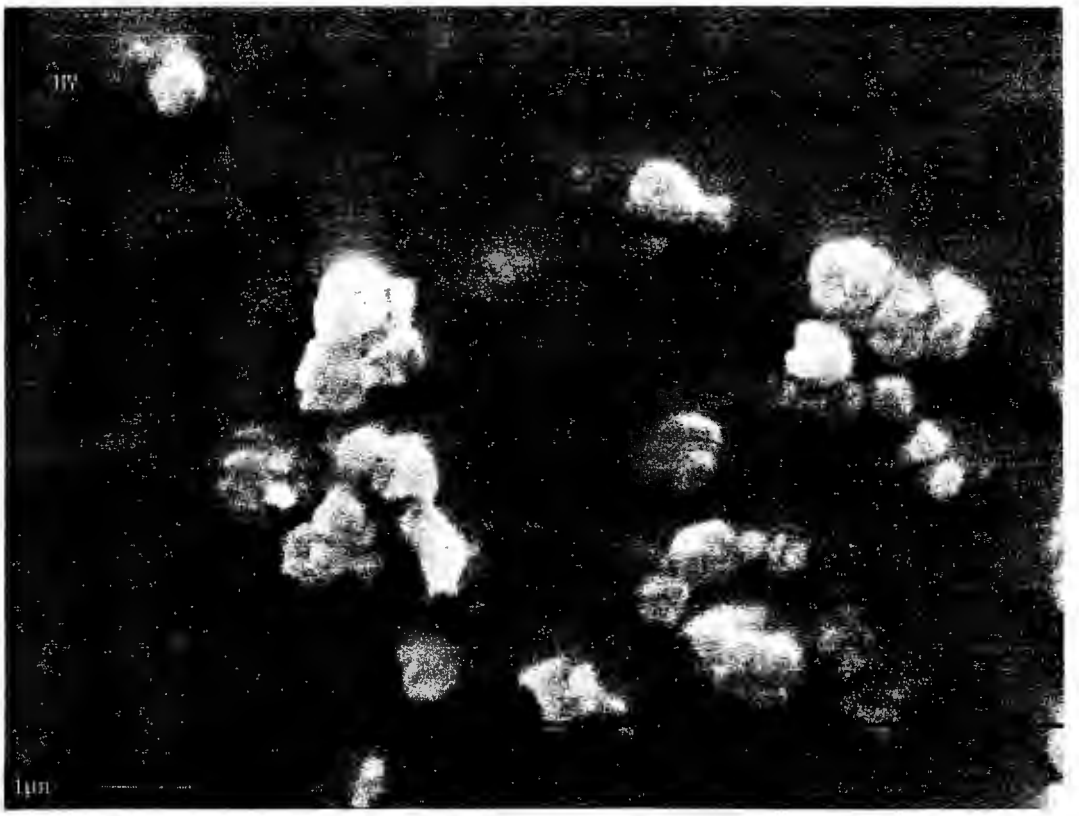


Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura da zeólita HY
(cristais isolados)

IV.1.6 – Fluorescência de raios X

Este método de análise qualitativa e quantitativa foi estabelecido a menos de um século. Consiste na exposição da amostra que se deseja analisar a fótons de alta energia providos por um gerador de raios X. O fóton então, é absorvido cedendo energia cinética aos elétrons orbitais dos átomos, do material em análise. Esse elétron é expulso do átomo juntamente com um fóton, que tem uma frequência característica e intensidade relativa à concentração do átomo que lhe deu origem, proporcionando bases para a análise qualitativa e quantitativa, respectivamente.

Supondo uma amostra de uma substância, da qual se quer descobrir os seus elementos constituintes e suas respectivas concentrações, de uma maneira rápida e sem destruição da mesma, a técnica de fluorescência é usada para tal fim.

A análise qualitativa geralmente é simples de ser realizada; o método é aplicado pela varredura da amostra por um feixe de raios X de alta energia. Ao ser excitada, esta produz raios X nos comprimentos de onda característicos que dependem de seus elementos constituintes. Então, esse espectro é difratado por um cristal analisador, segundo a lei de Bragg, sendo finalmente detectado e associado a um determinado ângulo. O espectro de raios X da amostra é detectado em ângulos θ que variam de 5 a 146°.

A análise quantitativa requer a fabricação de padrões. O padrão consiste em amostras, construídas com massa conhecida do elemento que se deseja analisar. São necessárias várias amostras, que depois de analisadas fornecerão vários picos de intensidade conhecida (dado pelo equipamento).

Sabe-se que essa técnica é recente e a cada dia surgem melhorias na obtenção de padrões e na automação dos equipamentos de fluorescência de raios X, com o fim de aumentar a confiabilidade dos resultados e a velocidade das análises.

A composição química das amostras foi determinada semi quantitativamente, via fluorescência por micro sonda de raios X, sem considerar a presença de impurezas. Os resultados confirmaram a composição de um silicoaluminofosfato para o SAPO-37 e a composição de um aluminossilicato para a zeólita HY. Os respectivos resultados estão representados nas Figuras 22 e 23 respectivamente.

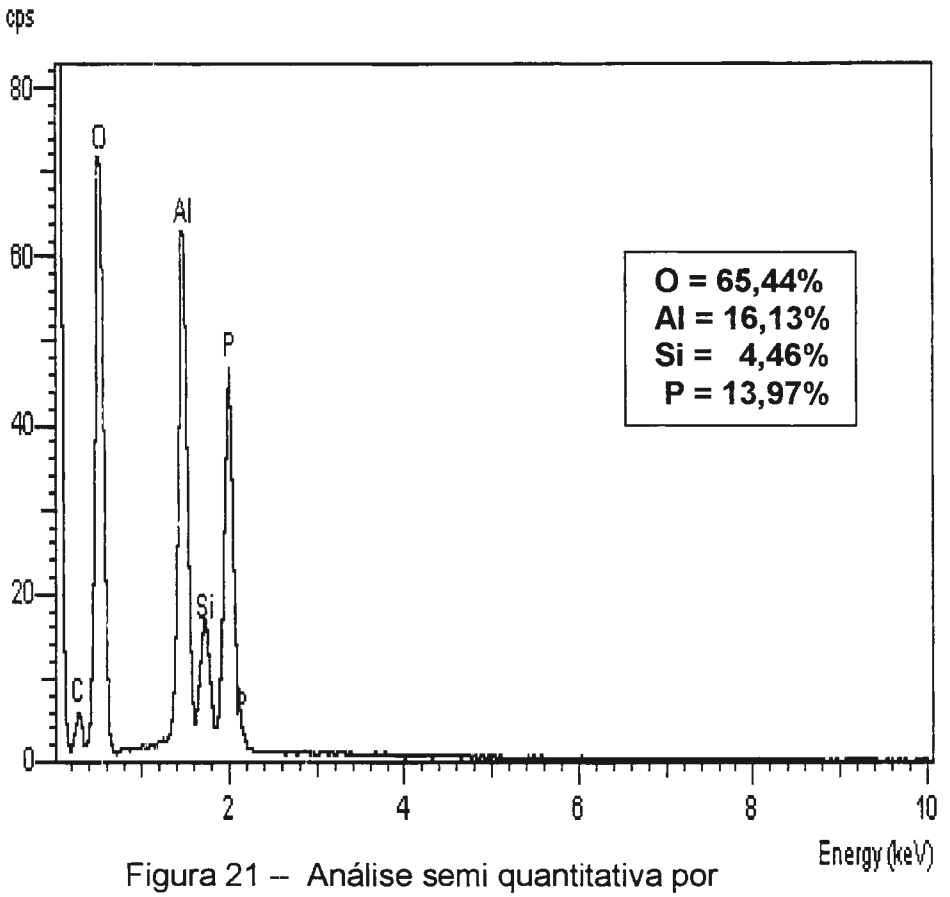


Figura 21 – Análise semi quantitativa por fluorescência de raio X, SAPO-37

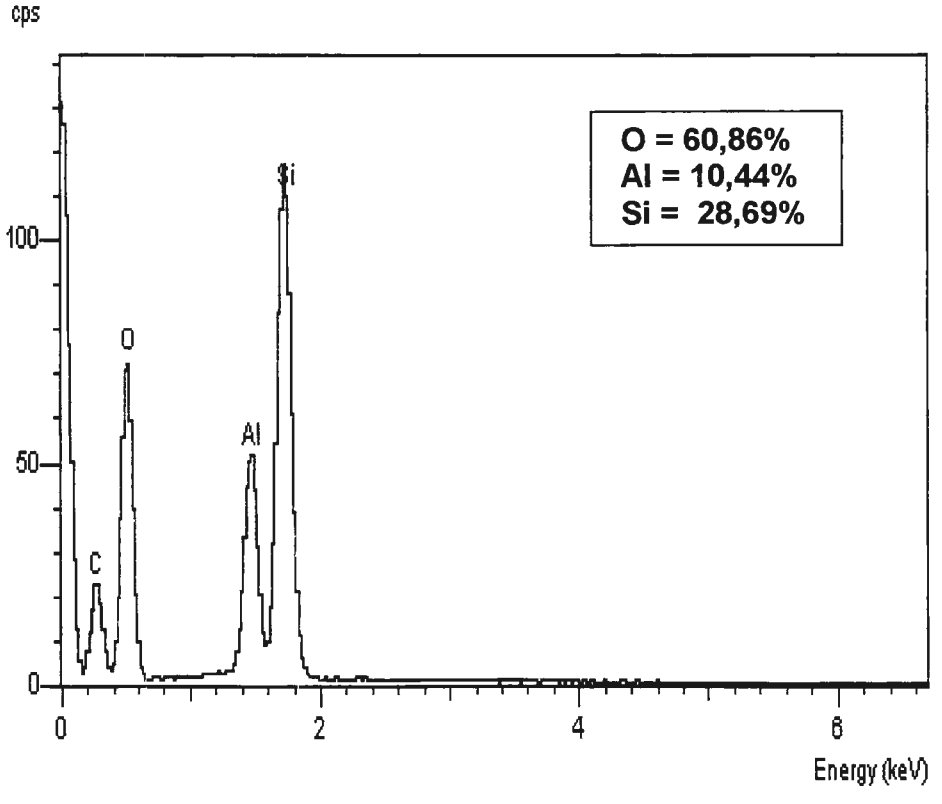


Figura 22 – Análise semi quantitativa por fluorescência de raio X, zeólia HY.

IV.2 – Degradação Termoanalítica do HDPE

Inicialmente foram obtidas as curvas DSC dos materiais objetivando uma primeira avaliação do perfil termoanalítico e rápida caracterização. A partir das curvas DSC apresentadas nas Figuras 23 a 26 observa-se, inequivocamente, a etapa de fusão entre 100 e 140ºC. A Tabela 7 lista os dados de temperatura onset (T_{onset}), temperatura de pico (T_{pico}) e ΔH de fusão extraídos dessas curvas.

Tabela 7 – Dados de DSC obtidos para as amostras HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	$\Delta H_{fusão}$(J)
HDPE	125,1	131,0	204
HDPE/HY	124,2	130,7	151
HDPE/S37	124,0	130,5	157

As T_{onset} e T_{pico} observadas nas curvas DSC (Tabela 7), mostram que a presença dos catalisadores praticamente não influenciam no processo fusão do polietileno e, também, confirmam que se trata de amostras de HDPE, pois para o polietileno de baixa densidade o processo de fusão ocorre, respectivamente, em cerca de 100 e 120°C. Os valores de ΔH fusão evidenciam que amostras foram obtidas na proporção desejada, ou seja, contendo 25% do catalisador, uma vez que o valor de ΔH fusão das amostras após mistura correspondem a aproximadamente 75% daquele do HDPE puro.

A etapa de degradação térmica é evidenciada por eventos caracteristicamente exotérmicos entre 400 e 500°C, porém a complexidade do processo dificulta maiores discussões.

A termogravimetria mostrou-se uma ferramenta rápida e eficiente para o estudo comparativo da influência dos catalisadores (zeólita HY) e (SAPO-37), na degradação do HDPE. Desta forma, as perdas de massa para as misturas reacionais (HDPE/HY) e (HDPE/S37) foram determinadas e comparadas com a da amostra de HDPE puro.

As curvas TG/DTG e DTA obtidas para as amostras de HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37 estão representadas nas Figuras 27 a 38. Pode-se observar que aumentando-se a razão de aquecimento β, há um deslocamento do evento de degradação do polímero para temperaturas mais altas. Isto ocorre devido ao menor tempo para a transferência de calor entre o forno e as amostras; porém este fato, praticamente não influenciou no perfil termoanalítico, uma vez que em todos os casos o processo de degradação térmica ocorre numa única etapa. Essa evidência é importante porque as curvas obtidas a diferentes razões de aquecimento, foram utilizadas para a análise cinética do processo.

As curvas TG/DTG não evidenciaram, para a amostra de HDPE puro ou aquelas com catalisador, perda de massa até a temperatura de 400°C, porém as curvas DTA mostram um pico no sentido endotérmico, em aproximadamente 130°C, característico da fusão das amostras, como também indicado pelas curvas DSC.

A degradação térmica das amostras, com perda de massa completa do material polimérico ocorre, em apenas uma etapa, entre 400 e 500°C, independente da razão de aquecimento empregada; isto é claramente evidenciado a partir do pico simétrico nas curvas DTG para a amostra de HDPE sem catalisador. Para as amostras com catalisador, HDPE/HY e HDPE/S37, em que a variação de massa total é de aproximadamente 75% em relação a inicial, observa-se em alguns casos, uma pequena assimetria no perfil do pico da curva DTG; isso pode ocorrer devido a presença do catalisador que influencia no processo de degradação, principalmente, para razões de aquecimento mais baixas. Nas curvas DTA observou-se picos endotérmicos para a etapa de degradação térmica. As curvas DSC por sua vez revelaram eventos caracteristicamente exotérmicos. Um aspecto a se considerar é o fato dos experimentos no DTA terem sido executados em cadinhos abertos, enquanto que no DSC, com cápsulas parcialmente fechadas.

Os ensaios de DSC são mais adequados para expressar o comportamento térmico do material do que o DTA, pois apresenta maior sensibilidade na identificação dos eventos além de possibilitar medidas quantitativas de ΔH, desde que o sensor calorimétrico esteja adequadamente calibrado. Uma explicação plausível para a indicação de eventos exotérmicos

nas curvas DSC, seria admitir que os voláteis gerados em ambiente fechado possam interagir.

Um experimento de DSC, realizado posteriormente, com uma amostra de HDPE nas mesmas condições, da temperatura ambiente até 600°C a uma razão de aquecimento de 10°C/min, utilizando cápsula de alumínio contendo um orifício na tampa, apresentou um evento endotérmico (T_{pico} = 474°C), seguido de outro exotérmico (T_{pico} = 500°C), para a degradação térmica do polietileno (Figura 27), revelando que a complexidade do processo inviabiliza uma interpretação mais esclarecedora.

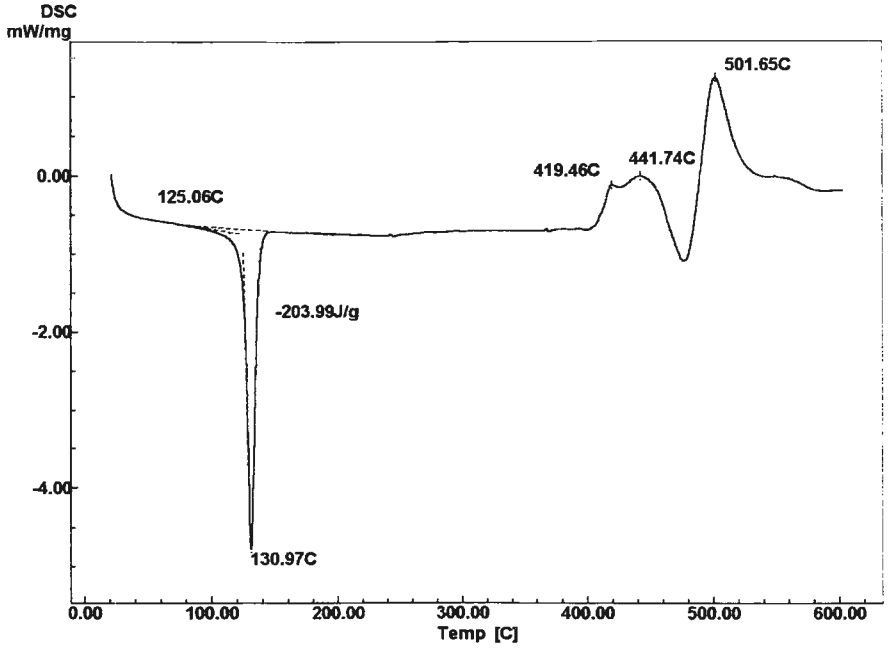


Figura 23– Curva DSC para o HDPE obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

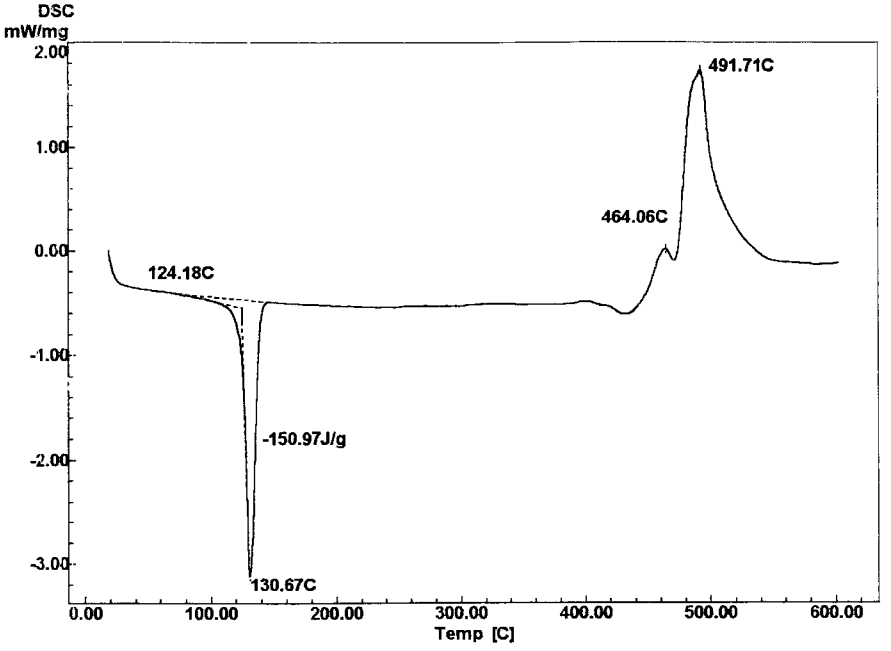


Figura 24 – Curva DSC para o HDPE/HY, obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a umarazão de aquecimento de 10°C/min.

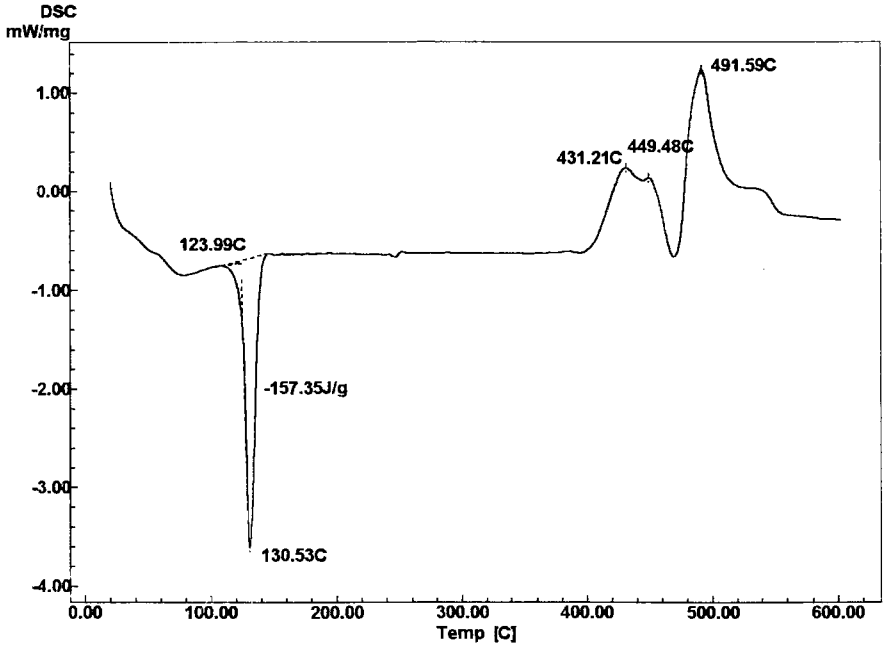


Figura 25 – Curva DSC para o HDPE/S37 obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

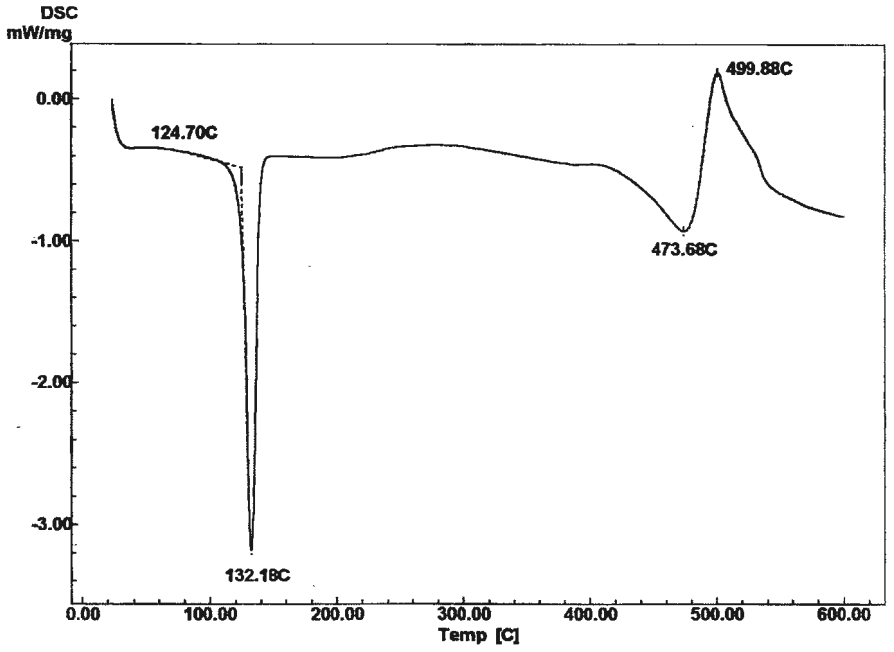


Figura 26 – Curva DSC para o HDPE obtida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

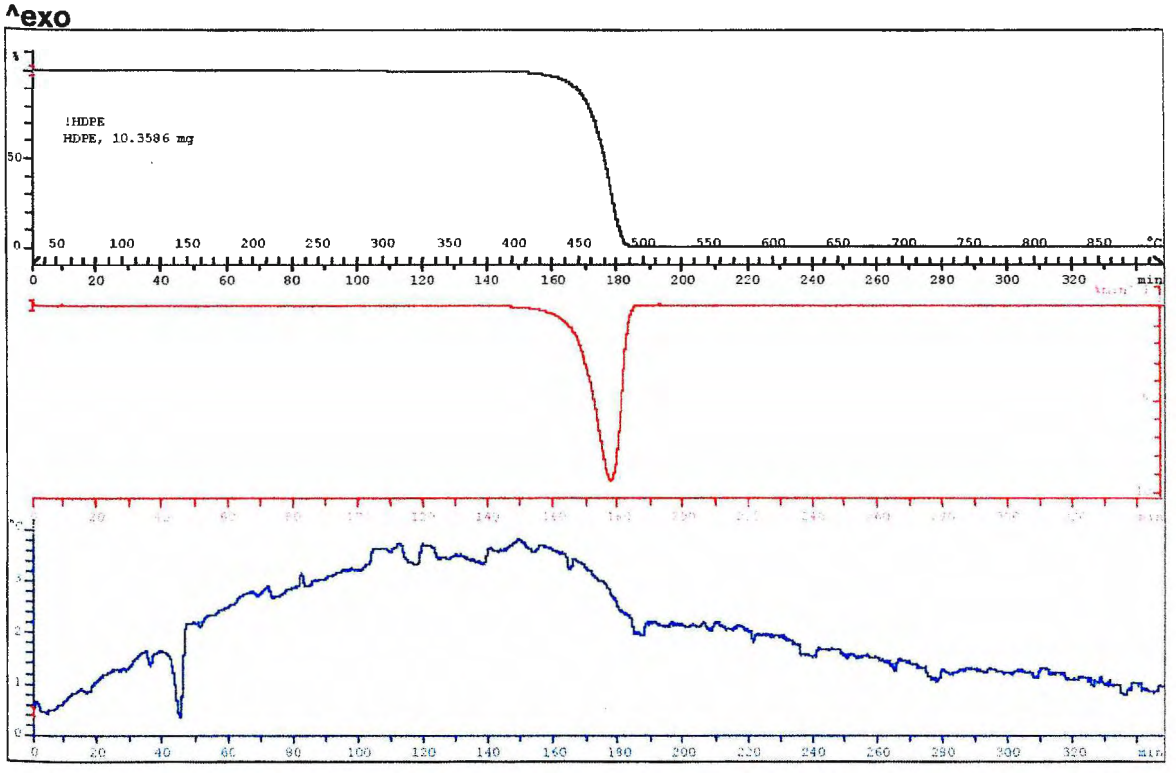


Figura 27 – Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 2,5°C/min, m = 10,358 mg.

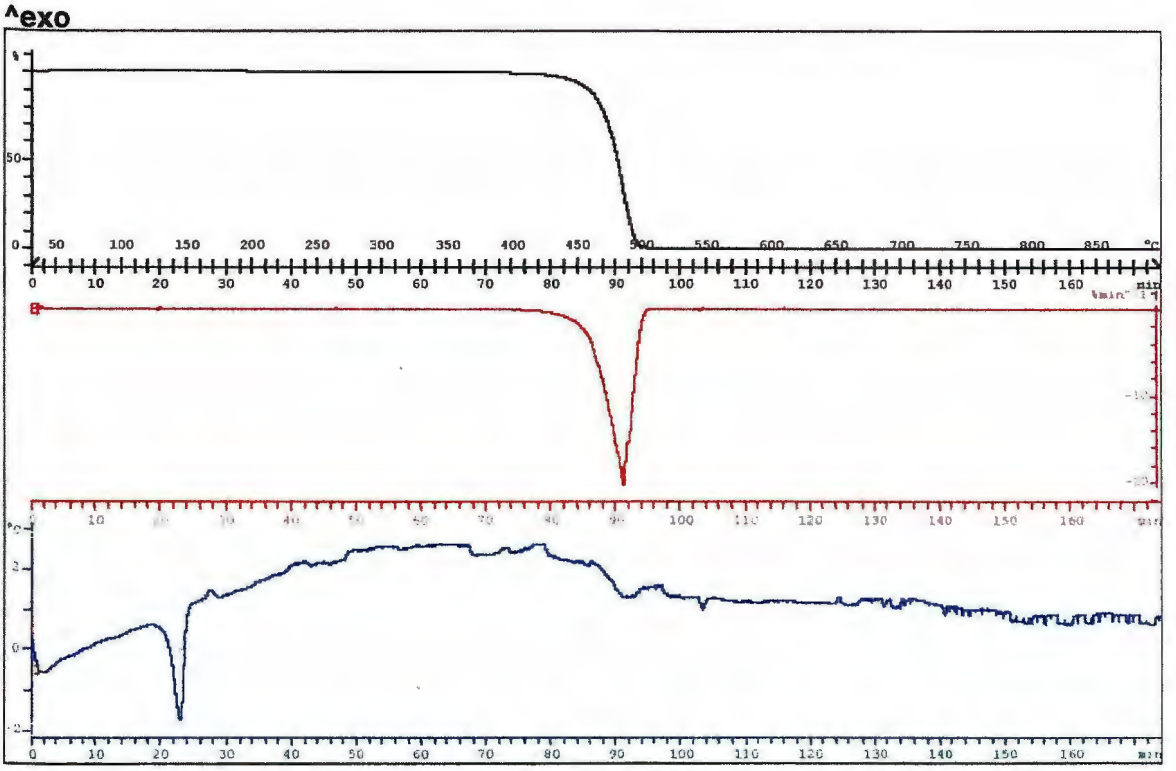


Figura 28 – Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0°C/min e m = 10,812 g.

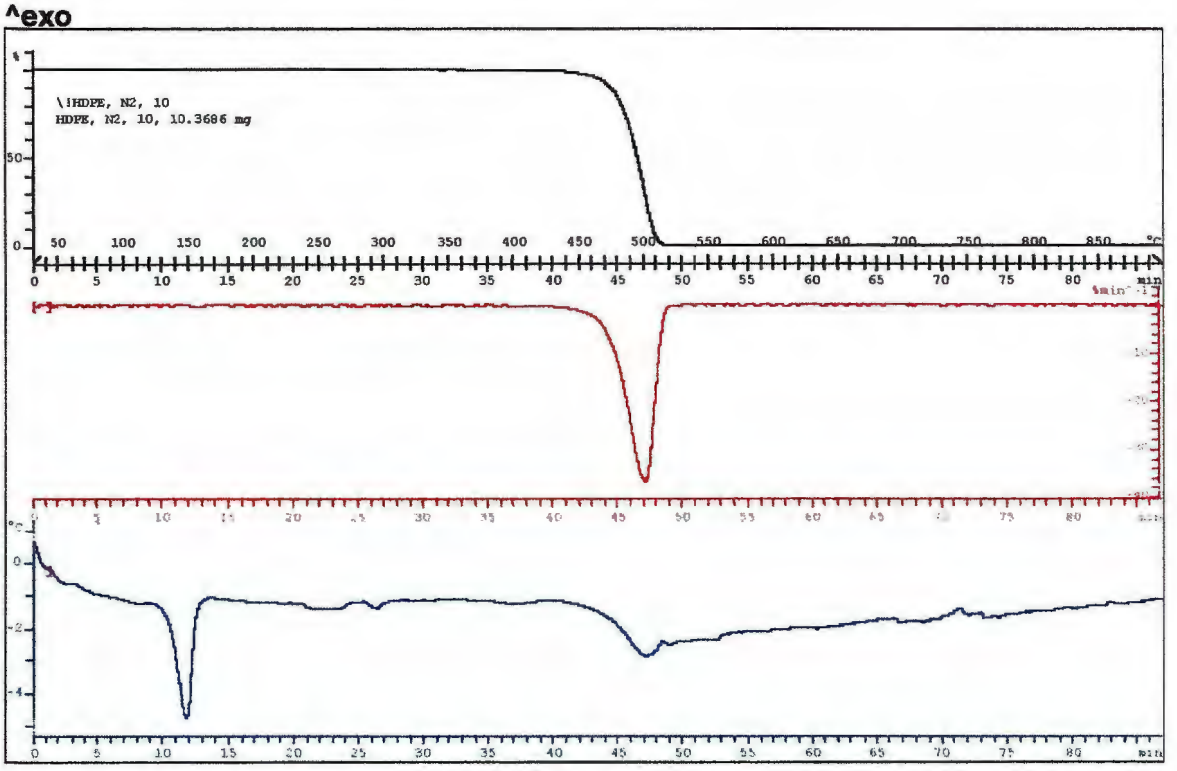


Figura 29 – Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 10,0°C/min, m = 10,368 mg.

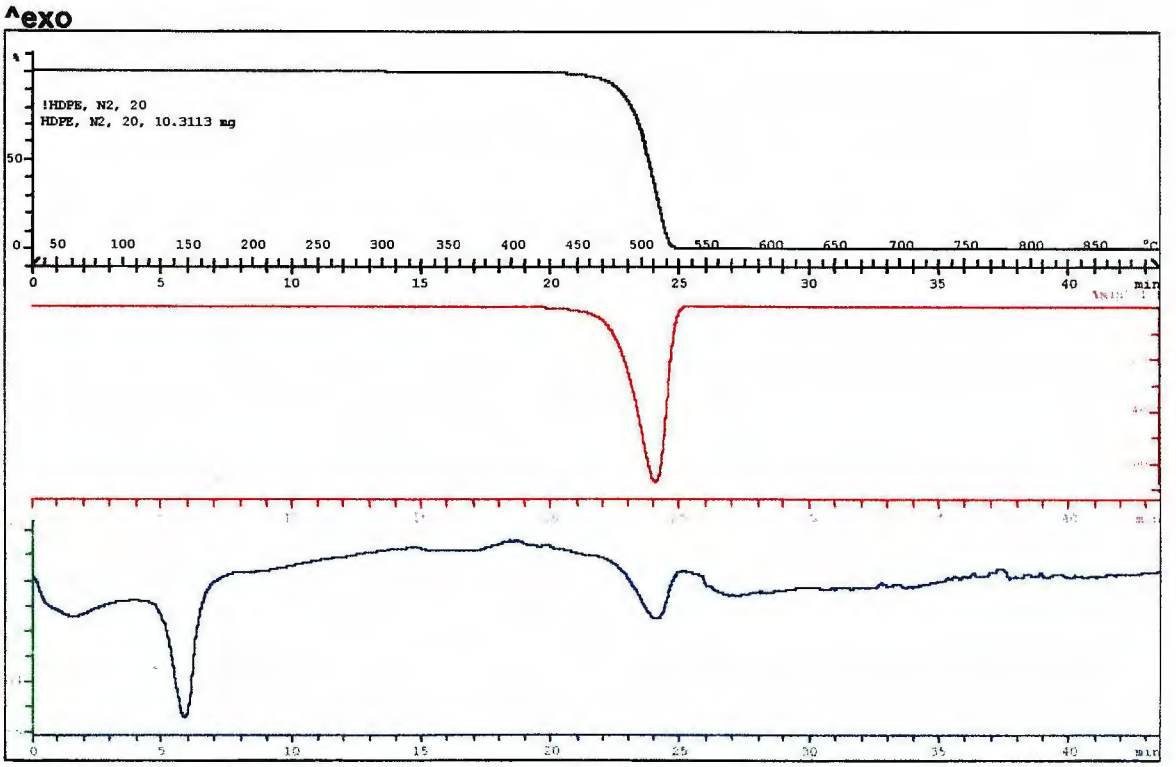


Figura 30 – Curvas TG, DTG e DTA do HDPE obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0 °C/min, m = 10,311 mg.

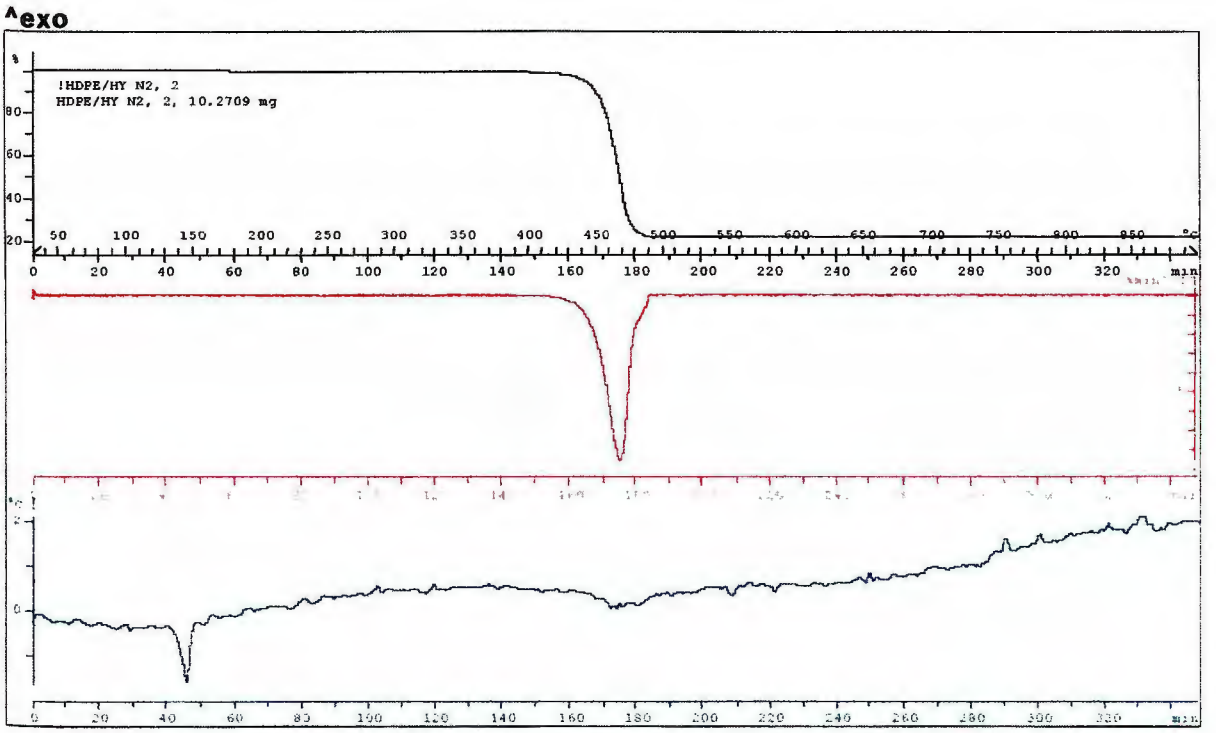


Figura 31 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 2,50°C/min, m = 10,271 mg.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

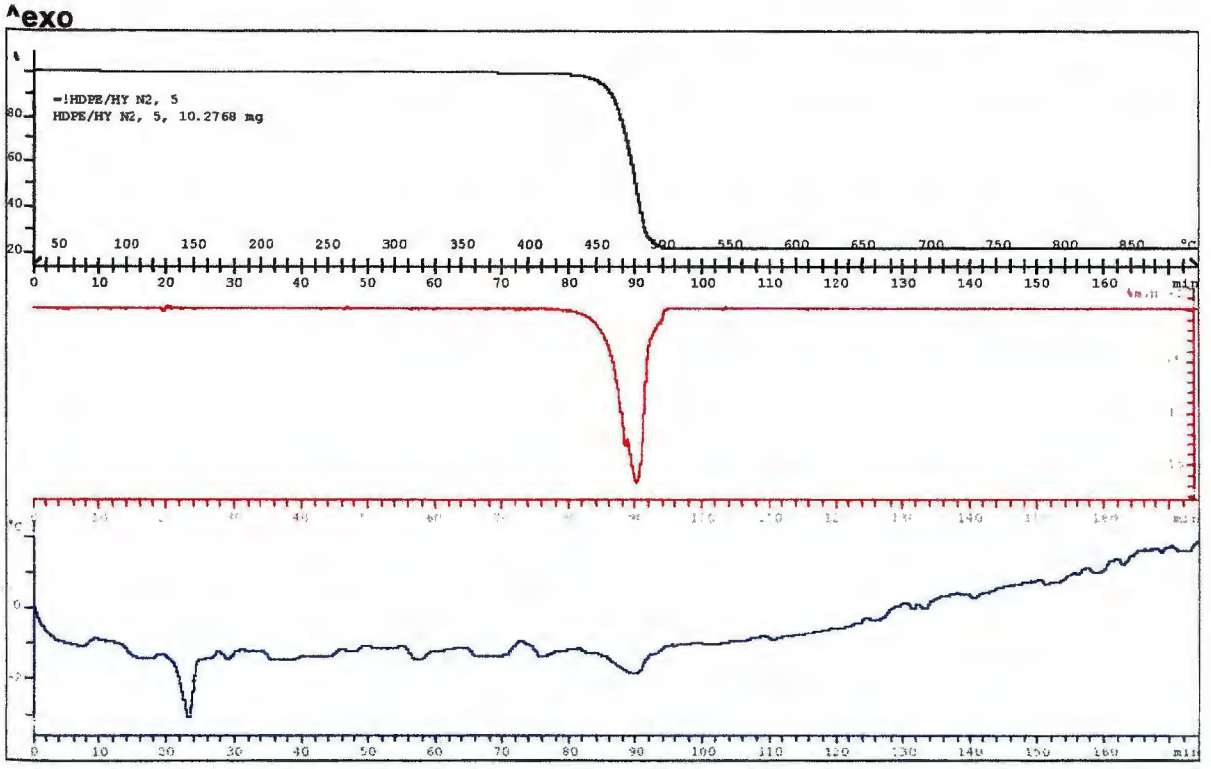


Figura 32 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0°C/min, m = 10,277 mg.

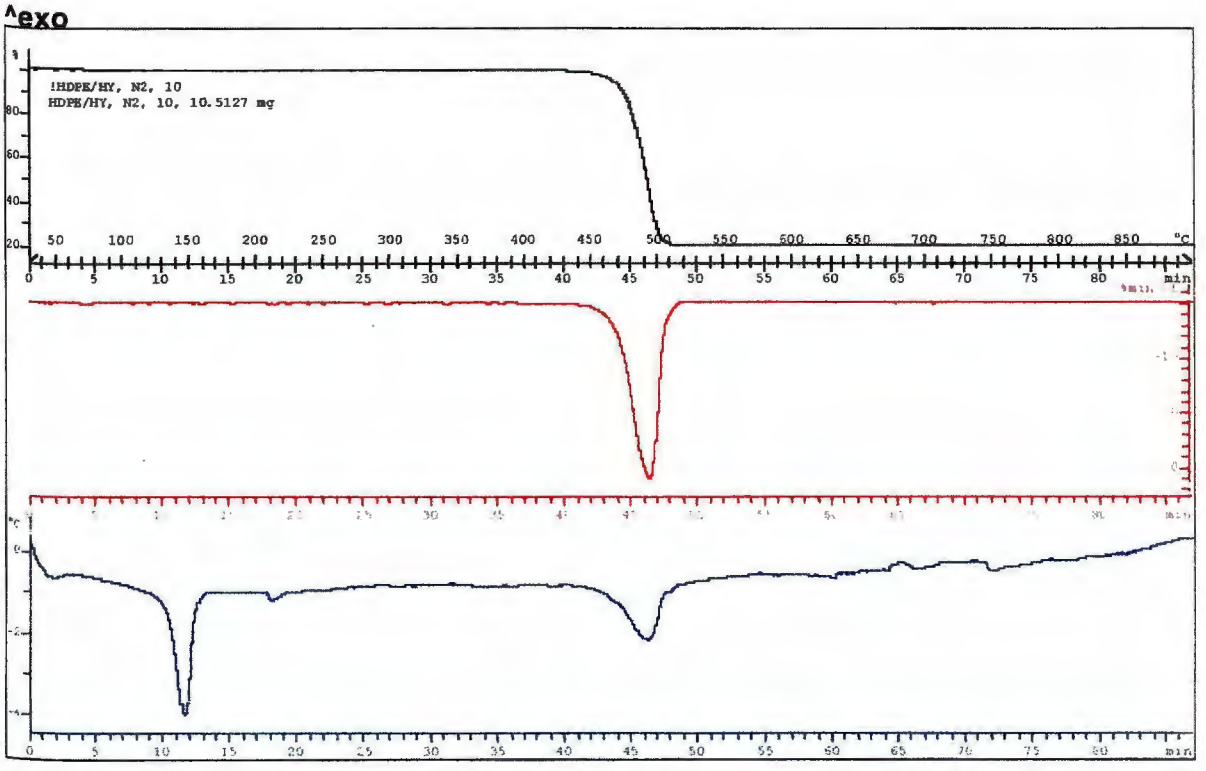


Figura 33 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 10,0°C/min, m = 10,513 mg.

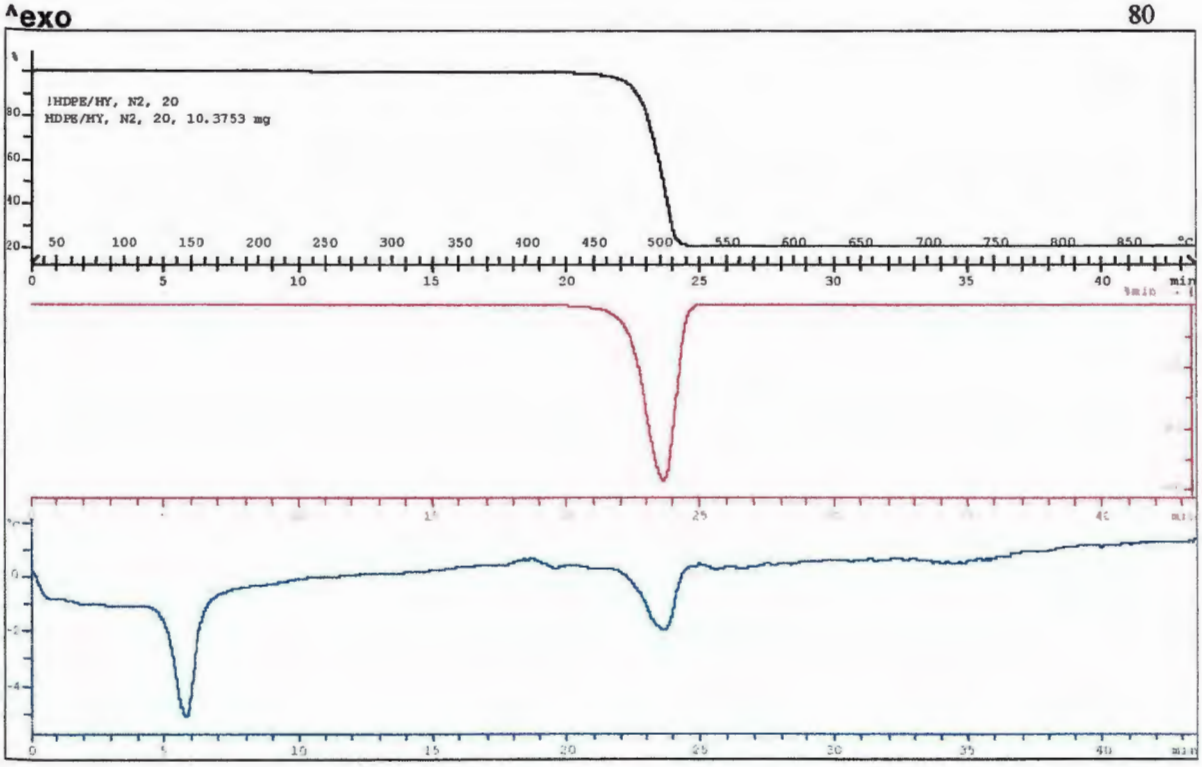


Figura 34 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/HY, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0°C/min, m = 10,375 mg.

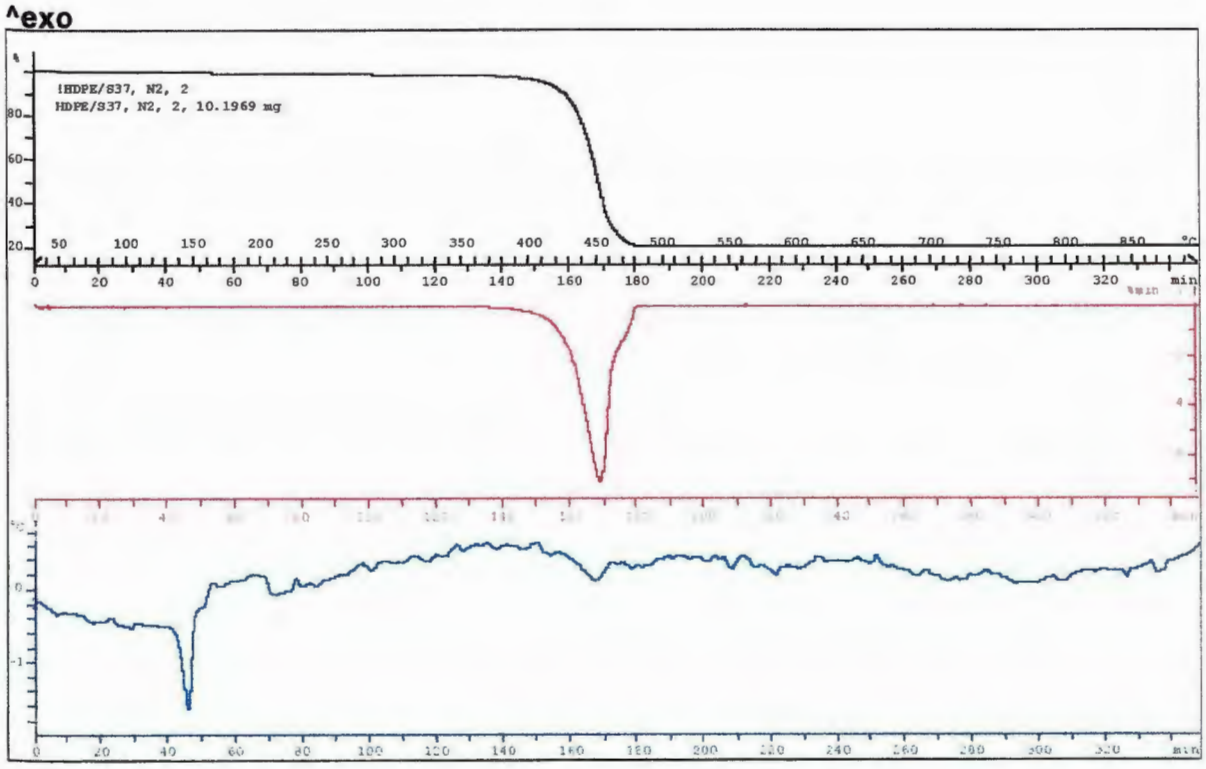


Figura 35 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 2,5°C/min, m = 10,197 mg.

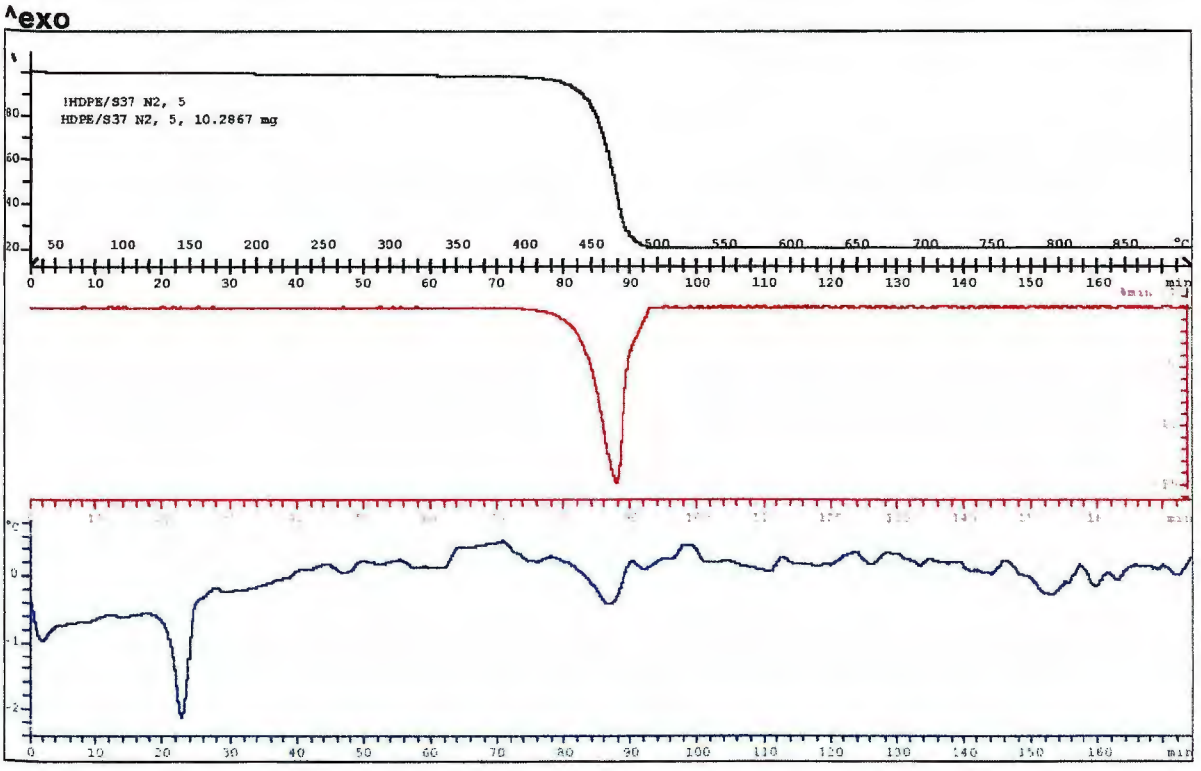


Figura36 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 5,0°C/min, m = 10,287 mg.

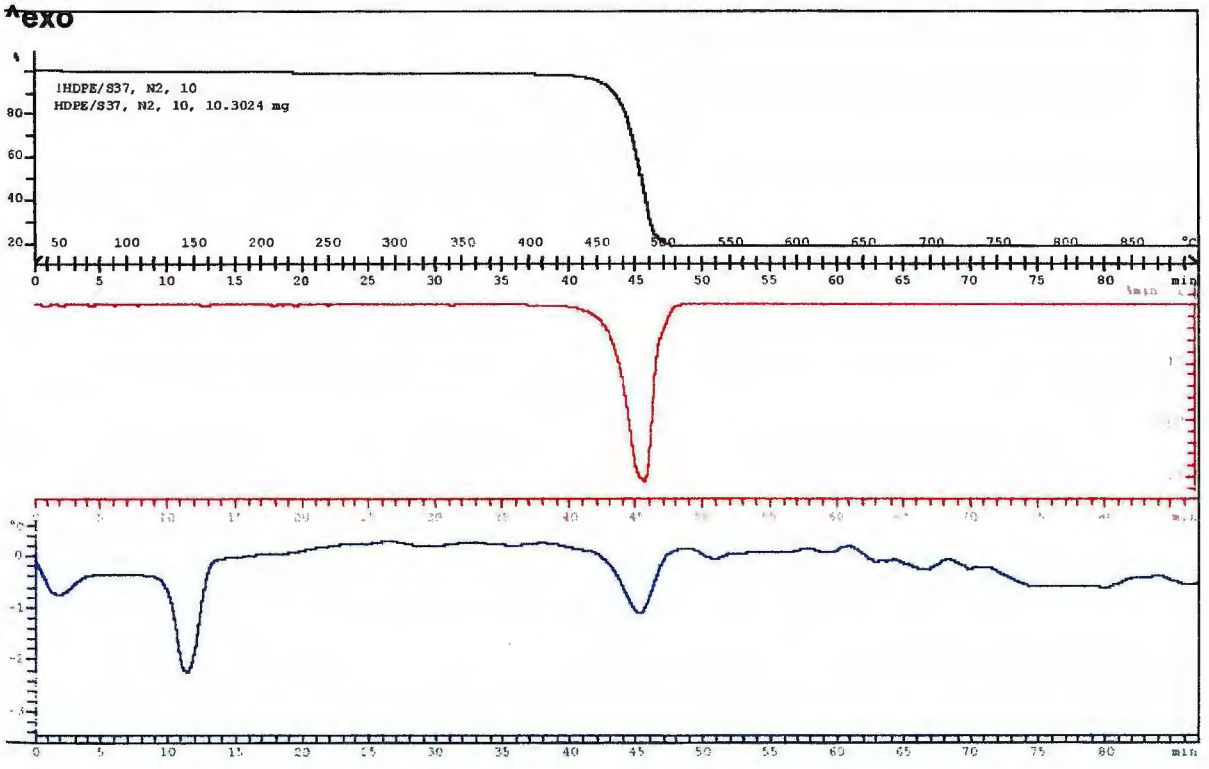


Figura 37 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 10,0°C/min, m = 10,302 mg.

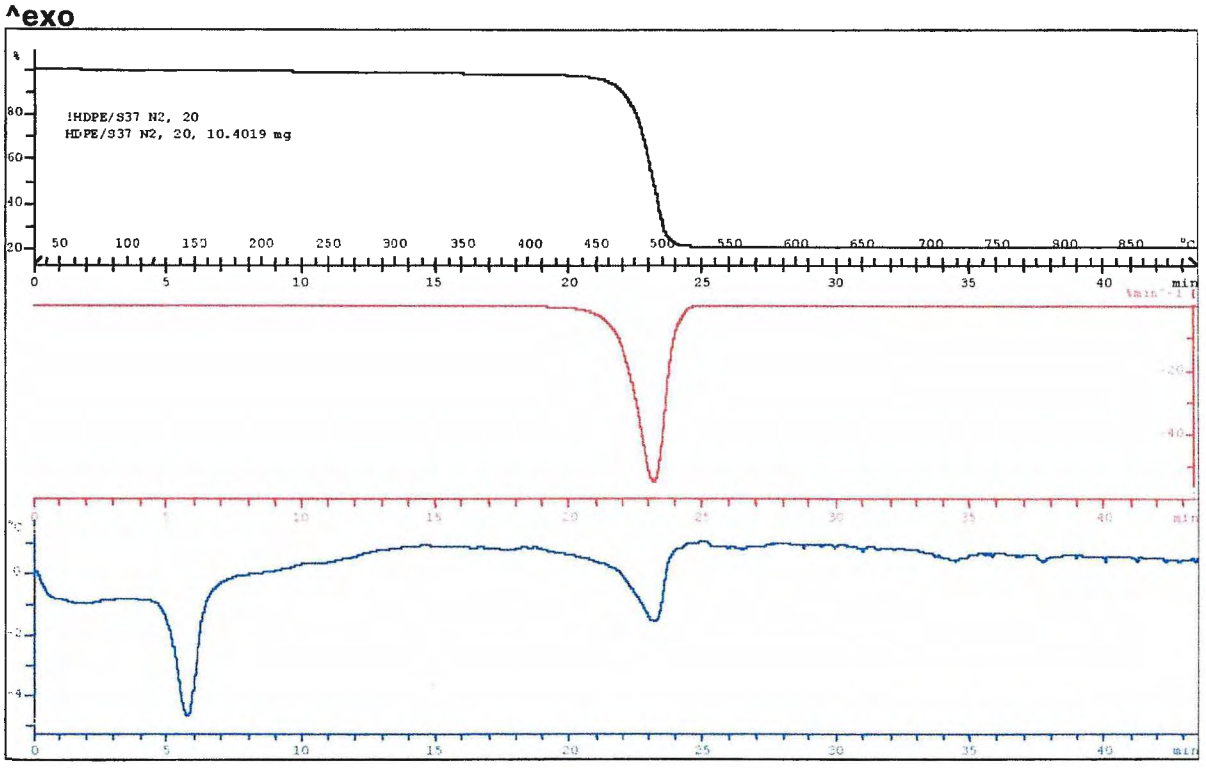


Figura 38 – Curvas TG,DTG e DTA do HDPE/S37, 25% (m/m), obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mL/min), razão de aquecimento de 20,0°C/min, m = 10,402 mg.

IV.3 - Cinética de degradação termogravimétrica do HDPE

Segundo Flynn e Wall [98]:

$$E \cong -4{,}35 \frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T} \qquad (35)$$

Pode-se, portanto, calcular a energia de ativação referente à degradação térmica do polímero a partir da equação (35).

Os valores de Energia de ativação (E_a) calculados pelo método de Flynn e Wall, levando em conta a taxa de degradação na temperatura em que a massa é perdida mais rapidamente ($T_{máx}$), são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de **E_a** e **Tmáx** em função da razão de aquecimento para as amostras analisadas.

Amostra	**Razão de aquecimento** (°C/min)	T(máx)	E_a (kJ/mol)
HDPE	2,5	476	286
	5,0	487	
	10,0	498	
	20,0	510	
HDPE + HY	2,5	469	278
	5,0	479	
	10,0	492	
	20,0	502	
HDPE + SAPO-37	2,5	453	223
	5,0	468	
	10,0	479	
	20,0	494	

O método de Flynn e Wall assume que a degradação do polímero é de primeira ordem, o que ocorre para a maioria dos polímeros até a conversão de 25% [148, 156].

Analisando os dados da Tabela 08 podemos observar que a introdução do aluminossilicato (zeólita HY) e do silicoaluminofosfato (SAPO-37), acelerou o processo, provocando a redução dos valores da energia de ativação para a degradação do HDPE, em aproximadamente 4 e 20%, respectivamente. Dada a complexidade do processo estudado, os valores de **E** podem ser utilizados comparativamente como indicativo da ação catalítica positiva destas peneiras moleculares.

Como o SAPO-37 mostrou-se mais eficiente que a zeólita HY, pode-se deduzir que os centros ácidos de Lewis, mais abundantes no SAPO-37, parecem desempenhar um papel mais importante no craqueamento do polímero que os centros ácidos de Bronsted, presentes em maior quantidade na zeólita HY.

Os valores experimentais dos parâmetros de Arrhenius para reações em fase sólida em condições dinâmicas (não-isotérmicas) são muitas vezes inconsistentes [159]. Contudo, os métodos dinâmicos oferecem vantagens como rapidez e maior aproximação com as condições reais e por isso são amplamente utilizados. Uma séria desvantagem dos métodos dinâmicos, entre eles o de Flynn e Wall [148], é a adoção de modelos que simplificam o cálculo da Energia de Ativação como função da conversão [Ea = f(α)].Tais modelos potencializam os erros quando tais métodos são aplicados para sistemas poliméricos.

O método cinético "model free" proposto por Vyazovkin [158] vem de encontro à solução deste problema, pois não adota nenhum modelo prévio para o tratamento cinético de um sistema, e calcula E_a para todos os valores de α, o que pode ser aplicado para reações simples e complexas, resultando no cálculo de parâmetros cinéticos mais confiáveis.

Segundo Vyazovkin:

$$\ln\frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln\left[\frac{R\,k_0}{E_\alpha\,g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{R}\,\frac{1}{T_\alpha} \qquad (40)$$

Esta relação é denominada equação dinâmica, a qual é utilizada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão (α), cujos resultados estão apresentados nas Figuras 39 a 41.

Os valores de energia de ativação para o processo de degradação do HDPE, que são calculados de forma consistente por este método para sistemas complexos, também confirmam a atuação da zeólita HY e do SAPO-37 como catalisadores que facilitam a transformação do polímero, apontando uma significativa diminuição no valor de E_a , principalmente no caso do SAPO-37 quando adicionado ao material polimérico, quando os mesmos são adicionados ao polietileno. Por exemplo, com α = 10% a Ea para HDPE, HDPE/HY e HDPE/S-37 determinada foi 290, 280 e 180 kJ/mol.

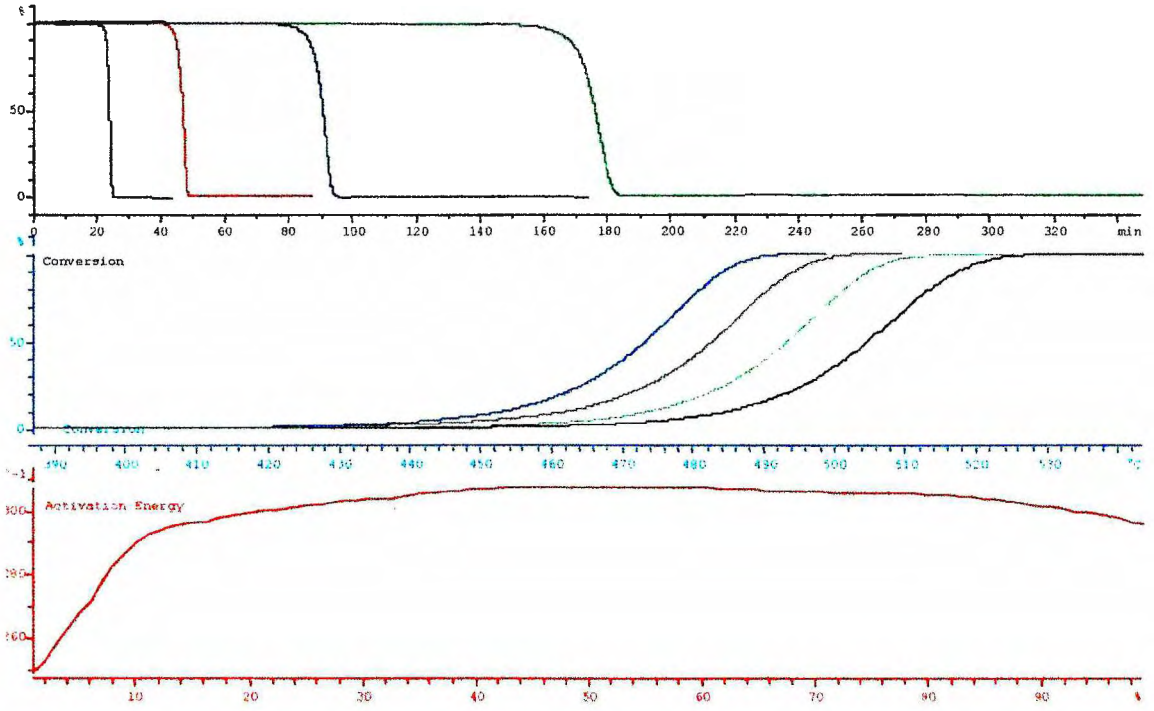


Figura 39 - Degradação do HDPE avaliada pelo método cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 $^0C.min^{-1}$
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 $^0C.min^{-1}$, respectivamente
- Energia de ativação versus conversão do polímero

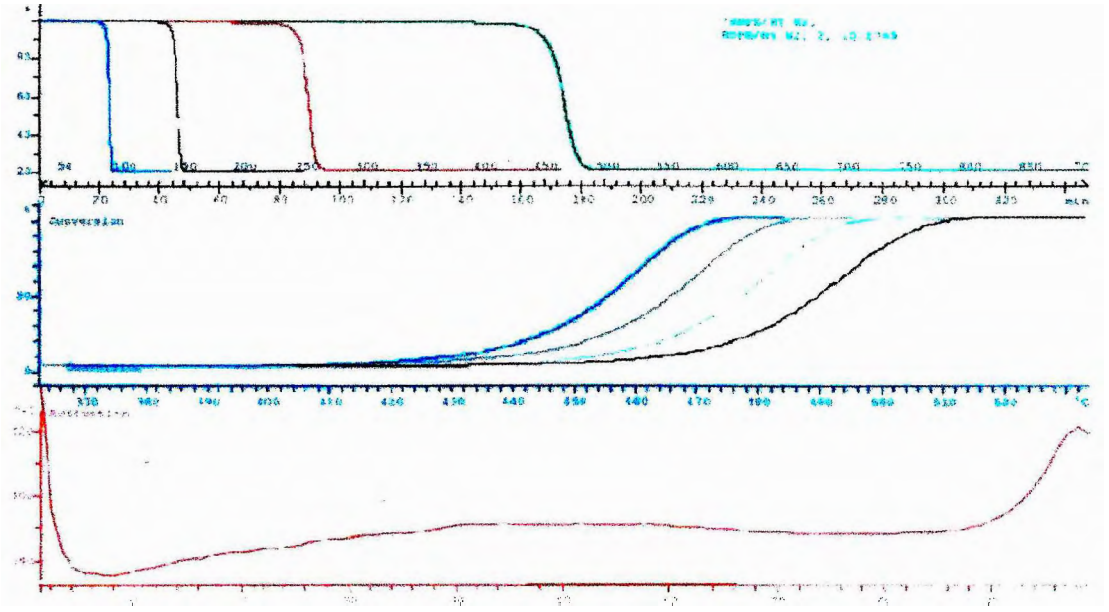


Figura 40 - Degradação da amostra HDPE/HY avaliada pelo método cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}, respectivamente
- Energia de ativação versus conversão do polímero

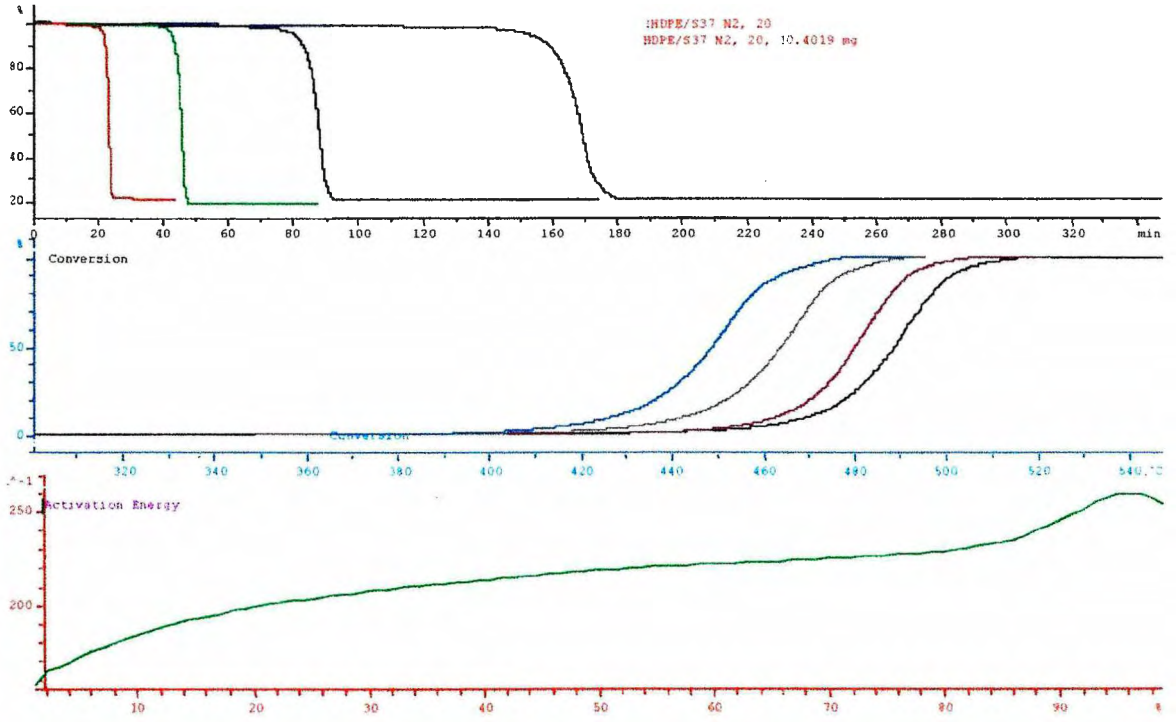


FIGURA 41 -. Degradação do HDPE/SAPO-37 avaliada pelo método cinético model free. São apresentadas, de cima para baixo, as seguintes curvas:

- Curvas TG integrais a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}
- Curvas de conversão versus temperatura, a 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 ^{0}C.min^{-1}, respectivamente
- Energia de ativação versus conversão do polímero

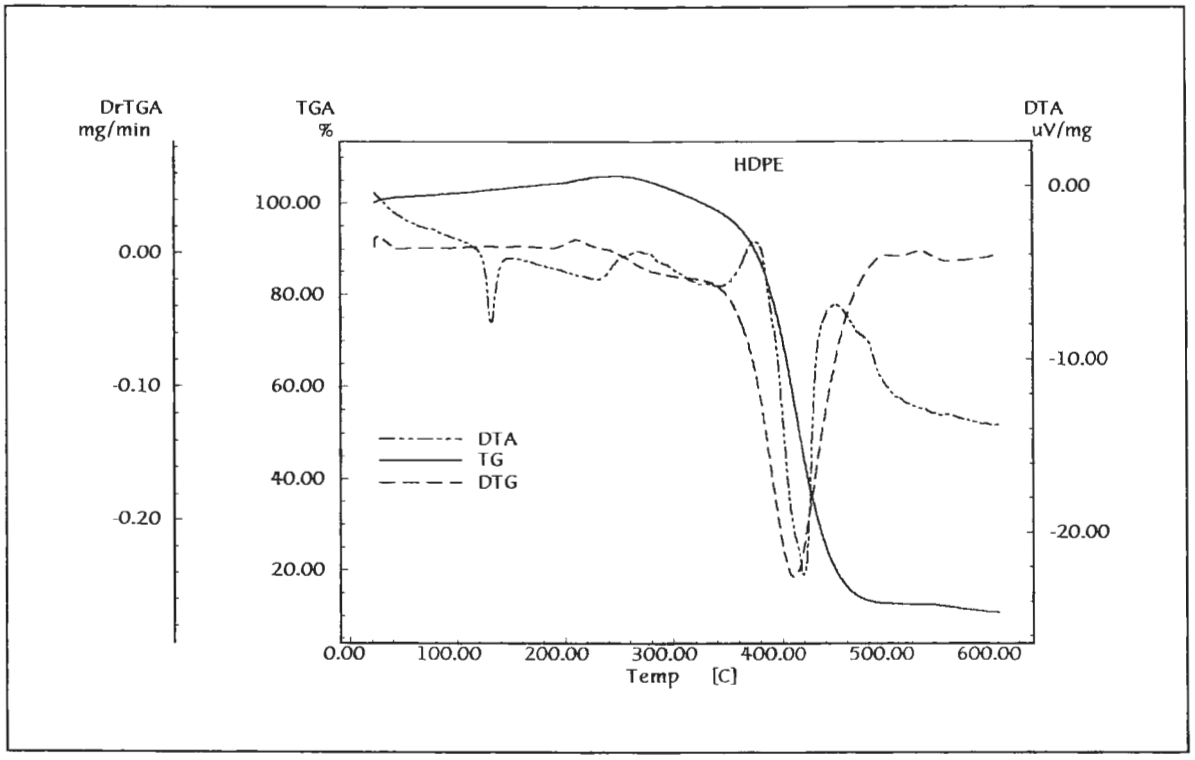
IV.4 - Avaliação dos voláteis liberados na degradação térmica do HDPE

Utilizando-se do sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS, cujas especificações e condições foram citadas no item III.7, foi possível detectar e identificar os possíveis voláteis libertados da decomposição térmica do polietileno de alta densidade, com relação ao número de átomos de carbono. Neste sistema, as amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento linear de 20°C/min, na qual a variação de massa em função da temperatura possibilitou a obtenção das curvas TG/DTG/DTA. Os produtos libertados foram conduzidos ao *trap* de condensação durante a decomposição térmica. Ao término dos processos térmicos os voláteis foram carreados para a coluna cromatografica (Tenax TA 60/80 mesh), para serem separados e detectados pelo espectrômetro de massa.

As curvas TG/DTG/DTA, Figuras 42(a), 43(a) e 44(a), mostram a rápida degradação do polietileno entre 350 – 450°C. Observa-se nessa etapa um evento predominantemente endotérmico, correspondente à degradação. Como já apontado anteriormente, o evento endotérmico observado nas curvas DTA entre 110 e 130°C correspondem à fusão do HDPE. Os voláteis oriundos dessa decomposição térmica, após condensados e liberados para o sistema CG/MS, geraram os cromatogramas iônicos totais e os respectivos cromatogramas de massa contendo as relações m/z correspondentes aos prováveis compostos identificados. Esses cromatogramas estão apresentados nas Figuras 42(b), 43(b) e 44(b). A identificação dos fragmentos foi realizada pela comparação dos espectros de massa da amostra com aqueles contidos na biblioteca existente no software class 5000-Shimadzu. As possíveis espécies detectadas foram classificadas em função do número de átomos de carbono variando entre C_1 e C_{12}. Predominaram as espécies com menor C_n, verificando-se diferença nos produtos obtidos entre as amostras de HDPE sem e com catalisador. Uma avaliação comparativa, é apresentada na Tabela 9. Pode-se considerar esses resultados como preliminares, porém os mesmos são promissores para uma futura avaliação a partir da execução de novos ensaios com a otimização de uma outra metodologia (por exemplo, diferentes condições experimentais: massa de amostra, razão de aquecimento, tempo de análise no GC/MS, utilização de padrões, etc.), que possa conduzir a uma melhor identificação dos

voláteis liberados e as reais diferenças existentes entre os processos térmicos do HDPE com e sem catalisadores.

a)



b)

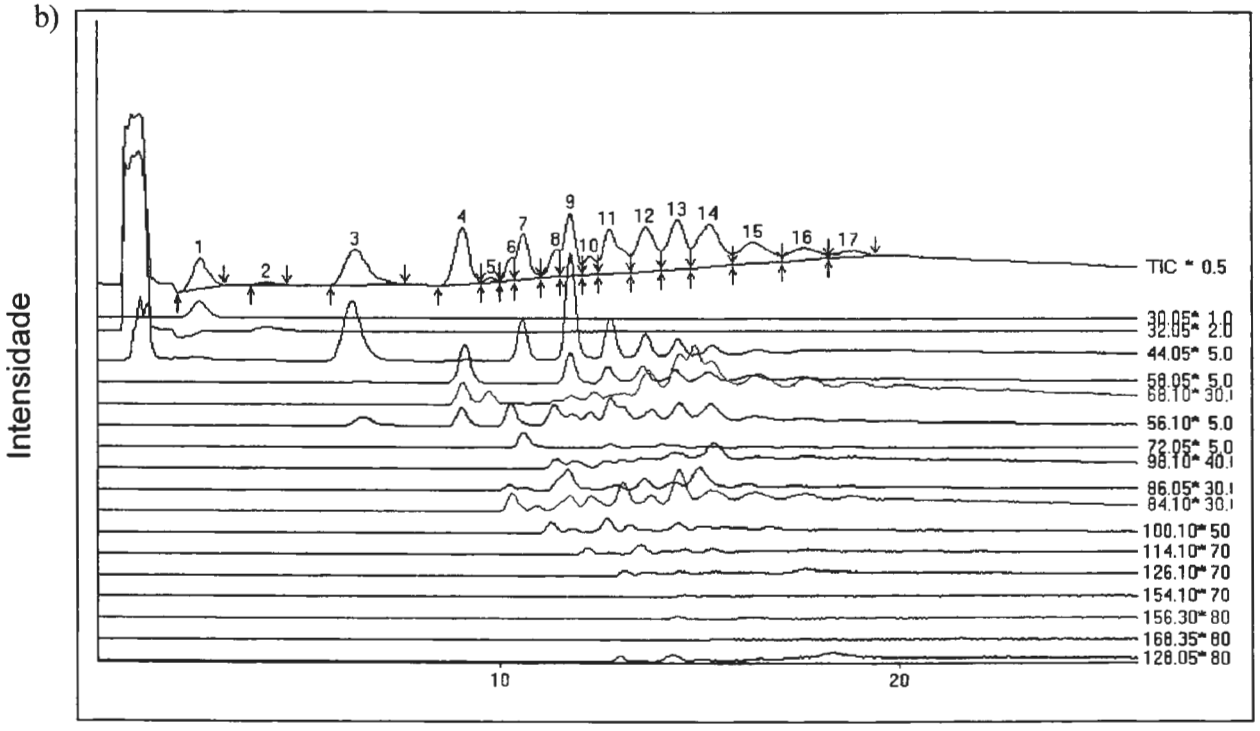


Figura 42 – Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa

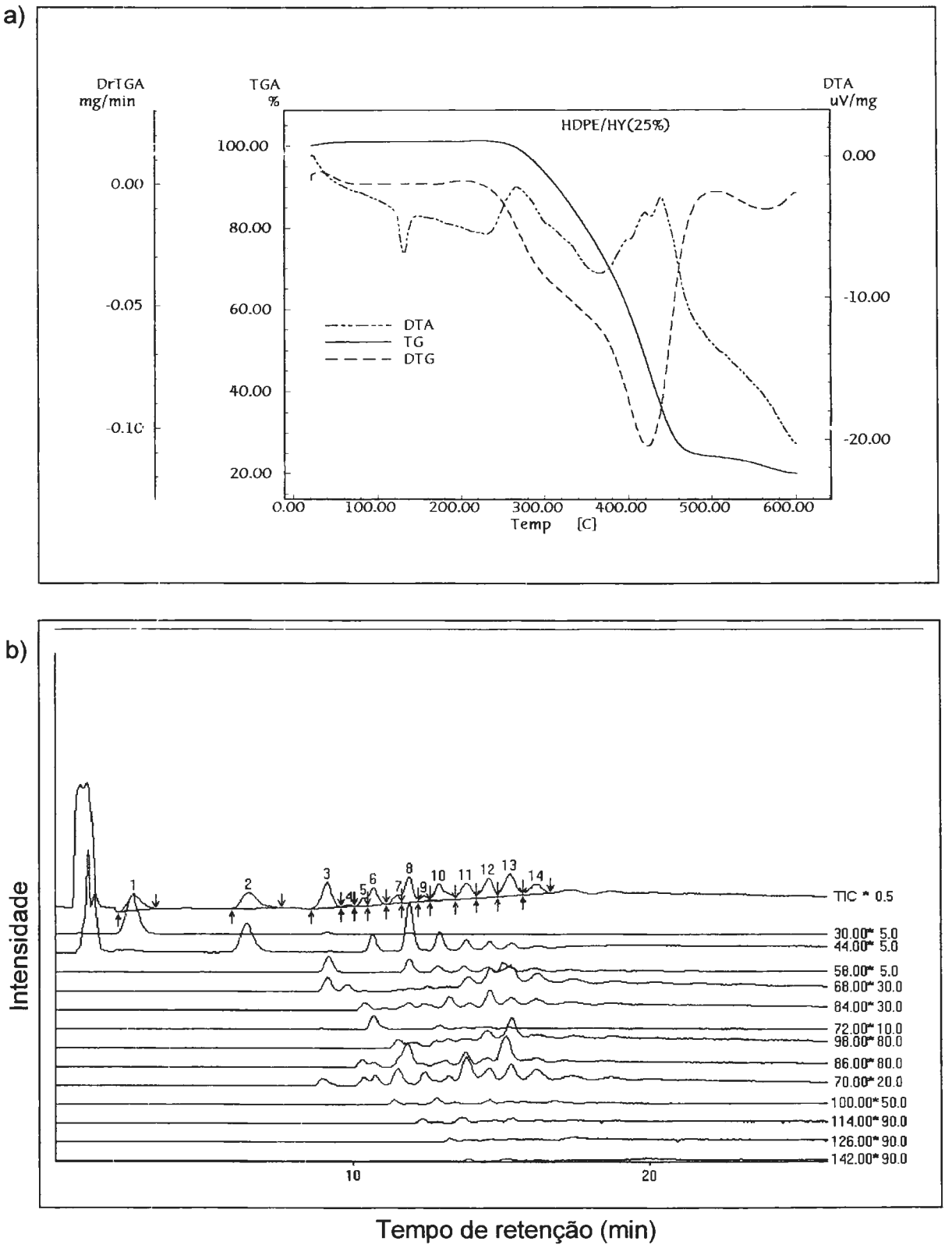


Figura 43 – Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE/HY, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa

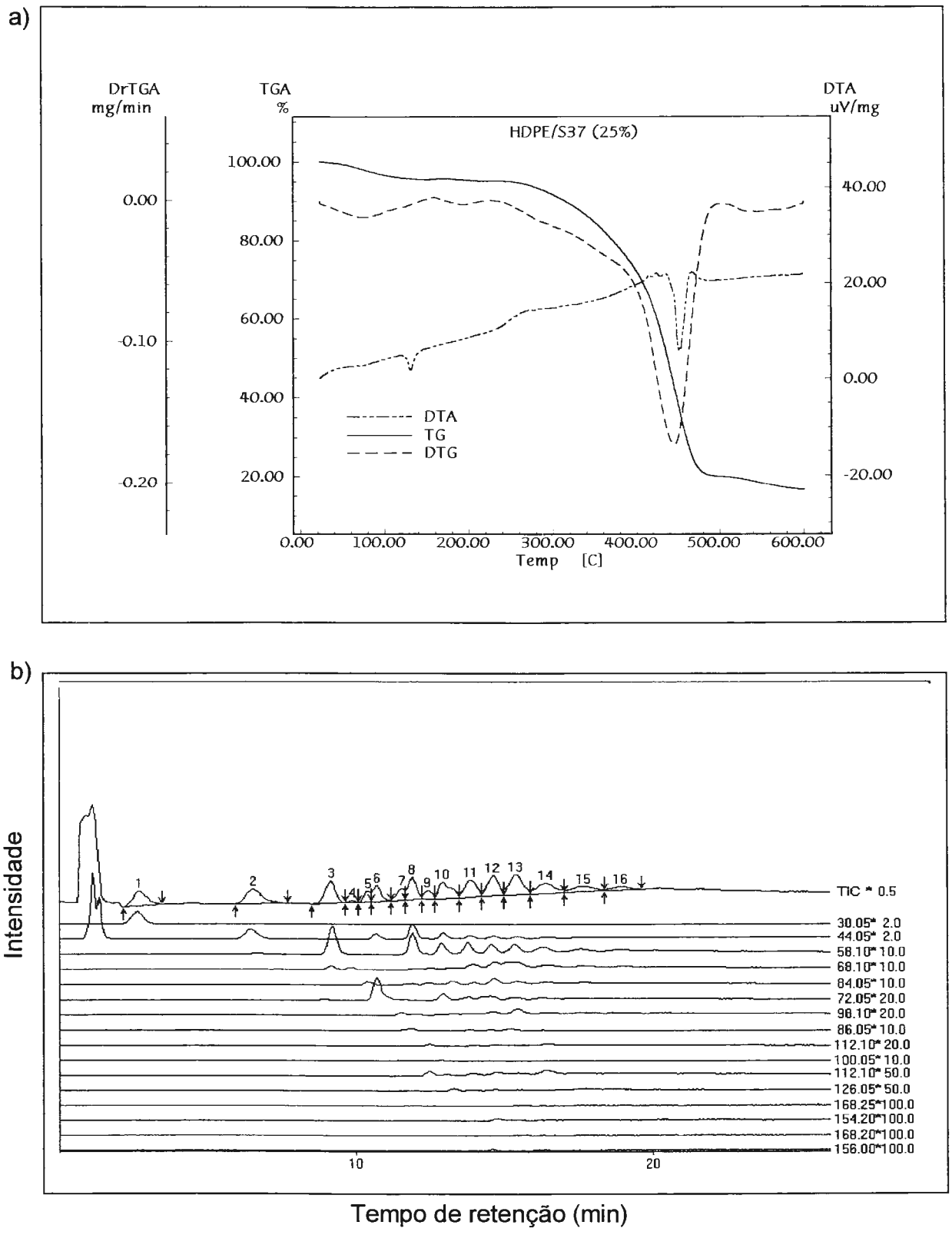


Figura 44 – Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para promover a degradação térmica do HDPE/S37, a) Curvas TG/DTG e DTA; b) cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa.

Tabela 9 - Percentuais de intensidade relativa na obtenção dos prováveis voláteis liberados na degradação térmica das amostras de HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37, com destaque para os principais valores em função do número de átomos de carbono.

Voláteis prováveis (C_n)	HDPE (% C_n liberado)	HDPE/HY (% C_n liberado)	HDPE/S37 (% C_n liberado)
C_1	6,07	10,45	8,00
C_2	-	12,16	-
C_3	**18,41**	11,65	**18,40**
C_4	1,95	-	-
C_5	**14,73**	**18,22**	12,82
C_6	2,35	2,53	**19,64**
C_7	**21,86**	**19,28**	3,62
C_8	1,94	-	11,48
C_9	9,93	**20,21**	9,17
C_{10}	7,20	-	2,40
C_{11}	11,53	5,51	7,39
C_{12}	4,03	-	**18,26**

Capítulo V

Considerações finais

V – Considerações Finais

Foram obtidos os materiais zeolíticos: a peneira molecular SAPO-37 via método hidrotérmico e a zeólita Y modificada via troca iônica para obtenção da forma HY. Os materiais foram caracterizados por métodos físico químicos de análise, com o intúito de avaliar a morfologia dos cristais, a composição, a cristalinidade da estrutura e as propriedades ácidas .

Os dados analíticos permitiram comprovar a obtenção dos materiais com estrutura FAU e com propriedades necessárias para a utilização dos mesmos, como catalisadores para o processo de degradação térmica do HDPE. A utilização destes materiais nesse processo, foi avaliada via análise térmica; para isso foram promovidos ensaios envolvendo TG, DTA, DSC e TG/DTA-GC/MS.

A partir das técnicas termoanalíticas foi possível caracterizar as amostras de HDPE, HDPE/HY e HDPE/S37, comprovando que se tratava do polietileno de alta densidade, e promover um estudo cinético da degradação térmica utilizando dois métodos cinéticos integrais a múltiplas razões de aquecimento (Flynn e Wall; Vyazovikin).

Os resultados permitiram confrontar os dados relativos às amostras sem e com cada um dos catalisadores. Verificou-se que a termogravimetria mostrou-se uma eficiente ferramenta de investigação no processo de degradação térmica do HDPE. Permitiu avaliar o comportamento do polímero frente aos catalisadores, que por sua vez contribuíram para a redução da energia de ativação do processo.

Os métodos cinéticos mostraram-se coerentes quanto aos valores de energia de ativação obtidos, tendo o método de Vyazovikin mostrando-se mais versátil para a análise da degradação de polímeros, pois aplica-se a reações de qualquer ordem, independente do grau de conversão. Pode-se concluir que os materiais zeolíticos empregados, atuaram como catalisadores para o processo de degradação térmica do HDPE, tendo o SAPO-37 promovido maiores diminuições na energia de ativação. Trata-se de um estudo relativo e indicativo, visto a complexidade do processo de degradação polimérica.

Procurou-se identificar os voláteis liberados na degradação térmica do HDPE, a fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais zeolíticos, quanto a obtenção de prováveis produtos de interesse comercial e industrial. Observou-se de forma qualitativa, que para cada amostra contendo ou não catalisador, os prováveis voláteis foram obtidos em diferentes percentuais de intensidade relativa, quanto ao número de átomos de carbono. Constatou-se que independente da amostra, houve um predomínio de frações com um baixo número de carbonos. Em vista disso observou-se que estudos posteriores necessitam ser realizados, com maior refinamento, objetivando a precisa caracterização dos voláteis oriundos da decomposição térmica do HDPE com e sem catalisadores, e com base nesses resultados avaliar se o processo é realmente viável para obtenção de espécies de interesse, com uso potencial como combustível.

Capítulo VI

Perspectivas futuras

VI – Perspectivas futuras

- Otimização de uma outra metodologia para TG/DTA-GC/MS (por exemplo, diferentes condições experimentais: massa de amostra, razão de aquecimento, tempo de análise no GC/MS, utilização de padrões, etc.), que possa conduzir a uma melhor identificação dos voláteis liberados e as reais diferenças existentes entre os processos térmicos do HDPE com e sem catalisadores.
- Avaliação da atividade e seletividade de outros catalisadores zeolíticos para o processo de degradação térmica de polímeros;
- Modificação da estrutura zeolítica através da incorporação de outros cátions por troca iônica;
- Sínteses de peneiras moleculares e avaliação da correlação entre a estrutura cristalina e a seletividade de forma, quanto aos produtos formados na degradação;
- Estudos sistemáticos da influência de catalisadores na temperatura de degradação, bem como na distribuição dos produtos;

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

VII-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BILLMEYER Jr., F. W. Textbook of Polymer Science. 3. Ed., New york: John Wiley &Sons Pub., 1984. P. 361.

[2] Polymer Degradation Mechanism, Natl. Bur. Std. (U.S) Circ. 525, 1953.

[3] JELLINEK, H. H. G., Degradation of Vinyl Polymers, Academic Press, Inc., New York, 1995.

[4] GRASSIE, N., Chemistry of High Polymer Degradation Processes. Butterworths Scientific Publication Ltd., London, 1956.

[5] Thermal Degradation of Polymers, Soc. Chem. Ind. (London), Monograph 13, 1961.

[6] MADORSKY, S. L., Thermal Degradation of Organic Polymers. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons Inc., New York, 1964.

[7] FETTES, E. M., Chemical Reactions of Polymers, Vol. 19 of High Polymers Series, Interscience Publishers, a division of John & Sons, Inc., New York, 1965.

[8] BELTRAME, P. L. et alii. Polym. Deg. And Stab., 26, 209, 1989.

[9] New Developments and Future Trends in Europe and USA for Fire Retardant Polymer Products – Baltimore, Technomic Pub., Lancaster, 1989.

[10] KAMINSKI, W.; JANNING,J.; SINN, H., Eur. Rubber j., 15, 161, 1979.

[11] POLLER, R. C., J. Chem. Tech. Biotechnol., 30, 152, 1980.

[12] LANGLEY – DANYSZ, P. –Régénérer les plastiques usagés. Revue de 1'Industrie Agro-Alimentaire, Paris (453): 45, 47-48, nv./dez. 1990. Il., fot.

[13] LUCCHESI, A.; MASCHIO, G.; GIUSTI, P., Poliplasti, 228, 73, 1981.

[14] AUDISIO, G.; SILVANI, A.; BELTRAME, P. L. et alli. J. Anal. Appl. Pyrol., 7, 83, 1984.

[15] UEMICHI, Y.; KASHIOWAYA, Y.; TSUKIDATE, M.; et alli. Bull. Chem. Soc. Jpn.,55, 2768, 1983.

[16] UEMICHI, Y.; KASHIOWAYA, Y.; AYAME, A.; et alli. Chem. Lett., 1, 41, 1984.

[17] FERNANDES Jr., V. J.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES, G. J. T.; et alli. Degradação Térmica Oxidativa de Polietileno de Alta Densidade Catalisada por Óxido de Níquel. Anais da ABQ, 44 (4), 1-5, 1995.

[18] ARAÚJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J.; FERNANDES, G. J. T.; Degradation of High Density Polyetylene by HZSM-5 Zeolite. Stud. In Surf. Sci. And Cat., in press.

[21] CRONSTEDT, F. A., Akad. Handl. Stokholn, 18,120, 1756.

[22] BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

[23] RABO, J. A., ACS Manograph, 171, Cap.1, 8, 1 1, 13, 1976.

[24] CLAIRE DEVILLE. ST de H., Compt. Rend., 54, 324, 1862.

[25] FRIEDEL, G., Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., 19, 94, 1896.

[26] WEIGEL, 0. & STEINHOFF, E., Z. Kristallogr., 61, 125-154, 1925.

[27] LEONARD, R. J., Econ. Geol., 22, 18, 1927.

[28] MCBAIN, J. W., The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Rutledge and Sons, London, Cap. 5, 1932.

[29] BARRER, R. M., J. Soc. Chem. ind., 64, 130, 1945.

[30] UNION CARBIDE CORPORATION., Linde Moicular Sieve Bull., F- 1617, 15 (4), 1962.

[31] ARAUJO, A. S., Influência de Terras Raras na Propriedade e Atividade Catalitica da Zeólitas Y., Tese de Doutorado., Instituto de Química - USP-SP 1992.

[32] BRECK, D. W., U. S. Patent, 3130007, 1964.

[33] ARAÚJ0, A. S., Síntese, Caracterização e Teste Catalíticos das Zeólitas HZSM-5 eNa - HZSN-5, Dissertação de Mestrado, UFPB, 1988.

[34] VANBEKKUM, H., FLANIGEN, E. M. & JANSEN, J. C. (Eds)., Zeolite Science and Practice., Elservier, New York, 58, Cap.1, 2, 4, 1991.

[35] CHEN, N. Y, & DEGNAN. T. F., Chem. Eng. Progress, 84, 3241, 1998.

[36] SMART, M. SCHULLER - GOETZBURG, V. VON & TASHIRO, M., Chemical Economics Handbook, SRI International, Z~ites Product Review, 1988.

[37] GRIFFITHS, J., Industrial Minerals, Jan. 19, 1987.

[38] TORII, K., In SAND, L. B. & MUMPTON, F. A. (Eds)., Natural Zeolites, Occurrence Properties and Use, Pergamon Press, New York, 441, 1978.

[39] WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: a New Class of Microporous Crystaline Inorganic Solids. J. Am. Chem. Soc., 104, 1141, 1982.

[40] FLANIGEN, E. M., LOK, B. M., PATTON, R. L., & WILSON, S. T., in Murakami, y., Ijima, A., and Ward, J. W., (Eds), New Developments in Zeolite Science and Techology, Proc. 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo, Aug.17 - 22, 1986, Kodansha Lt &, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 103, 1986.

[41] COELHO. A. G., SOUZA AGUIAR, E. F., GUSMÃO. J., NOGUEIRA L & LAM. Y. L,. Revista de Quimica Industrial., Ano 57., 676 (1989) 4.

[42] RABO, J.A., *Zeolite, Chemistry and Catalysis.* American Chernical Society, Monograph 171, 10-I1, 1976.

[43] SZOSTAK, R., Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, *1989.*

[44] ARAUJO, A.S., Identificação e Caracterização de Zeólitas Naturais do estado do RioGrande do Norte, Primeiro Relatório Técnico Semestral, Cenpes, Petrobras, 1986.

[45] FLANIGEN, E.M., PATTON, ILL. E WILSON, S.T., em "Inovations in Zeolite Materials Science", (P.J. Grobet, W.J. Mortier e E.F. Vansant, eds.), Studies Surfice in Science, 37, 13, 1988.

[46] LOK B. M., MESSINA, C.A, PATTON, R.L, GAJEK, ILT., CANNAN, R.T. E FLANIGEN, F.M., Patente EUA4440871, 1984.

[47] LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; *GAJEK,* R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate Molecularsieves: Another New Class of microporous crystalline inorganic solids.J. Am. Chem. Soc., 106, 6092, 1984.

[48] TAPP, N. J.; MILESTONE, N. B.; BIBBY, D.M. Synthesis of $AlPO_4$-1l. Zeolites, 8 183, 1988.

[49] DAVIS, M. E.; MONTES, C.; GARCES, 3. M. Synthesis of VPI-5. ACS Symp. Series, 398 (1989) 291.

[50] EDWARDS, G.C., GILSON, J.P. E MCDANIEL, C.V., Patente Européia 0209793, 1987.

[51] HERBST, J.A, DWYER, F.G. E HUSS, A, Patente Européia 0208409, 1987.

[52] BRECK, D.W., ERERSOLE, W.G., MILTON, R.M., REED, T.B E THOMAS, T.L., J *Am.* Chem. Soc. 78, *5963, 1956.*

[53] VEGA, A.J. E LUZ, Z., Zeolites, 8,423, 1988.

[54] CHU, P. E DWYER, F.G., Zeolites, 8, 423, 1988.

[55] BRIEND, M., LAMY, A., DZWIGAJ, S. E BARTHOMEUF, D., em 'Zeolite Chemistry and Catalysis", (P..A. Jacobs et al., eds.), Stud Suif. Sci. Catal., 69, 313, 1991.

[56] SALDARRIAGA, L.S., SALDARRIAGA, C. E DAVIS, M.E., J Am. Chem. Soc., 109, 2686, 1987.

[57] OJO, AF., DWYER, J., DEWING, J. E KARIM, K., J Chem. Soc. Faraday Tran£, 87, 2679-2684,1991.

[58] WEYDA, H., "Zeolites, Facts, Figures, Future", Stud Surf Sci. Catal., 1989.

[59] CORMA, A., FORNE'S, V. E PE'REZ-PARIENTE, J., J Chem. Soc., Chem. Commun., 676-678, 1993.

[60] MAN, PP., BRIEND, M., PELTRE, M.J., LAMY, A., BEAUNIER, P. E BARTHOMEUF, D., Zeolites, 11, 563-572, 1991.

[61] SU, B.L., LAMY, A., DZWIGAJ, D., BRIEND, M. E BARTHOMEUF, D., AppL Catal., 75, 311 -320, 1991.

[62] LOPES, J.M., LEMOS, F., RAMÔA RIBEIRO, F. E DEROUANE, E.G., em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Stud Surf Sci. CataL, 51, 365-372, 1991.

[63] DWYER, J., KARIM, K. E OJO, A. F., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 783-786, 1991.

[64] OLAH, G. A., PRAKASH, G. K. S. e SOMMER, J., Superacids, Wiley, New York, 1985.

[65] PEARSON, R. G., J. Amer. Chem. Soc., 107, 6801, 1985.

[66] CHATT, J., J. Inorg. Nuci. Chem., 8, 515,1958.

[67] PEARSON, R. G., Proc. Nati. Acad. Sci., 83, 8440, 1986.

[68] OLAH, G. A., PRAKASH, G. K. S., WILLIAMS, R. E., FIELD, J. L). e WADE, D., Hypercarbon Chemistry, J. Wiley, New York, 1987.

[69] SCHLEYER, P., Pure Appi. Chem., 59, 1647, 1987.

[70] RABO, J. A., Catal. Rev. - Sci. Eng., 23 293,1981.

[71] UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G. e HALL, W. K., J. Phys. Chem., 69, 2117, 1965.

[72] TURKERVICH, J. e ONO, Y., Adv. Catal., 20, 135, 1969.

[73] HOCEVAR, E. e DRZAJ, B., J. Catal., 73, 207, 1982

[74] BIASOTTO, E., Introdução a polímeros. 5 ed, São Paulo: Ed. Edgard Bricher LTDA, 1985.

[75] MORDI, R.C., DWYER, J., FIELDS, R., Polym. Degrad. Stab., 46, 57, 1994.

[76] MORDI, R.C., FIELDS, R., DWYER, J., J.Anal. Appl. Pyrol., 29, 45, 1994.

[77] McCAFFREY, W.C., KAMAL, M.R., COOPER, D.G., Polym. Degrad. Stab., 47, 133, 1995.

[78] SIMARD, Y.D.M., KAMAL, M.R., COOPER, D.G., J Anal. Appl. Sci., 58, 843, 1995.

[79] FARNETH, WE., GORTE, R.J., Chem. Rev., 95, 615, 1995.

[80] Reciclagem. Recuperação cresce à razão de 15% ao ano. Plastico Moderno,Ed. QD LTDA, (266), 8-20, junho de 1996.

[81] SCOTT, D.S.; CZERNIK, S.R.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.S.A.G., Energy Fuels, 4, 407, 1990.

[82] SEOUD, H.; STANCIULESCU, M.; SUGIMOTO, Y., Energy Fuels, 9, 735, 1995.

[83] VENKTESH, K~R.; KU, J.; TIERNEY, J.W., Preprints of ACS-Div.Fuel Chem., 40, 788, 1995.

[84] FERNANDES Jr., V.J.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES, O.J.T., Stud. Surf Sci. Catal.,105-B, 941, 1997.

[85] ISHIHARA, Y.; NAMBU, H.; IKEWURA, T., Fuel, 69, 978, 1990

[86] XIAO, X.; ZMIERCZAK, W.; SHABTAJ, J., Preprints of ACS-Div.Fuel Chem., 40,4, 1995.

[87] SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; SOTERO, J.L.; et alli., Study in Surface Science and Catalysis, 117,437,1998.

[88] A. AYAME, Y. UEMICHI, T. YOSHIDA and H. KANOH, "Gasification of Polyethylene over Solid Acid Catalyst. Part 3. Gasification over Calcium

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

X Zeolite in a Fixed Bed Tubular Flow Reactor", J. Jpn. Petrol. Inst., 22, 280- 287 (1979).

[89] Y. UEMICHI, A. AYAME, T. YOSHIDA and H. KANOH, "Gasification of Polyethylene over Solid Acid Catalyst. Part Gasification over Sodium X Zeolite and Silica-Alumina in a Fixed Bed Tubular Flow Reactor", J. Jpn. Petrol. Inst., 23, 3543 (1980).

[90] Y. UEMICHI, A. AYAME, Y. KASHIWAIA and H. KANOH, "Gas Chromatographic Determination of the Products of Degradation of Polyethylene over a Silica-Alumina Catalyst", J. Chromatogr., 259, 69-77 (1983).

[91] Y. UEMICHI, Y. KASHIWAIA, A. AYAME and H. KANOH, "Formation of Aromatic Hydrocarbons in Degradation of Polyethylene over Activated Carbon Catalyst", Chem. IA~., 4144 (1984).

[92] H. NANBU, Y. ISHILIARA, H. HONMA, T. TAKESUE and T. IKEMURA, "Synthesis of Branched Polyethylene by Catalytic Degradation-Isomerization of High Density Polyethylene in the Presence of Silica-Alumina Catalyst", Chem. Soc. Jpn., 765-770 (1987).

[93] Y. ISHILIARA, H. NANBU, K. SAIDO, T. IKEMURA, and T. TAKESUE, "Effect of Branching of Polyolefin Backbone Chain on Catalytic Gasification Reaction", J. Appl. Polym. Sd., 38, 1491-1501(1989).

[94] Y. ISHIARA, H. NANBU, T. IKEMURA and T. TAKESUE, "Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor System", Fuel, 69, 978-984 (1990).

[95] Y. ISHIBARA, H. NANBU, K. SAIDO, T. IKEMURA, and T. TAKESUE, "Mechanism for Gas Formation in Polyethylene Catalytic Decomposition", Polymer, 33, 3482-3486 (1992).

[96] P. BELTRAME and P. CARNITI, "Catalytic Degradation of Polymers: Part II- Degradation of Polyethylene", Polym. Deg. Stabil., 26, 209-220 (1989).

[97] V.J. FERNANDES Jr., A.S. ARAÚJO and G.J.T. FERNANDES, Catalytic Degradationof Polyethylene Evaluated by TG, *Journal of Thermal Analysis, 49 (1997) 567.*

[98] J.H. FLYNN and W.A. WALL, *Polym. Lett.*, 4 (1969) 323.

[99] V. J. FERNANDES, JR., A. S. ARAÚJO and G.J.T. FERNANDES, Catalytic Degradation of Polyethylene by HZSM-5 zeolite, Studies in Surface Science and Catalysis, 105 (1997) 941-947.

[100] DUVAL, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. 2nd Edition. Elsevier (1963) New York.

[101] KEATTCH, C. J. & DOLLIMORE, D. A Introduction to Thermogravimetry. 2nd Edition. Heyden & Son LTDA. (1975).

[102] SZABADVARY,F. & Buzágh-gere. Journal of Thermal Analysis 15, 389-398 (1979).

[103] LIPTAY, G. Atlas of Thermoanalytical Curves. Heyden Budapest. (1971).

[104] LIPTAY, G. Journal of Thermal Analysis. 25.235-241 (1982).

[105] MEISEL, T. Journal of Thermal Analysis. 29,1379-1392(1984)

[106] BROWN, M. E. Introducyion to Thermal Analysis – Techniques and Application. Hartnolls LTDA. Boodmin. Cambridge. (1992).

[107] HAINES, P. J. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems. Blackie Academic & Professional, Glasgow. (1995).

[108] IONASHIRO, M. XVIII Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo (ACIESP). N 88, c2 (1993).

[109] IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. Cerâmica. 26,17. (1980).

[110] GIOLITO, I. & IONASHIRO, M. Cerâmica. 34, 163. (1988).

[111] WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. 3nd edition. Wiley. New York. (1986).

[112] GIOLTO, I. Revista de Química Industrial. 663, 12. (1988).

[113] MACKENZIE, R. C. Nomenclature for Thermal Analysis IV (Recomendations 1985). Pure Appl. Chem. 57,1738. (1985).

[114] CHARSLEY , E. L. & WARRINGTON, S. B. Thermal Analysis –Tcniques and Applications, Hartnolls LTDA, Boodmin. Cambridge. (1992)

[115] YUEN, H. K. and MAPPES, G. W. Thermochimica Acta. 70, 269. (1983).

[116] JANSEN, J. A . J.; VAN DER MAAS, J. H. and POSTHUMA DE BOER, A Appl. Spectrsc. 46,88. (1992).

[117] MULLENS, J.; CARLEER. R.; REGGERS, G.; YPERMAN, J. and VAN POUCKE, L. C. Thermochimica Acta. 212,219. (1992).

[118] HUTCHINSON, E. J.; BOWLEY, B.; PAN, W. P. and NGUYEN, C. Thermochimica Acta, 223, 259. (1993).

[119] McCLENNEN, W. H. Analytical Chemistry. 65,2819. (1993).

[120] WHITING, L. F. and LANGVARDT, P. W. Thermochimica acta. 56,1755. (1986).

[121] CHUNG, H. L. and ALDRIDG, J. C. Analytical Chemistry. 20,123. (1992).

[122] McGUIE, A . R. Thermochimica Acta 234,21. (1994).

[123] CAMMENGA, H. K. & APPLE, M. Angew Chem. Int. Ed. Engl. 34 (11), 1171-1187. (1995).

[124] DOLLIMORE, D. & LERDKANCHANAPORN, S. Analytical Chemistry. 70(12), 27R-35R. (1998).

[125] WUNDERLICH, B., J Thermal Anal., 5, 117, 1973.

[126] WENDLANDT, W.W., Handbook of Commercial Cintific Instruments. New York. Dekker, V. 2, 1974.

[127] HESLOP, R. B. & JONES, H. Heterogeneous Catalysis in Practice, 1 Ed; Thermochim. Acta., 223, 29, 1993.

[128] WILLARD, H.H.; MERRITT, L.L.; DEAN, JA., Instrumental Methods of Analysis. New York: Ed. D Van Nostrand Company, Inc., 1974. pp.574,390.

[129] SKOOG/LEARY., Principles of Instrumental Analysis., 4 Ed., Edition International; New York, 1993.568.

[130] FLANIGEN, E. M. B., Molecular Sieve Zeolites, Amer. Chem. Soc., New York, 201, 971.

[131] FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R., Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundacão Calouste Gulbenkian, 1987.

[132] CUNHA, D.S.G., Caracterização e Avaliação de Catalisadores a Base de Cobre para reação de Desidrogenação/Desidratação do do Etanol. Dissertacão (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco. DQF, 1995.

[133] EWING, G.W., Metodo Instrumental de Análise Química São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

[134] FORNI, L., Catalysis Rev., 1, 8, 1973.

[135] JACOBS, P.A.; HEYLEN, C. F., J. Catalysis, 34, 267, 1974.

[136] DATKA, J., J Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77,2877, 1981.

[137] ARAUJO, A.S.; FERNANDES Jr, V.J.; GIOLITO, I. et alli. Thermoch. Acta, 233, 129, 1993.

[138] ZINNER, L.B.; ARAUJO, A.S., J Alloys. Comp, 180, 289, 1992.

[139] JOHNSON, 0., J Phys. Chem., 59, 827, 1995.

[140] BENESI, H.A., J Phys. Chem.,61, 970, 1957.

[141] TRAMBOUZE, Y.; MOURGUES, L.; PERRIN, M., J Chem. Phys., 51,723, 1954.

[142] TOPCHIEVA, K. V.; MOSKOVKAYA, I. F.; DOBROKHOTOUA, N. A., Kinet. Catal., 5,910, 1964.

[143] MORINOTO, T.; IMAIL, J.; NAGAO, M., J. Phys. Chem., 78, 704, 1974.

[144] FRIPIOT, J.J.; SERVAIS, A.; LEONARD, A., Bull. Soc. Chem. Fr., 635, 1963.

[145] BEZMAN, W, J Catal., 68, 242, 1981.

[146] WILSON, S. T., LOK, B. M., MESSINA, C. A., CANNAN, T. R. e FLANIGEN, E. M., US Patent., 4, 310, 440, 1982.

[147] DAVIS, M. E., SALDARRIAGA, C., MONTES, C., e GARCES, J. Nature, 331, 698, 1988

[148] FLYNN, J.H. e WALL, W.A., *Polymer Letters*, 4, p. 323 (1969).

[149] DESSAU, R. M., SCHLENKER, J. L. e HIGGINS, J. B., Zeolites, 10, 522, 1990.

[150] DZWIGAJ, S., BRIEND, M., SHIKHOLESLAMI, A., PELTRE, M. J. BARTHOMEUF, D., Zeolites, 10, 157,1990.

[151] BORADE, R. B. & CLEARFIELD, J.Mol. Catal., 88, 249, 1994.

[152] COATS, A.W. e REDFERN, J.P., *Analyst*, 88, p. 910 (1963).

[153] TOOP, D. T., IEEE Trans. *Elec. Insc.*, EI - 6,2 (1971).

[154] LIEDTKE, m.W.,j. *Cell. Plast.*, 14, p. 103 (1978).

[155] BLAINE, R.L., *Du Pont Thermal Analysis Application Brief* TA 84 (1980).

[156] FLYNN, J. H. e WALL, L.A., *Polymer Letters*, 4, p. 323 (1966).

[157] SHARP, J. H. e WENTWORTH, S. A., *Ana. Chem.*, 41, p. 2060 (1969).

[158] VYAZOVKIN, S. , GORIYACHKO, V., Thermochimica Acta 194, (1992) 221.

[159] VYAZOVKIN, S. LESNIKOVICH, A. I., Russuan Journal of Physical Chemistry, 62 (1988), 2949-2953.