



**Denise Cristina Bisca Rodrigues Santos
Afonso**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

**Pirólise Térmica e Catalítica de
Resíduos Plásticos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas
Duarte de Almeida Lemos, IST/UTL

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões.

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado Do Nascimento Matos.

Vogais: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de
Almeida Lemos;

Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2013

Denise Cristina Bisca Rodrigues Santos Afonso

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Pirólise Térmica e catalítica de
Resíduos Plásticos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas
Duarte de Almeida Lemos, IST/UTL

Co-Orientadores: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões.

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado Do Nascimento Matos.

Vogais: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de
Almeida Lemos;

Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca.

Setembro de 2013

Copyright ©Denise Cristina Bisca Rodrigues Santos Afonso, FCT/UNL, UNL

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

Agradecimentos

Como nada na vida é feito sem compreensão, esperança e um ombro amigo, quero agradecer:

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

Além disso, é de salientar todos os conhecimentos científicos que me transmitiram durante a realização da minha tese, tendo sido muito enriquecedor.

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

À minha família, principalmente à minha mãe, Anabela Rodrigues, pelo apoio incondicional que me deu, a motivação para continuar a lutar por aquilo que acredito, o carinho e amor que sempre me deu, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu namorado, Francisco Manuel Melo que sempre me apoiou e me encorajou sendo fundamental ao longo desta jornada.

A todos os meus amigos, por serem sempre um ombro amigo nos bons e maus momentos. Obrigada pela compreensão, amizade e por todos os momentos que me proporcionaram.

Aos meus colegas também pela compreensão, todo o apoio prestado e força que me deram ao longo de todo o meu percurso escolar.

A todos um MUITO OBRIGADA!

Resumo

Neste trabalho, foram analisadas a degradação térmica e catalítica do polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD, respectivamente) e do plástico filme (resíduos plásticos tendo como matéria-prima o polietileno) usando simultaneamente técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC), em atmosfera inerte.

Inicialmente foi estudada a degradação térmica do PEAD e PEBD utilizando várias velocidades de aquecimento.

De seguida foi feito o mesmo estudo mas agora para a degradação térmica e catalítica do plástico filme, estudando primeiramente a degradação térmica para várias velocidades de aquecimento e posteriormente a degradação catalítica utilizando o zeólito HZSM-5.

Uma vez que se verificou que o catalisador não teve grande efeito sobre a temperatura de degradação do plástico filme, ficando rapidamente desactivado, foi feito um estudo catalítico utilizando uma mistura de plástico filme e hidrocarboneto (- C50), à semelhança das condições em que o plástico filme poderia ser utilizado quando alimentado a uma carga real na refinaria. Conseguiu-se de facto, com a mistura, fornecer alguma protecção ao catalisador; este retinha parte da sua actividade, constatando-se que a desactivação era menor quanto maior fosse a razão hidrocarboneto em relação ao plástico filme.

O uso simultâneo dos sinais de TG e DSC permitiu o uso de um modelo cinético capaz de descrever as reacções de pirólise para todos os ensaios efectuados. Foi então possível estimar vários parâmetros cinéticos e termodinâmicos pelo ajuste deste modelo aos resultados experimentais.

Os produtos obtidos na reacção de despolimerização da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador foram analisados por cromatografia gasosa. O que nos permitiu observar que os gases resultantes da degradação neste ensaio são essencialmente produtos leves, ou seja, hidrocarbonetos compreendidos entre C_1 a C_8 .

PALAVRAS-CHAVE: Polietileno, Plástico Filme, Degradação térmica e Catalítica, Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Pirólise.

Abstract

High and low density polyethylene (HDPE and LDPE, respectively) and plastic film (polyethylene based plastic wastes) thermal and catalytic degradation were analysed through simultaneous thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) in inert atmosphere.

HDPE, LDPE and plastic film thermal degradation was studied varying the heating rate. Catalytic degradation of the plastic film was performed using HZSM-5 zeolites. The results show no effect from the catalyst over the degradation temperature.

A plastic film and (-C50) hydrocarbon mixture was analysed catalytically under the same conditions that the plastic film could withstand at a refinery. The results show that the mixture grants some protection to the catalyst, allowing it to retain part of its activity during the process. This findings suggest that larger hydrocarbon:plastic-film ratios promote higher protection to deactivation.

Kinetic modelling was performed, using the simultaneous signals retrieved from TG and DSC, to describe the pyrolysis reaction occurring in the testes carried out. Various kinetic and thermodynamic parameters were estimated by fitting this model to the experimental results. Gas chromatography was performed to the reaction involving the (-C50)/plastic-film mixture in the presence of catalyst. Results show that hydrocarbons within the range of C1 to C8 are predominant.

KEYWORDS: Polyethylene, Plastic film, Thermal and Catalytic Degradation, Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Pyrolysis.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Nomenclatura	xv
1. Motivação e Objectivos.....	1
2. Estudo bibliográfico	2
2.1. Polímeros.....	2
2.2. Classificação dos polímeros	2
2.2.1. Tipos de plásticos:.....	4
2.3. A importância dos plásticos nos dias de hoje.....	6
2.3.1. Consumo de plásticos	6
2.4. Plástico e o impacto ambiental dos seus resíduos	8
2.5. Despolimerização do polietileno	10
2.5.1. Pirolise do polietileno.....	10
2.5.2. Mecanismo reaccional.....	11
2.5.3. Cracking catalítico:	13
2.5.4. Estudos cinéticos	15
2.5.5. Análise Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)16	
2.6. Catálise	17
2.6.1. Catalisadores	17
2.6.2. Propriedades dos catalisadores	18
2.6.3. Desactivação do catalisador	19
2.7. Zeólitos.....	20
2.7.1. Estrutura dos zeólitos	20
2.7.2. Acidez dos zeólitos.....	22
2.7.3. Selectividade de forma	23
2.7.4. Zeólito ZSM-5.....	23
3. Técnicas experimentais	25
3.1. Materiais utilizados:	25
3.1.1. Materiais poliméricos:.....	25
3.1.2. Hidrocarbonetos	25
3.2. Catalisadores	26
3.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC) .	26
3.3.1. Preparação da amostra.....	26
3.3.2. Perfil de Temperaturas	26

3.3.3. Equipamento.....	27
3.4. Análise dos produtos por Cromatografia Gasosa.....	28
3.4.1. Recolha do Gás	28
3.4.2. Perfil de temperaturas.....	30
3.4.3. Equipamento	30
4. Resultados experimentais.....	31
4.1. Amostras de PEAD- Degradação térmica.....	31
4.1.1. Diferentes velocidades de aquecimento	31
4.1.1.1. Análise DSC/TGA.....	31
4.1.1.2. Modelo cinético [17,18,25].....	33
4.2. Amostras de PEBD-Degradação térmica	38
4.2.1. Diferentes velocidades de aquecimento	38
4.2.1.1. Análise DSC/TG	38
4.2.1.2. Modelo cinético.....	40
4.3. Amostras de PP-Degradação térmica.....	42
4.3.1. Análise DSC/TGA.....	42
4.3.2. Modelo cinético:.....	44
4.4. Amostras de Plástico filme- Degradação térmica	45
4.4.1. Diferentes velocidades de aquecimento	45
4.4.1.1- Análise DSC/TGA	45
4.4.1.2. Modelo cinético.....	54
4.5. Amostras de plástico filme com catalisador.....	56
4.5.1. Analise DSC/TG	56
4.5.2. Testes a actividade do catalisador	58
4.5.2.1. Plástico Filme e PEAD.....	58
4.6. Plástico Filme e Hidrocarbonetos (C30, C40, C50).....	62
4.6.1. Plástico Filme e Triacontano (C30).....	62
4.6.2. Plástico Filme e Tetracontano (C40).....	65
4.6.3. Plástico Filme e Pentacontano (C50)	68
4.7. Misturas de hidrocarbonetos com plástico filme em proporções variadas:.....	71
4.7.1. Plástico Filme e Triacontano (C30).....	71
4.7.2. Plástico Filme e Pentacontano(C50)	73
4.8. Degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50:	77
4.9. Mistura plástico filme com C50 (proporção 1:12)	78
4.9.1. Efeito da ordem de adição dos componentes da mistura.....	80
4.9.2. Modelo	83

4.9.3. Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa.....	84
5. Conclusões	85
6. Perspectivas futuras.....	87
7. Bibliografia	88
Anexos.....	94
A1. Dados experimentais por TGA/DSC para a degradação térmica e catalítica dos polímeros estudados:.....	94
A2. Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para a degradação dos Hidrocarbonetos (C30,C40 e C50) e para as misturas de plástico filme e Hidrocarboneto na presença de catalisador.	95
B1. Cromatogramas obtidos por na análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa.	96
B2. Identificação dos compostos obtidos por cromatografia gasosa.....	98

Índice de figuras

Figura 2.1-Possíveis estruturas moleculares dos termoplásticos. [6]	3
Figura 2.2-Procura de plásticos na Europa em 2011.[11]	4
Figura 2.3-Produção de plásticos no mundo desde 1950 até 2011. [11].....	6
Figura 2.4-Produção de resíduos plásticos no mundo. [11]	7
Figura 2.5- Procura de plásticos na Europa por país. [11]	8
Figura 2.6- Total de resíduos plásticos recuperados e reciclados de 2006 a 2011. [11]	9
Figura 2.7- Despolimerização aleatória do polietileno. [28].....	11
Figura 2.8- Mecanismo reaccional do polímero. [23]	12
Figura 2.9- Ciclo catalítico. [19]	18
Figura 2.10- A-Esquema da unidade básica do zeólito, B- Unidades Básicas na estrutura do zeólito.[71]	21
Figura 2.11-Formatação dos centros ácidos de Bronsted nos zeólitos. [19]	22
Figura 2.12- Centros ácidos de Bronsted e Lewis. [19]	22
Figura 2.13- Estrutura do Zeólito ZSM-5. [60].....	24
Figura 3.1- Instalação TGA/DSC; a) Forno; b) Balança; c) Medidor do fluxo de gás; d) Computador; e)Linha de gás (N ₂).	27
Figura 3.2- Cadinhos de quartzo.	28
Figura 3.3-“Braços” da termobalança.	28
Figura 3.4- Montagem do sistema de recolha de produtos gasosos.	29
Figura 3.5- Recolha da amostra para injeção no cromatógrafo.	29
Figura 3.6- Programação de temperaturas para a análise cromatográfica.	30
Figura 3.7- Cromatógrafo.....	30
Figura 4.1- Curvas de fluxo de calor para o PEAD a várias velocidades.	31
Figura 4.2-Curva de perda de massa para o PEAD a várias velocidades de aquecimento.....	32
Figura 4.3-Representação da curva de fluxo de calor e da curva de perda de massa para PEAD a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	33
Figura 4.4- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	36

Figura 4.5- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.	36
Figura 4.6- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.	37
Figura 4.7- Curvas de Fluxo de calor para o PEBD a várias velocidades de aquecimento.....	38
Figura 4.8- Curva de perda de massa para o PEBD a várias velocidades de aquecimento.	39
Figura 4.9- Comparação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	40
Figura 4.10- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para o PEBD.	40
Figura 4.11- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min para o PEBD.	41
Figura 4.12- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 50°C/min para o PEBD.	41
Figura 4.13- Curva de Fluxo de calor corrigido para o PP para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	43
Figura 4.14- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o PP a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.....	43
Figura 4.15- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	44
Figura 4.16- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 10°C/min.	45
Figura 4.17-Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	47
Figura 4.18- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.	47
Figura 4.19- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 20°C/min.	48
Figura 4.20- Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.....	49
Figura 4.21- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 20°C/ min.	50
Figura 4.22- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 50°C/min.	50
Figura 4.23-Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.....	52
Figura 4.24- Curvas de Fluxo de calor para o plástico filme a várias velocidades.	52
Figura 4.25- Curva de perda de massa para as várias velocidades de aquecimento para o plástico filme.	53
Figura 4.26- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	54
Figura 4.27- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.	54
Figura 4.28- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.	55
Figura 4.29- Curvas de Fluxo de calor para o plástico filme com catalisador à velocidade de 10°C/min.....	56
Figura 4.30- Curva de perda de massa para o plástico filme com catalisador a velocidade de aquecimento de 10°C/min.	57
Figura 4.31- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme com Catalisador (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.	57

Figura 4.32- Comparação do plástico filme com e sem catalisador a velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	58
Figura 4.33- Comparação dos ensaios com plástico filme com e sem catalisador com o ensaio com catalisador reutilizado a velocidade de aquecimento de 10°C/min.	59
Figura 4.34- Comparação da curva de fluxo de calor do PEAD sem catalisador e com catalisador reutilizado a uma velocidade de 10°C/min.....	60
Figura 4.35- Curvas de fluxo de calor par as várias reutilizações do catalisador com PEAD puro a uma velocidade de 10°C/min.	61
Figura 4.36- Curvas de fluxo de calor para o C30 com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	62
Figura 4.37- Curva de Fluxo de calor e massa para o plástico filme com C30 na presença de catalisado, a 10°C/min.....	63
Figura 4.38- Comparação das curvas de fluxo de calor dos 2 ensaios de C30 com e sem catalisador com o ensaio do plástico filme com C30 na presença de catalisador a 10°C/min.....	64
Figura 4.39- Comparação das curvas de fluxo de calor dos ensaios do plástico filme com e sem catalisador com o ensaio do plástico filme com C30 na presença de catalisador, a 10°C/min....	64
Figura 4.40- Curvas de fluxo de calor para o C40 com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	65
Figura 4.41- Curva de fluxo de calor e massa para o plástico filme com C40 na presença de catalisador, a 10°C/min.	66
Figura 4.42- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do C40, com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C40 na presença de catalisador a 10°C/min.....	66
Figura 4.43- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do Plástico filme com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C40, na presença de catalisador a 10°C/min.	67
Figura 4.44- Curvas de fluxo de calor, correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	68
Figura 4.45- Curva de Fluxo de calor e massa corresponde à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 a 10°C/min.	69
Figura 4.46- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador, e da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.....	69
Figura 4.47- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.....	70
Figura 4.48- Curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C30 para duas proporções diferentes de plástico filme e triacontano na presença de catalisador, à velocidade de 10°C/min.....	71
Figura 4.49- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C30mem diferentes proporções na presença de catalisador à velocidade de 10°C/min.....	72
Figura 4.50- Curvas de fluxo de calor corresponde à degradação de C30, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C30 (proporção 2:1) na presença de catalisador a 10°C/min.	73
Figura 4.51- Curvas de fluxo de calor corresponde à degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C30 (proporção 2:1) na presença de catalisador a 10°C/min.....	73

Figura 4.52- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica da mistura de plástico filme mais C50 com diversas proporções entre os dois componentes na presença de catalisador à velocidade de 10°C/min.	74
Figura 4.53- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 em diferentes proporções à velocidade de 10°C/min	75
Figura 4.54- Curvas de Fluxo de calor correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador, e do plástico filme e da mistura plástico filme com C50(proporção de 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.....	75
Figura 4.55- Curvas de fluxo de calor para a degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C50 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.....	76
Figura 4.56- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50, variando a proporção entre o plástico filme e o C50 na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	77
Figura 4.57- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50(numa proporção 1:12) na presença de catalisador a 10°C/min, em dois ensaios distintos nas mesmas condições.	78
Figura 4.58- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50(proporção 1:12) a 10°C/min em dois ensaios distintos nas mesmas condições.....	79
Figura 4.59- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação catalítico da mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) com catalisador fresco e reutilizado, a 10°C/min.....	79
Figura 4.60- Curvas de fluxo de calor para os ensaios de degradação térmica de uma mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) em que os componentes forma adicionados pelas duas ordens possíveis a 10°C/min.	80
Figura 4.61- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50 (proporção :12) para duas ordens de adição diferentes na presença de catalisador, a 10°C/min.	81
Figura 4.62- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50, com catalisador fresco e reutilizando o catalisador ao longo de vários ensaios, a 10°C/min.....	81
Figura 4.63- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50 com catalisador reutilizado por duas vezes e de uma mistura de plástico filme com C50 sem catalisador, a 10°C/min.	82
Figura 4.64- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido da mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) na presença de catalisador, para uma velocidade de aquecimento.	83
Figura 4.65- Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para a mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.	84

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Especificações dos compostos n-tricontano, n-tetracontano e n-pentacontano.	26
Tabela 4.1-Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o PEAD a diferentes velocidades de aquecimento.....	32
Tabela 4.2- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEAD para as três velocidades de aquecimento.	37

Tabela 4.3- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o PEBD a diferentes velocidades de aquecimento.....	39
Tabela 4.4- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEBD para as três velocidades de aquecimento.....	41
Tabela 4.5- Comparação entre os parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o PEAD e PEBD a 10°C/min.....	42
Tabela 4.6- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o PP, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.....	44
Tabela 4.7- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 10°C/min para o plástico filme.....	46
Tabela 4.8- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	46
Tabela 4.9- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 20°C/min para o plástico filme.....	48
Tabela 4.10- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.....	49
Tabela 4.11- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 50°C/min para o plástico filme.....	51
Tabela 4.12- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.....	51
Tabela 4.13- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para as diferentes velocidades de aquecimento para o Plástico Filme.....	53
Tabela 4.14- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do plástico filme para as três velocidades de aquecimento.....	55
Tabela 4.15- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o plástico filme, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.....	55
Tabela 4.16- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o Plástico Filme com catalisador a velocidade de 10°C/min.....	56
Tabela 4.17- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o Plástico Filme com e sem catalisador a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	58
Tabela 4.18- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o plástico filme com, sem catalisador e com catalisador reutilizado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	59
Tabela 4.19- Temperaturas de degradação para os picos de degradação do PEAD com catalisador reutilizado a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	61
Tabela 4.20- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C30 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	62
Tabela 4.21- Temperaturas de fusão e degradação para o plástico filme e C30, separadamente, com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C30 na presença de catalisador, a 10°C/min.....	64
Tabela 4.22- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C40 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	65
Tabela 4.23- Temperaturas de fusão e degradação para o Plástico filme e C40 com e sem catalisador e para o plástico filme mais C40 mais catalisador a 10°C/min.....	67
Tabela 4.24- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C50 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	68
Tabela 4.25- Temperaturas de fusão e degradação para o Plástico filme e C50 separadamente, com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.....	70

Tabela 4.26- Temperaturas de fusão e de degradação catalítica para as misturas de plástico filme e C30 com diferentes proporções entre o plástico filme e o hidrocarboneto na presença de catalisador, a uma velocidade de 10°C/min.....	72
Tabela 4.27- Temperaturas de fusão e degradação correspondentes à degradação catalítica do Plástico filme e para o C30 com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C30 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.	73
Tabela 4.28- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação catalítica das misturas de plástico filme e C50 com diferentes proporções entre os dois componentes na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	74
Tabela 4.29- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação do plástico filme e do C50 com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.....	76
Tabela 4.30- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50, variando a proporção entre o plástico filme e o C50 na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.....	77
Tabela 4.31- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para a mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) na presença de catalisador, para o plástico filme, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.....	83

Nomenclatura

Al-Átomo de Alumínio

Cat- Catalisador

C30-Triacontano

C40-Tetracontano

C50- Pentacontano

C_p -Capacidade Térmica/calorífica

DSC- Differential Scanning Calorimetry

E_a - Energia de activação

FID- Flame Ionization Detector

GC- Gas Chromatography

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

$K(T)$ - Constante Cinética Dependente da Temperatura

K_{ref} - Contante cinética na Temperatura de Referência

M_n - Massa Molecular Média em Número

M_w - Massa Molecular Média em Peso

m- Massa

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

n- Número de Átomos de Carbono de uma Molécula

N_2 - Azoto

NAFTA- North American Free Trade Agreement

PE-Polietileno

PEAD- Polietileno de alta densidade

PEBD –Polietileno de baixa densidade

PELBD- Polietileno Linear de Baixa Densidade

PET- Polietileno Tereftalato

PF- Plástico filme

PP- Polipropileno

PS- Poliestireno

PVC- Policloreto de Vinilo

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

rep- Repetição

reu- Reutilizado

Si- Átomos de Silício

t-Tempo

T- Temperatura

T_{ref} - Temperatura de Referência

TGA- Thermogravimetric Analysis

ZSM-5- Zeolite Socony Mobil-5

α - Número Médio de Ligações C-C por quebra Evaporadas para a Fase Aquosa, por Unidade de Material, num Dado Momento

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

ΔH_{vap} - Entalpia de Vaporização

1. Motivação e Objectivos

Ao longo dos anos a utilização de polímeros tem vindo a crescer consideravelmente, devido à grande variedade de utilizações que estes têm na nossa vida quotidiana. O que leva a uma maior acumulação de resíduos uma vez que depois de cumprirem as suas funções estes polímeros, agora resíduos têm graves problemas de eliminação. Estes problemas têm causado muita preocupação ao longo dos anos, uma vez que estes resíduos são normalmente depositados em aterro ou incinerados, o que provoca grandes problemas ambientais.

Apesar de grandes esforços para a resolução deste problema, e de algumas melhorias já terem sido feitas na área da reciclagem de resíduos plásticos, estas ainda não são suficientes e a maior parte dos resíduos plástico ainda é depositado em aterro.

Um outra preocupação da sociedade actual e que está directamente ligada aos plásticos (uma vez que estes derivam do petróleo) é a escassez de combustíveis, o que torna essencial preservar os recursos petrolíferos que são limitados e tão valiosos. Deste modo, o desenvolvimento de métodos de reciclagem eficazes é necessário.

A pirólise de poliolefinas já vem sendo estudada há muitos anos, nomeadamente a do polietileno, como uma interessante alternativa para a indústria petroquímica. Os estudos têm mostrado um método muito eficaz de reciclagem, contudo este método tem sido estudado com polietileno puro, e os resíduos plásticos contém não só polietileno como outras substâncias e impurezas que podem vir a influenciar a reciclagem desses resíduos.

Desta forma, este trabalho tem como principal objectivo o estudo da pirólise de um tipo de resíduos plásticos, o plástico filme (resíduo plástico, que tem como matéria-prima o polietileno) como complemento para a produção de combustíveis e para um melhor reaproveitamento dos resíduos plásticos.

Por outro lado, será analisada a influência no processo de um catalisador, o zeólito HZSM-5. Tal como a influência de hidrocarbonetos, mas especificamente o triacontano (n-C30), o tetracontano (n-C40) e o pentacontano (n-C50), numa mistura com o plástico filme.

Como nos estudos da pirólise de polietileno, também na pirólise de plástico filme, uma vez que este é constituído maioritariamente por polietileno, a degradação térmica e catalítica pode ser utilizada como um meio viável para a produção de hidrocarbonetos, que poderão ser posteriormente utilizados como combustíveis, este aspecto também constitui um objectivo neste trabalho.

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

2. Estudo bibliográfico

2.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por um grande número de fragmentos mais pequenos, designados por meros. As macromoléculas podem ser lineares ou ramificadas, já as moléculas mais pequenas constituintes das macromoléculas são chamadas de monómeros e, através das reacções de polimerização, ficam unidos entre si por ligações covalentes.

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular, resultante de reacções de polimerização.

A polimerização é a reacção em que os monómeros se combinam quimicamente para formar as macromoléculas com cadeias mais ou menos ramificadas com a mesma composição centesimal. [1,2]

Os polímeros podem ser representados da seguinte forma:



Onde, RU é a unidade repetitiva, ou seja o monómero e n é o número de monómeros presentes no polímero [3].

O principio geral para nomear os polímeros é utilizar o prefixo poli-, seguido da unidade estrutural repetitiva entre parêntesis, estas normas estão publicadas pela IUPAC – Internacional union of Pure and Applied Chemistry [4].

2.2. Classificação dos polímeros

Existem muitos métodos para classificar polímeros, devido a grande variedade de estruturas que os polímeros apresentam, esta classificação é importante do ponto de vista da reciclagem do polímero, uma vez que o método mais apropriado para a degradação do polímero, esta inteiramente relacionado com as propriedades do polímero.[1]

A primeira classificação é baseada na sua origem ou seja naturais, semi-sintéticos e sintéticos.

Os polímeros naturais são os que podemos encontrar na natureza, como por exemplo algodão ou celulose extraída da madeira.

Os polímeros semi-sintéticos são obtidos por reacções químicas a partir de polímeros naturais, como por exemplo caseína, etanoato de celulose, nitrato de celulose.

Os polímeros sintéticos são produzidos pela acção do homem, através de processos de transformação, como reacções químicas. Os polímeros sintéticos podem ser divididos em elastómeros, termoplástico e termoendurecíveis. [5]

Os elastómeros, podem ter origem natural ou sintética, estes sujeitos a uma tensão, mesmo que pequena, deformam-se significativamente, ou seja, possuem um elevado grau de elasticidade. A deformação apresentada é bastante reversível, voltando o material a forma original quando removida a tensão. Os elastómeros possuem uma estrutura macromolecular composta por cadeias longas, enroladas e torcidas entre si, o que lhe confere uma grande flexibilidade. A coesão molecular é garantida por reticulações, cujo número condiciona a rigidez do material. [6] A maior classe de elastómeros são as borrachas.[5]

As outras duas classificações, termoplásticos ou termoendurecíveis são aplicadas consoante a capacidade que o polímero tem de se fundir e solidificar repetidamente, com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais.

Os termoplásticos são os polímeros que suportam melhor essas mudanças de estado cíclicas (fusão seguida de solidificação), sem alterar significativamente as suas propriedades. Estes são constituídas por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas [6].

Os termoplásticos podem ainda dividir-se em cristalinos e amorfos. Os termoplásticos cristalinos apresentam uma estrutura molecular mais organizada, pelo contrário os termoplásticos amorfos não contém qualquer organização estrutural, ou seja as cadeias são dispostas aleatoriamente.

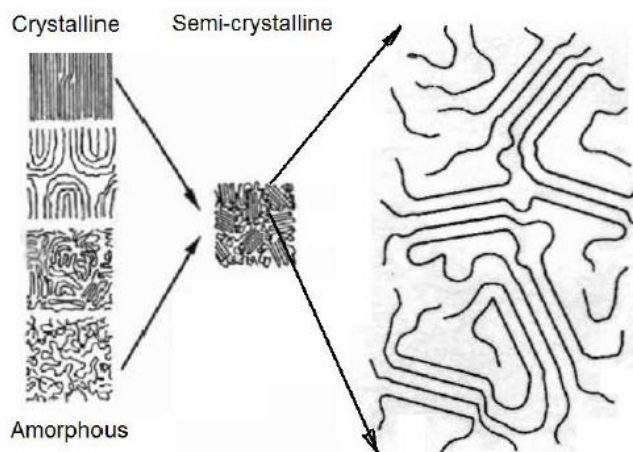


Figura 2.1-Possíveis estruturas moleculares dos termoplásticos. [6]

Os termoplásticos são os polímeros com maior consumo uma vez que apresentam uma enorme variedade de produtos e aplicações, sendo que os mais utilizados são polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC) e polietileno tereftalato (PET). [7]

Os termoendurecíveis só conseguem aguentar um ciclo térmico, assumindo logo a sua forma definitiva e não podendo voltar a ser sujeito a mais ciclos sem haver deterioração das suas propriedades. Estes polímeros são formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a

coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes (reticulações).[6] Os termoendurecíveis mais conhecidos são os poliuretanos (PU), resinas epóxi e fenólicos [7].

2.2.1. Tipos de plásticos:

O termo plástico é muitas vezes considerado equivalente ao termo polímero. No entanto, plástico são materiais poliméricos, mas nem todos os matérias poliméricos são plásticos.

Um plástico é um material moldável e a generalidade dos plásticos contêm, para além da matriz macromolecular (o polímero), impurezas podendo estas serem ocasionais ou provenientes do processo de polimerização e também aditivos. [8]

Existem diferentes tipos de plásticos, com uma variedade de qualidades, que ajuda na aplicação das propriedades específicas de cada um.

Os “seis grandes” tipos de plásticos que se destacam em termos de quota de mercado são o polietileno (PE) (incluindo polietileno de baixa e alta densidade e polietileno linear de baixa densidade), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC), poliestireno (PS) e expandido (PS-E), polietileno tereftalato (PET) e poliuretano (PUR).

Juntos, estes seis plásticos representam 80% da procura de plásticos na europa. Os três principais tipos de resina por quota de mercado são: O polietileno (29%), polipropileno (19%) e policloreto de vinilo (11%). O crescimento de outros tipos de plásticos foi notório 2011, os plásticos de engenharia apresentaram uma maior taxa de crescimento, por exemplo, os poliamidas aumentaram 8%, enquanto que a procura para os “Seis grandes” aumentou entre 1% e 5,6 %, contudo o polietileno continua a ser o plástico mais procurado. [11,12]

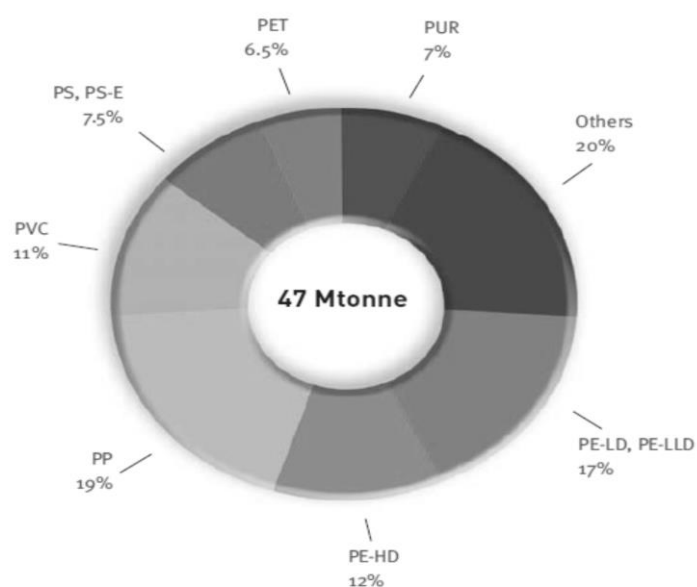


Figura 2.2-Procura de plásticos na Europa em 2011.[11]

Dependendo das condições do sistema catalítico utilizado na polimerização existem vários tipos de polietilenos. Os três principais tipos são polietileno de alta densidade, baixa densidade e linear de baixa densidade.

As propriedades do polietileno variam de acordo com a ramificação, a qual depende da estrutura do monómero e do processo de polimerização. A presença das ramificações é responsável pelas diferenças físicas encontradas nos diversos tipos de polietileno, como por exemplo: densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade.[5,13]

Polietileno de alta densidade:

O polietileno de alta densidade possui essencialmente cadeias lineares e conseqüentemente maior densidade quando comparado aos outros polietilenos, que fazem com que o empacotamento, alinhamento e orientação das cadeias seja mais eficiente, aumentando a sua cristalinidade. Assim a sua temperatura de fusão será mais alta do que a dos restantes PE, cerca de 132°C. Sendo assim, o mais cristalino dos polietilenos. [13] Este polímero é produzido a temperaturas e pressões relativamente baixas, 60 a 200°C e 1 a 100 atm, apresenta normalmente uma massa molecular elevada e densidade entre 0,95 a 0,97 g/cm³. [14]

As principais aplicações de PEAD são a fabricação de filmes para alimentos e recipientes domésticos, caixas, brinquedos, tanques de gás, tubos, etc.[16]

Polietileno de baixa densidade:

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está entre 110 a 115 °C e uma densidade de 0,9 e 0,94 g/cm³. [16] Este tipo de polietileno apresenta uma rigidez mais reduzida do que o polietileno de alta densidade; sob a forma de filme de pequena espessura, o PEBD tem elevada transparência. Devido às suas propriedades eléctricas, como isolador, este é utilizado no revestimento e isolamento de cabos eléctricos. [14,18]

Polietileno linear de baixa densidade:

O polietileno linear de baixa densidade é um copolímero (formado pela polimerização simultânea de dois ou mais monómeros) de etileno com uma α -olefina (1-octeno,-hexeno,-buteno ou propeno), que apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas.

Em relação as propriedades o PELBD, este apresenta propriedades intermédias entre o PEAD e PEBD. [13]

As aplicações deste polímero são semelhantes as do PEBD.[16]

O polipropileno, também designado por polipropeno, cuja fórmula é $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ também é um dos polímeros mais procurados pelas suas propriedades e muitas aplicações.

Este consiste, num material sintético derivado do propeno ou propileno e reciclável. O polipropileno é um tipo de plástico que pode ser moldado usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico.[14] Este polímero possui propriedades muito semelhantes ao polietileno, mas é mais estável do que este ao calor, ou seja, o seu ponto de amolecimento é mais elevado.[18]

2.3. A importância dos plásticos nos dias de hoje

Gradualmente os plásticos foram substituindo outros materiais no nosso dia a dia como vidro, cerâmica, aço, entre outros. Esta mudança deveu-se as grandes qualidades que os plásticos apresentam, como a leveza, resistência, e ao facto de serem materiais práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos.

Hoje em dia os plásticos fazem parte do nosso quotidiano de inúmeras maneiras, tornando-se indispensáveis para a sociedade actual.[21,22]

2.3.1. Consumo de plásticos

Dada a sua versatilidade e custo relativamente baixo, o consumo de materiais plásticos e, conseqüentemente, a quantidade de resíduos de plástico tem vindo a crescer ano após ano e com tendência para continuar a crescer nos próximos anos.

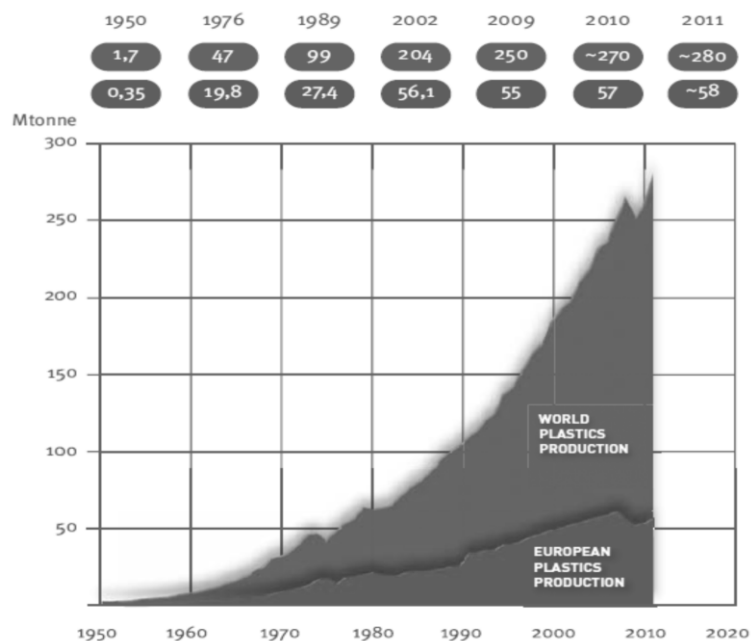


Figura 2.3-Produção de plásticos no mundo desde 1950 até 2011. [11]

Segundo a APME (Association of plastics Manufacturers in Europe) desde 1950 até 2011 a produção de plástico aumentou de 1,7 para aproximadamente 280 mil toneladas de plástico em todo o mundo e de 0,35 para aproximadamente 50 mil toneladas de plástico na Europa. O que mostra o brutal crescimento do consumo de plásticos e consequentemente o aumento de resíduos plásticos em todo mundo.

A Europa é um dos continentes com maior produção de plásticos cerca de 21%, conseguindo a China superar a Europa em 2% tendo uma percentagem de 23% de produção de plásticos, em terceiro aparece NAFTA com 20%.

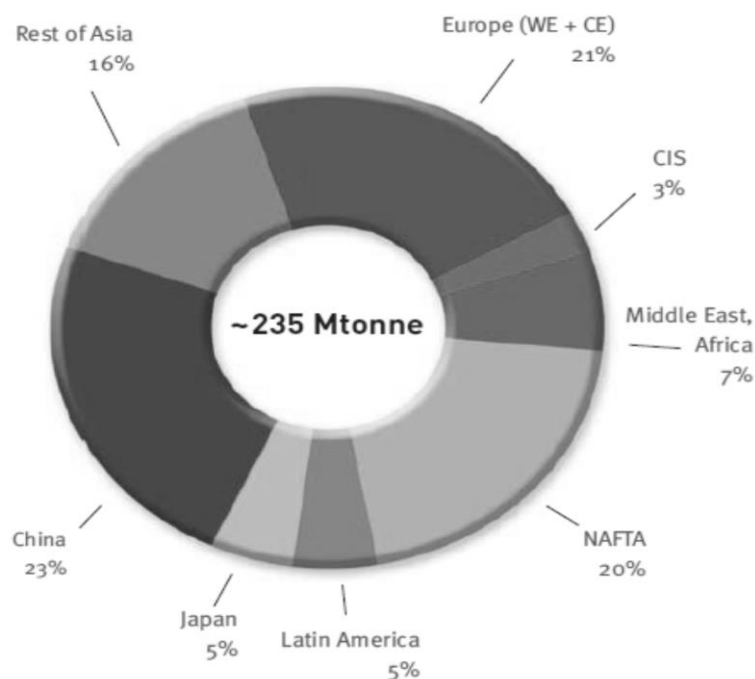


Figura 2.4-Produção de resíduos plásticos no mundo. [11]

Como podemos ver a Europa é um grande produtor de plásticos aumentando em 2011 cerca de 0,3% o que significa mais 89 bilhões de euros em volume de negócio. O sector da produção manteve-se relativamente estável ao longo dos anos, e não foi significativamente afectado pela crise económica global em 2010 e 2011, tendo vindo a recuperar de forma consistente. A produção de plásticos aumentou em 10 milhões de toneladas (3,7%) de 2010 para 2011, dando continuidade ao padrão de crescimento que a indústria tem desfrutado desde 1950 de cerca de 9% ao ano. Contudo a concorrência na indústria tem vindo a crescer e o mercado dos plásticos que já foi anteriormente dominado pela Europa, hoje em dia está cada vez mais a deslocar-se para a Ásia que já tem praticamente 50% da produção mundial. [11]

Contudo, a procura de plásticos na Europa continua a ser imensa, e de 2010 para 2011 aumentou 1,1 %. O país com maior procura de plásticos é a Alemanha com cerca de 12 mil toneladas, seguindo-se a Itália com 7 mil toneladas e a França com 4,5 mil toneladas.

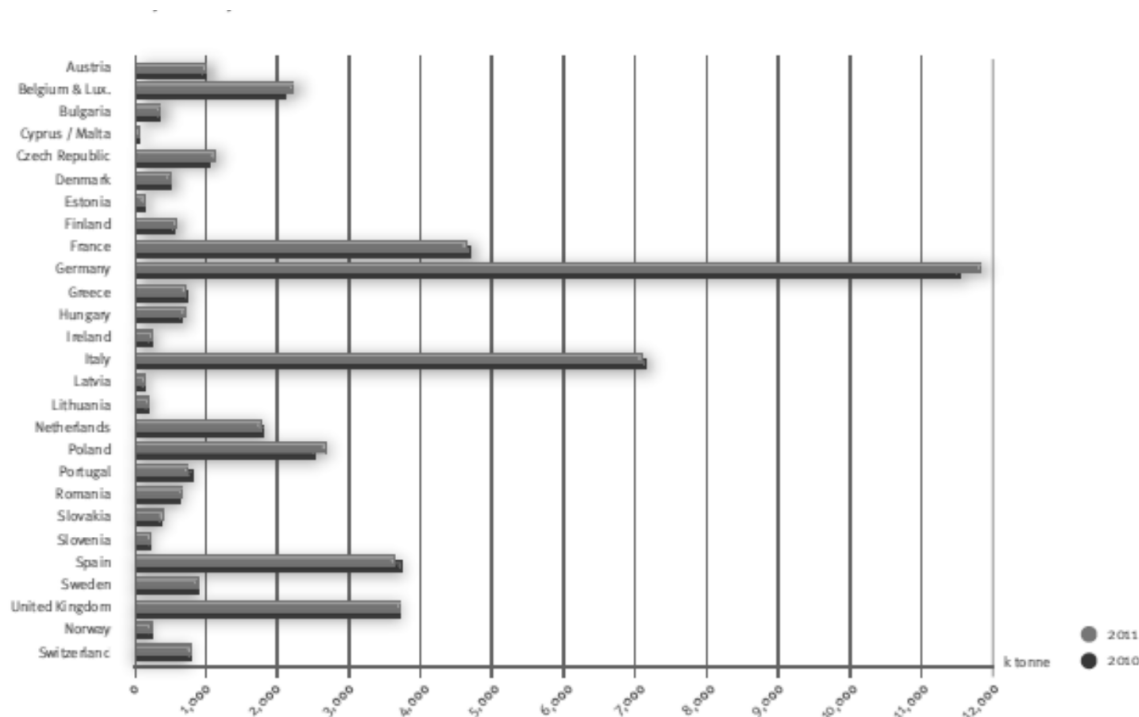


Figura 2.5- Procura de plásticos na Europa por país. [11]

2.4. Plástico e o impacto ambiental dos seus resíduos

Os resíduos plásticos tem sido ao longo dos anos um dos principais problemas para a humanidade. Uma vez que depois de utilizados os plásticos transformam-se em resíduos causando graves problemas ambientais. A maioria destes resíduos são depositados em aterro o que leva a um grande problema devido à sua inércia química e baixa biodegradabilidade, levando estes resíduos a permanecer muito tempo no aterro, ocupado assim muito espaço na paisagem.

Ao longo dos anos este tem sido um problema muito discutido pela comunidade científica, bem como por ambientalistas. Alternativamente, existem métodos de incineração directa, nos quais os resíduos plásticos são transformados em energia mas esta também não é a opção mais adequada, uma vez que este processo produz substâncias tóxicas que são prejudiciais ao ambiente.

A reciclagem e reutilização do plástico é sem dúvida a melhor opção mas apesar da melhoria significativa que tem vindo a ser feita nesta área, o plástico reaproveitado ainda é uma quantidade muito pequena do plástico total produzido. [12,23,24]

As várias tentativas da comunidade científica e dos ambientalistas têm levado a uma generalizada conscientização do público, o que tem feito a diminuir a quantidade de plástico que acaba em aterro, apesar do constante aumento de resíduos plásticos (2,4% em 2011). A produção total na Europa em 2011 chegou a 58 milhões de toneladas, 25 milhões desses plásticos foram recolhidas o que revela um aumento de 2,4% em relação a 2010. Da quantidade de plástico total recolhido 10,3 milhões de toneladas foram eliminados e 14,9 milhões foram recuperados.

A reciclagem de resíduos plásticos aumentou 5,7%, graças à forte actividade do cidadão, às mudanças legais no sistema de recolha de embalagens e à conscientização das empresas para a reciclagem e preservação do ambiente.

A quantidade de plástico recolhida para transformação em energia também aumentou 4,2%, isto deve-se a uma maior utilização dos resíduos plásticos como combustível complementar em centrais eléctricas e fornos de cimento. [11]

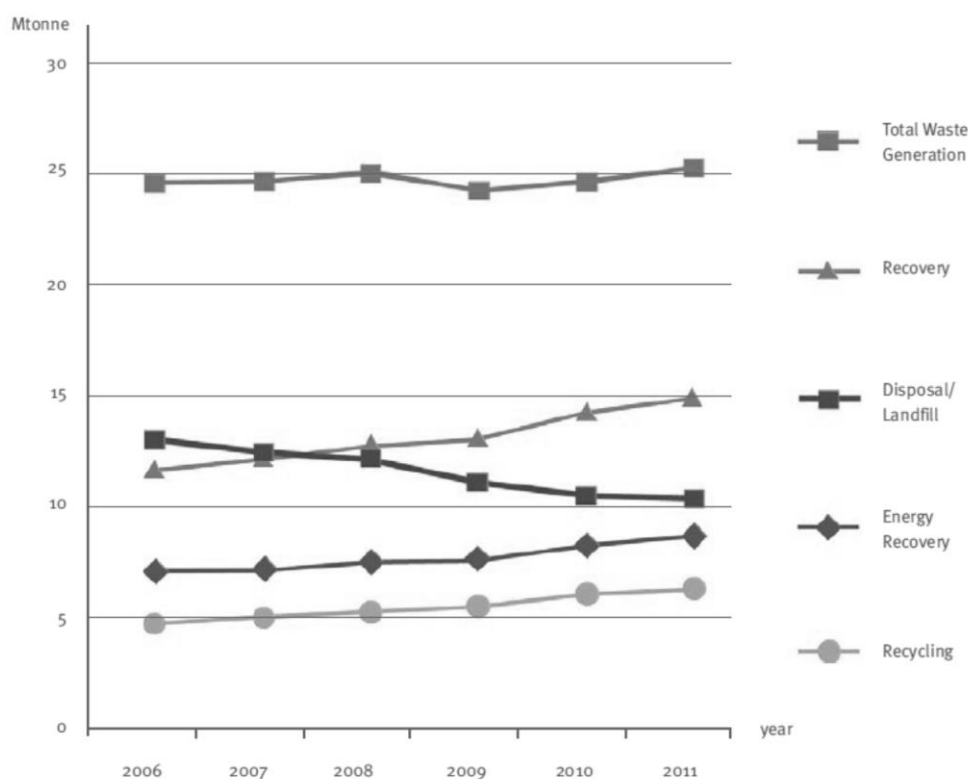


Figura 2.6- Total de resíduos plásticos recuperados e reciclados de 2006 a 2011. [11]

Pela figura acima podemos ver a evolução do panorama da reciclagem e as taxas de recuperação entre 2006 a 2011. Estes aumentaram mais entre 2010 e 2011 do que a variação em média entre 2006 e 2011. No entanto a quantidade enviada para aterro apenas diminuiu ligeiramente, devido ao constante crescimento da produção de resíduos.

2.5. Despolimerização do polietileno

2.5.1. Pirolise do polietileno

Pirólise é a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência de oxigénio, a temperaturas que variam entre 400 a 600 °C num atmosfera inerte.[23]

Como mencionado anteriormente, um dos materiais plásticos presentes em quantidades significativas nos resíduos sólidos urbanos é o polietileno, que tem vindo a ser estudado à muito pela literatura.

Durante a pirólise, os plásticos são aquecidos a uma temperaturas elevada em que as suas estruturas macromoleculares são quebradas, o que gera as moléculas mais pequenas produzindo uma ampla gama de hidrocarbonetos que podem ser utilizados tanto como combustíveis como químicos de base.

Esta é uma das alternativas estudadas para a redução dos resíduos plásticos em aterro, utilizando assim estes de uma maneira útil de modo a resolver dois problemas a eliminação de resíduos plásticos e também uma melhor utilização dos recursos valiosos de petróleo (recursos não renováveis), protegendo assim mais o ambiente.

No entanto apesar de muitos estudos, a degradação térmica dos resíduos plásticos requer altas temperaturas e a qualidade dos produtos obtidos ainda é reduzida, o que leva a que este processo seja pouco viável. Este método é melhorado com a presença de catalisadores, nomeadamente, zeólitos.

Os zeólitos tem uma grande influência na degradação térmica do polietileno devido as suas características de forte acidez e capacidade de quebrar hidrocarbonetos, reduzem a temperatura do processo, obtendo-se também produtos de melhor qualidade.

Ao longo dos anos tem sido testados vários catalisadores como zeólitos HZSM-5, USY,H-BETA,FCC entre outros.[17,23,25,27]

As reacções que tem lugar durante a pirólise são muito complexas e compreendem uma combinação de mecanismos químicos e físicos. [18]

O principal objectivo da pirólise é a obtenção de produtos líquidos que poderão ser usados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria.[20]

2.5.2. Mecanismo reaccional

A molécula de polietileno é formada por um grande número de monómeros, que são unidos por uma energia específica (ligações covalentes), dando origem a uma cadeia longa.

Deste modo, quando se fornece calor à molécula esta dá origem a diferentes energias de dissociação, desintegrando assim a cadeia longa do polietileno em cadeias mais pequenas.

As cadeias de polietileno são divididas por cisão de ligações, obtendo-se alcanos e alcenos de tamanhos inferiores, como podemos ver pela figura seguinte. [28]

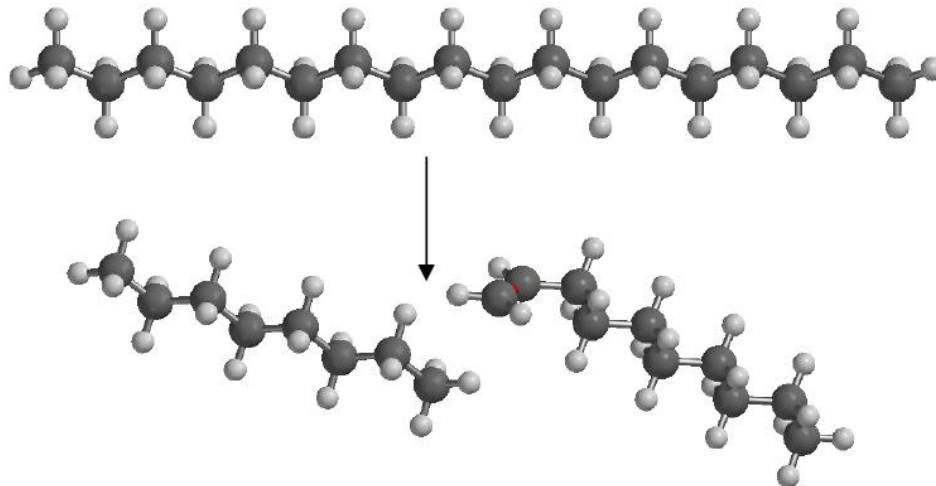
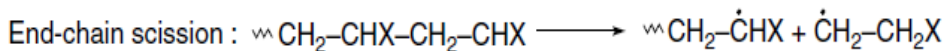
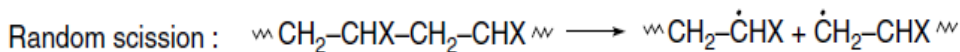


Figura 2.7- Despolimerização aleatória do polietileno. [28]

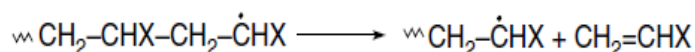
A decomposição do plástico pode ser considerado como a despolimerização do polímero em produtos de baixo peso molecular.

O mecanismo geral da reacção para a degradação térmica é descrito com os seguintes passos:

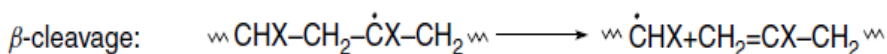
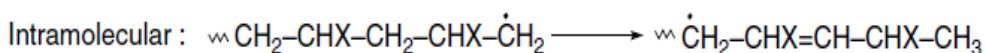
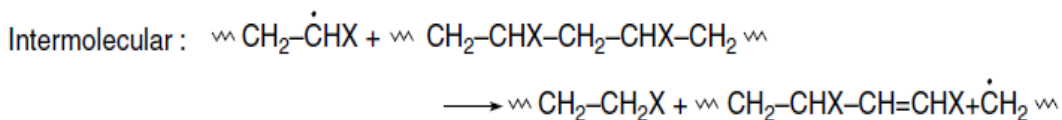
Initiation



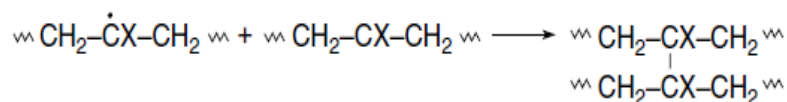
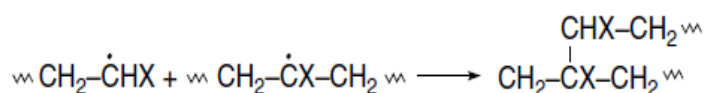
Depropagation



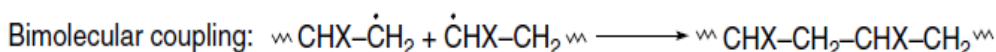
Hydrogen chain transfer



Formation of branches



Termination



Disproportionation

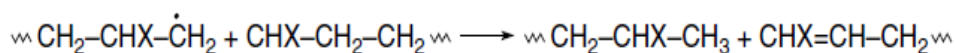


Figura 2.8- Mecanismo reaccional do polímero. [23]

A iniciação pode ocorrer em posições aleatórias ou na cadeia final, e trata-se da quebra da cadeia polimérica em radicais livres.

A propagação é a libertação de fragmentos de monómeros olefínicos que foram originados dos radicais primários, por quebra da ligação β , produzindo-se predominantemente etano.

A reacção de transferência de hidrogénio, pode ocorrer por processos intermoleculares (temperaturas baixas) ou intramoleculares (temperaturas altas). Esta leva à formação de espécies olefínicas e fragmentos poliméricos.

Além disso, podem ser formados também radicais secundários a partir de hidrogénio por meio da captação da reacção de transferência intermolecular entre um radical primário e um fragmento polimérico, ocorrendo assim a reacção de formação de um alcano.

A transferência intermolecular de hidrogénio provoca radicais secundários mais estáveis. A quebra destes radicais secundários contribui para a etapa de propagação do mecanismo de cadeia radicalar, visto que neste processo é produzido um novo radical primário. [23,28]

2.5.3. Cracking catalítico:

O cracking catalítico é um processo que visa a conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em produtos mais leves e, portanto, mais valorizáveis, dado constituírem bases para a produção de combustíveis.

A pirólise na presença de catalisador requer menos energia do que o processo não catalítico, tendo assim o catalisador um papel muito importante neste processo.

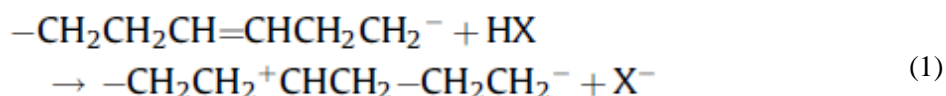
O catalisador reduz a temperatura do processo, o que leva a diminuição da energia consumida no processo, ao mesmo tempo que melhora a qualidade da produção e o rendimento (gás e hidrocarbonetos líquidos para uso como combustíveis). [8,35,29]

A degradação térmica ocorre por um mecanismo de radicais livres, enquanto que a degradação catalítica com catalisadores ácidos ocorre essencialmente através de carbocatiões, que consistem em iões de hidrocarbonetos contendo uma única carga positiva, funcionando como intermediários reaccionais que são produzidos na presença de catalisadores possuindo acidez Bronsted (centros dadores de protões) ou de Lewis (centros aceitadores de electrões)[29,30].

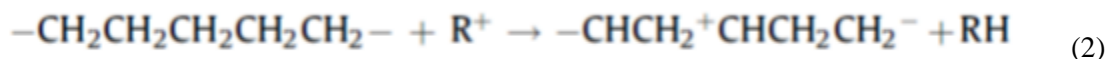
O mecanismo de degradação catalítica do polietileno pode ser descrito por quatro etapas apresentadas de seguida:[30]

1-Iniciação

A iniciação pode ocorrer numa determinada zona da cadeia do polímero, como por exemplo, uma ligação olefínica pode ser convertida num ião carbónio pela adição de protões.



A iniciação também pode ocorrer através da abstracção de um ião hidreto por iões carbónicos de baixo peso molecular (R^+).

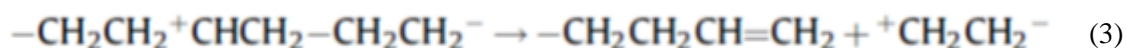


O ião carbónico da cadeia recém-formada, de seguida, passa por uma cisão- β como na equação 3.

2-Propagação

O peso molecular da cadeia polimérica, pode ser reduzido através de sucessivos ataques de sítios ácidos ou outros iões de carbono e clivagem da cadeia, produzindo uma fracção de oligómeros (aproximadamente C30-C80). A clivagem da fracção de oligómero provavelmente por cisão- β directa de iões carbónicos no final da cadeia leva a formação de gases, por um lado, e uma fracção líquida (C10-C25), por outro.

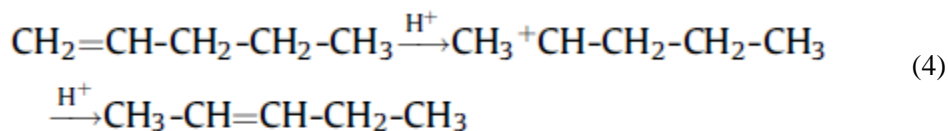
A ligação C-C da cadeia polimérica na posição β pode ser quebrada:



Produzindo-se uma olefina e um novo carbocatião.

3- Isomerização

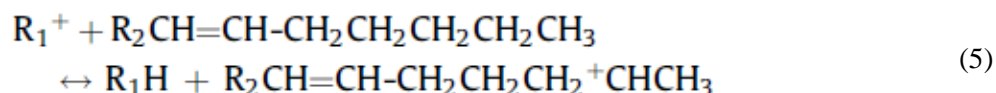
Os iões carbónicos intermediários podem sofrer um rearranjo por átomos de hidrogénio ou de carbono, isto leva à formação de uma ligação dupla de isomerização de olefinas.



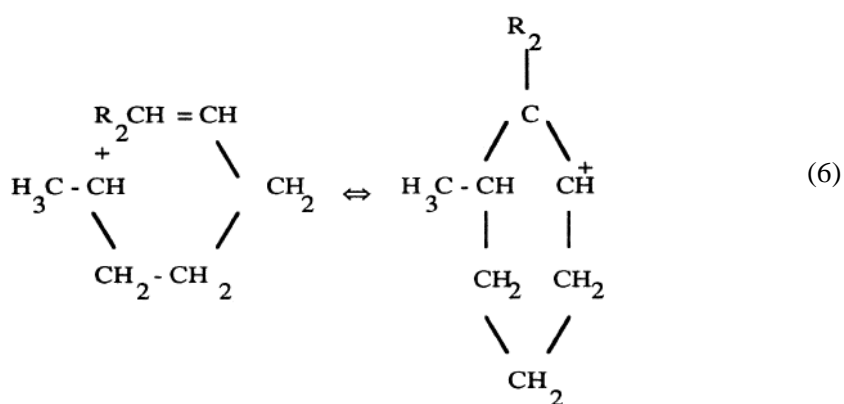
Outras reacções de isomerização são importantes como a troca do grupo metilo e a isomerização de hidrocarbonetos saturados.

4- Aromatização

Alguns iões carbónio intermediários podem sofrer reacções de ciclização. Um exemplo deste facto, é quando a abstracção do ião hidreto ocupa o primeiro lugar de uma olefina numa posição de vários átomos de carbono sem ligação dupla, sendo o resultado a formação de um ião carbónio olefínico.



Este ião carbónio poderá sofrer ataques intramoleculares na ligação dupla [37]:



Esta reacção proporciona uma via de ciclização e a formação de compostos aromáticos.

Deste modo, é possível escolher o catalisador, para este processo de cracking, de modo que este se adapte à carga a processar e aos produtos desejados. Vários estudos com cracking de plásticos têm vindo a ser feitos e têm mostrado que os catalisadores de FCC baixam a temperatura da pirólise, aumentando a produção de iso-alcanos e aromáticos, e aumentando a velocidade de reacção. O que leva ao uso muitas vezes de zeólitos neste tipo de processos uma vez que estes apresentam um papel crucial nos processos catalíticos de refinação de petróleo e petroquímica.

2.5.4. Estudos cinéticos

A utilização de um modelo cinético para conhecer a cinética da degradação, bem como a análise dos produtos gasosos obtidos, contribui bastante para a compreensão global do processo envolvido (utilizando catalisador e otimizando as condições do processo). Contudo o mecanismo de reacção é bastante complexo e depende de muitos parâmetros cinéticos. No caso da pirólise do polietileno os parâmetros cinéticos apresentados na literatura apresentam algumas discrepâncias [15,26,33]. Este facto tem vindo a ser associado a diversidade de expressões

matemáticas que são usadas para o estudo do processo, outra das causas apresentadas é o uso de diferentes tipos de amostras de polietileno, diferentes condições operacionais como aquecimento, temperatura, pressão etc.

Como resultado segunda a literatura a ordem de reacção da pirolise de polietileno pode variar entre 0 e 1.[26,31,32]

2.5.5. Análise Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) é considerada uma técnica muito útil para o estudo dos processos de decomposição de sólidos, incluindo a sua cinética. [37]

Esta técnica consiste na medição da perda de massa de uma dada substância aquecida com um determinada velocidade de aquecimento, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura. [34]

A informação fornecida pela TGA pode ser útil para o design dos reactores onde a decomposição térmica de sólidos ocorre, uma vez que a maioria dos resíduos sólidos, domésticos e industrias produzidos são eliminados por combustão.[35]

Apesar das grandes vantagens de utilização, esta técnica também tem as suas limitações. Pois apenas é eficaz depois dos produtos se tornarem suficientemente pequenos, para evaporarem em fase gasosa, levando a uma diminuição da massa de polímero observada.

Assim sendo, os modelos cinéticos que descrevem a pirólise de polímeros são, basicamente, suportados na análise de dados de perda de massa obtidos por TGA.

Em simultâneo com a análise termogravimétrica é possível fazer outro tipo de análise a DSC- calorimetria diferencial de varrimento, que nos permite acompanhar a reacção desde o inicio. [25, 34]

A calorimetria diferencial de varrimento é um método de análise térmica, no qual a variação de uma propriedade física de uma substância (entalpia) é medida em função da temperatura, quando essa substância é submetida a um programa de aquecimento ou arrefecimento controlado.[36]

Assim sendo, com esta técnica é possível medir o fluxo de calor para a amostra durante a reacção pois cada ligação quebrada consome uma certa quantidade de energia.

O gráfico de DSC vai apresentar vários picos que estão relacionados com a transferência de calor de ou para a amostra, transferência essa que está relacionada com os fenómenos térmicos ocorridos. Quando a amostra não está sujeita a qualquer tipo de troca de calor o sinal de DSC é zero. Contudo o próprio aquecimento da amostra quando a temperatura é variada implica uma transferência de calor para a amostra correspondente ao respectivo calor específico.[18]

Ao longo dos anos estas duas técnicas têm vindo a ser utilizadas em muitos estudos de polímeros como podemos comprovar pela literatura[17,26,35,36], onde se tem mostrado as suas vantagens no estudo da degradação polimérica.

2.6. Catálise

A catálise é a chave para as transformações químicas, reacções com interesse industrial têm de ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Além disso, a catálise é a tecnologia mais importante para a protecção do ambiente, prevenindo emissões.

As reacções catalíticas já tinham sido utilizadas na antiguidade, embora o princípio subjacente de catálise não tenha sido reconhecido na época, sendo que o desenvolvimento científico sistemático de catálise só começou há cerca de 200 anos, e a sua importância tem crescido até aos dias atuais. [19,37]

2.6.1. Catalisadores

A escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Que dizer, o uso do catalisador pode considerar-se como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contacto) que permite controlar a velocidade e direcção de uma reacção química. Contudo, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reacção ao proporcionar novas vias reaccionais com energias de activação inferiores, mas não afecta a energia de Gibbs da reacção total [37].

A catálise é um processo cíclico, os reagentes são ligados ao catalisador formando reagentes intermédios, facilitando assim a transformação em produtos. O intermediário é, na maior parte dos casos muito reactivo e, por isso, difícil de detectar. Por fim, o catalisador é regenerado no fim de cada ciclo reaccional.

Em consequência desta definição, pode supor-se que a duração do catalisador é ilimitada, mas na prática isso não é verdade, pois ocorrem várias formas de desactivação. Devido às reacções concorrentes, o catalisador é submetido a alterações químicas tornando a sua actividade mais baixa, assim os catalisadores devem ser regenerados ou eventualmente substituídos.

A introdução do catalisador no sistema proporciona portanto um novo percurso reaccional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de activação, com o consequente aumento de velocidade. [19,37]

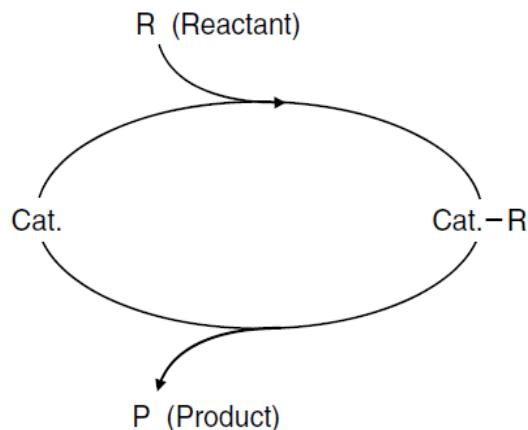


Figura 2.9- Ciclo catalítico. [19]

Além de acelerar as reações, os catalisadores têm outra propriedade importante, podem influenciar a selectividade das reações químicas. Isto significa que podem ser obtidos diferentes produtos a partir de um determinado material de partida usando diferentes sistemas catalíticos, ou seja, por modificação da estrutura do catalisador pode-se dirigir a reacção até um produto desejado. Industrialmente, este controlo de reacção é muitas vezes mais importante que a actividade catalítica. [19]

2.6.2. Propriedades dos catalisadores

A adaptação de um catalisador a um processo industrial depende de algumas propriedades fundamentais: Actividade, selectividade, estabilidade e reactividade.

À questão de uma dessas propriedades ser mais importante que a outra é difícil de responder, pois as exigências do catalisador são diferentes em cada processo.

O termo “selectividade” é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas. A selectividade é umas das características mais importantes industrialmente uma vez que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis. Contudo, a selectividade no produto desejado não depende só do catalisador mas igualmente das condições operatórias escolhidas. [37]

A actividade do catalisador pode exprimir-se pela velocidade da reacção que ele catalisa.

Em geral, os catalisadores sofrem uma perda de actividade ao longo da sua vida pelo que pode ser conveniente exprimir a actividade pelo quociente r/r_0 , em que r é a velocidade da reacção nas condições actuais, e r_0 é a velocidade obtida com a carga de catalisador novo, medidas nas mesmas condições operatórias.

A formulação do catalisador é também o factor mais importante que determina a sua actividade intrínseca. De notar que, em geral, quanto mais activo for o catalisador menos selectivo ele é.

A estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa, e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos processos de desactivação. O catalisador quando começa a desactivar durante a reacção pode ser regenerado antes da sua desactivação total, em último caso tem de ser substituído. A duração total do catalisador é muito importante para a economia do processo.

Hoje em dia o uso eficiente de matérias-primas e da energia e de extrema importância para a optimização do processo. [19,37]

Deste modo deve-se dar a seguinte ordem de prioridade às propriedades do catalisador:

Selectividade > Estabilidade > Actividade [19]

2.6.3. Desactivação do catalisador

Como já foi falado anteriormente os catalisadores têm apenas um tempo de vida limitado. Alguns perdem a sua actividade depois de alguns minutos, outros duram mais de dez anos. A manutenção da actividade do catalisador, enquanto possível é de grande importância económica no sector. A redução da actividade durante o processo pode ser o resultado de vários factores físicos e químicos. [42] Essa desactivação do catalisador pode classificar-se em três grupos: Envenenamento, incrustação (“fouling”) e transformações no estado sólido. [19,37,43]

- 1- Envenenamento: É uma adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros activos do catalisador, o que faz com que estes diminuam.
- 2- Incrustação (“fouling”): Deposição de material não reactivo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa. Isto implica a diminuição da área específica do catalisador e a eficiência do catalisador.
- 3- Transformações no estado sólido: Incluem-se nesta categoria as reacções químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização. Estes processos são geralmente resultantes de sobreaquecimentos e provocam uma diminuição na área específica do catalisador.

2.7. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos altamente cristalinos cujas bases de construção são blocos tetraédricos, de SiO_4 e AlO_4 , que dão origem a uma rede tridimensional.

Estes são produzidos a partir de síntese hidrotérmica durante um processo de cristalização. Nos zeólitos, os cristais são formados a partir de espécies dissolvidas, fontes de sílica e de alumínio, numa solução em meio alcalino. O zeólitos sintéticos são mais usados, comercialmente, do que os naturais devido à sua pureza cristalina e uniformidade no tamanho de partícula.[50]

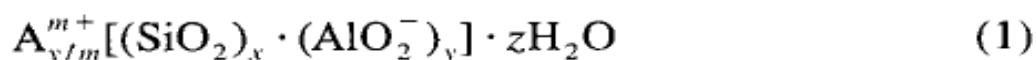
Os zeólitos são sólidos microporosos muito utilizados como catalisadores ácidos, na maior parte dos processos industriais envolvendo catálise ácida, devido às suas excepcionais propriedades de actividade, estabilidade e selectividade de forma. Estes catalisadores são muito utilizados na refinação de petróleo, sendo o “cracking” catalítico o processo químico que consome maior quantidade de catalisador sólido. Assim, a possibilidade de relacionar quantitativamente, a acidez e a actividade catalítica dos zeólitos é muito importante no teste e desenvolvimento rápido de novos catalisadores sólidos ácidos, que poderão ser utilizados em muitos processos químicos com interesse industrial. [51]

2.7.1. Estrutura dos zeólitos

Os zeólitos são construídos a partir dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigénio, originando assim uma estrutura microporosa. [37]

As estruturas dos zeólitos são, geralmente abertas com moléculas de água e catiões localizadas dentro dos seus canais e cavidades. A presença de catiões é necessária na estrutura para balançar a carga negativa criada pela substituição isomórfica, de Si^{+4} e de Al^{+3} , na mesma. A mobilidade desses catiões é principalmente responsável pelas propriedades de permuta iónica e catalítica dos zeólitos e materiais similares.[50]

A fórmula estrutural geral dos zeólitos é dada por [52]:



Onde, m é a carga do catião A , $(x+y)$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4 por malha elementar, x/y é a razão atómica Si/Al , que pode variar desde o mínimo de 1 (regra de Loewenstein) até infinito e z representa o número total de moléculas de água.

A estrutura dos zeólitos é baseada numa estrutura tridimensional, em que os tetraedros estão ligados entre si por átomos de oxigénio, o resultado é uma estrutura microporosa uniforme

que pode ser formada por canais e/ou cavidades. Assim, existem muitos tipos de zeólitos com diferentes estruturas.

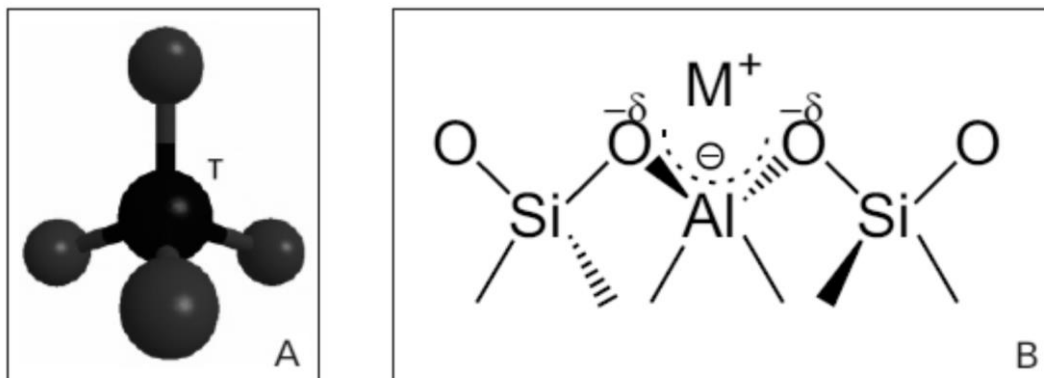


Figura 2.10- A-Esquema da unidade básica do zeólito, B- Unidades Básicas na estrutura do zeólito.[71]

A estrutura básica tetraédrica pode levar à formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam os zeólitos importantes em processos de purificação, adsorção e catálise. [53] Conforme o arranjo, podemos obter uma grande variedade de estruturas cristalinas. Actualmente são conhecidas mais de trinta zeólitos naturais e uma centena de zeólitos sintéticos.[37]

Contudo, a maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definida pelo número de átomos de oxigénio (ou átomos T) presentes nas aberturas dos microporos mais largos [19,37]:

- Zeólitos de poros pequenos: aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45nm;
- Zeólitos de poros intermédios: aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60nm (é o caso do zeólito ZSM-5);
- Zeólitos de poros largos: aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm (é o caso do zeólito Y).

Para estabilizar a estrutura de um zeólito, cuja resistência depende essencialmente da natureza dos cátions de compensação e da razão sílica-alumina, estes são submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, usualmente sob corrente de ar seco mas que diferem conforme o tipo de zeólito.

As propriedades catalíticas dum zeólito dependem da natureza e teor dos cátions que podem ser introduzidos por permuta iónica devido à excelente capacidade de permuta destes materiais. [52]

2.7.2. Acidez dos zeólitos

A caracterização da acidez de catalisadores sólidos envolve a determinação de duas propriedades distintas, que em conjunto determinam a sua acidez: o número e a força dos centros ácidos presentes na superfície do catalisador.[51]

Na catálise ácida, a actividade de zeólitos é determinada pelos centros ácidos de Bronsted ou de Lewis, que se devem principalmente à presença de alumínio na estrutura do zeólito.

Assim, para descrever a acidez dos zeólitos é necessário distinguir a natureza dos centros ácidos, que podem ser de Bronsted ou Lewis. [37]

Os centros ácidos de Bronsted estão associados à presença de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, as quais são normalmente compensadas por catiões.

Em zeólitos ácidos, as cargas negativas são neutralizadas por protões (H^+), resultando na formação de grupos OH em ponte ($Al(OH)Si$), estando o protão ligado ao átomo de O da rede e este aos átomos Si e Al [53, 54].

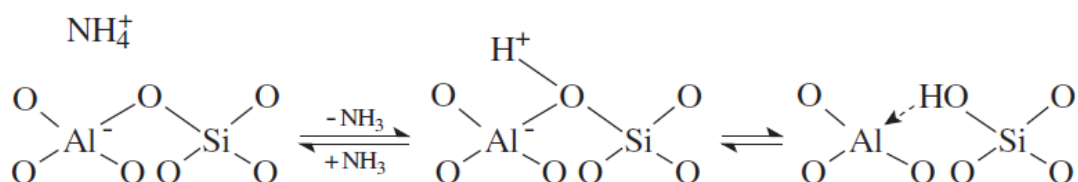


Figura 2.11-Formatação dos centros ácidos de Bronsted nos zeólitos. [19]

A acidez de Lewis por sua vez corresponde à existência de espécies capazes de aceitar um par de electrões. Normalmente, os centros de Lewis estão associados à formação de espécies de alumínio extra-rede (EFAL), oriundas de processos de desaluminação e à presença de átomos de alumínio, coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede do zeólito. Estes centros do catalisador não intervêm directamente nas reacções, embora possam aumentar a força ácida dos centros protónicos circundantes. [37]

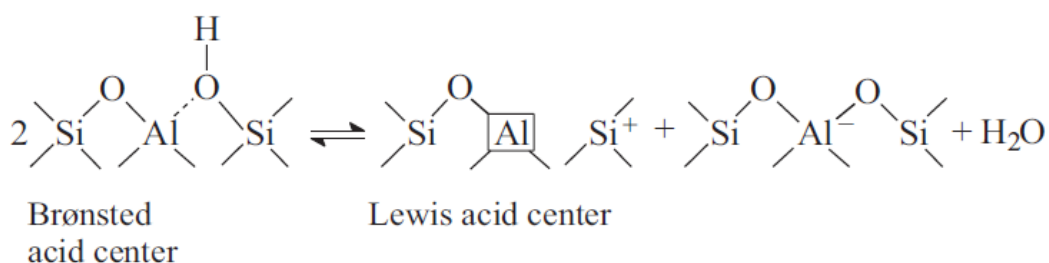


Figura 2.12- Centros ácidos de Bronsted e Lewis. [19]

Na catálise ácida, a actividade dos centros protónicos depende da sua localização (acessibilidade) e, por vezes, também da sua proximidade.

A reactividade e selectividade dos zeólitos como catalisadores ácidos são também determinadas pela quantidade e força de centros ácidos (quanto maior é a força, maior é a actividade) [37].

2.7.3. Selectividade de forma

O conceito de selectividade de forma, proposto pela primeira vez por Weisz e Frilet, teve um enorme impacto no desenvolvimento de processos catalisados por zeólitos e não é exagerado dizer que sejam quais forem as reacções e tipo de catálise, a selectividade de forma desempenha um papel essencial.[55]

A selectividade de forma dos zeólitos deve-se ao facto de a maior parte dos seus centros activos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos canais do sistema poroso dos zeólitos, cujas dimensões são próximas da das moléculas. [57]

Existem três teorias principais para a selectividade de forma que são: A selectividade de forma para os reagentes, para os produtos e para os estados de transição.[37,55]

1-Selectividade forma para os reagentes: Neste tipo de selectividade as aberturas de poros para alguns zeólitos permitem somente que uma parte das moléculas reagentes se difundam e atinjam os centros activos. Este tipo de selectividade pode provir da impossibilidade de certas moléculas de reagente penetrarem nos poros do zeólito.

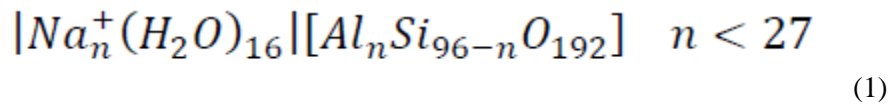
2-Selectividade de forma para os produtos: Alguns dos produtos formados dentro dos poros são demasiado volumosos para se difundirem para o exterior, então esses produtos são convertidos em moléculas mais pequenas para não desactivam o catalisador por bloqueamento da saída dos poros.

3-Selectividade para os produtos e para os estados de transição: Esta selectividade manifesta-se quando a formação de um intermediário reaccional ou de um estado de transição envolvido numa determinada reacção é impedida estereoquimicamente no espaço disponível em redor dos centros activos.

2.7.4. Zeólito ZSM-5

O catalisador ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil, em que o 5 é referente ao quinto zeólito aluminosilicato preparado) é o membro mais importante da família de zeólitos denominada pentasil devido à sua actividade catalítica, estabilidade, força ácida e pelas suas aplicações comerciais. Esta família caracteriza-se pelo seu alto teor em silício ($\text{Si/Al} > 15$ até 4000), esta razão Si/Al é responsável pela forte acidez dos centros ácidos deste zeólito. [58]

O zeólito apresenta a seguinte fórmula química[60]:



O zeólito ZSM-5 apresenta uma estrutura constituída por arranjos tetraedros TO_4 (T=Al ou Si) originando uma rede porosa tridimensional [58].

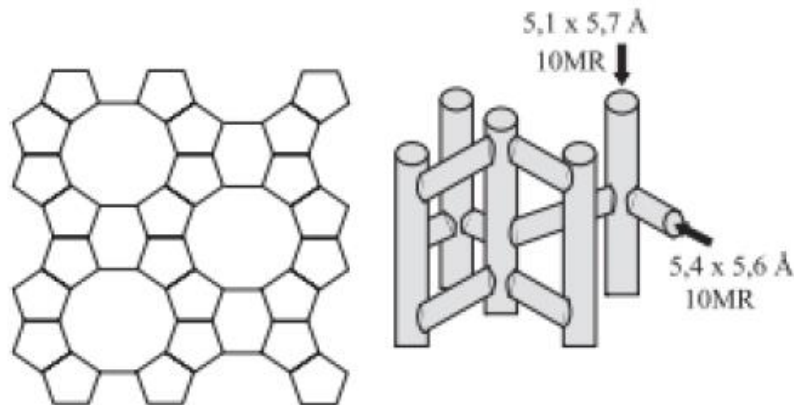


Figura 2.13- Estrutura do Zeólito ZSM-5. [60]

Este zeólito apresenta dois tipos de canais, sinusoidais de abertura circular ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) e rectilíneos de abertura elíptica ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) tendo elementos de intersecção dimensões da ordem dos 9 \AA . [59]

As principais propriedades catalíticas deste zeólito estão relacionadas com a sua estrutura característica. Com um tamanho de poros intermédio, o ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas, este não permite a difusão de moléculas muito volumosas tais como diaromáticos e mesmo compostos benzénicos muito ramificados para o interior do sistema poroso; o ZSM-5 é capaz de adsorver moléculas como 1,2,4-trimetilbenzeno, mas exclui moléculas com um diâmetro de 1 \AA , como 1,3,5-trimetilbenzeno [61].

É esta estrutura porosa que confere ao zeólito ZSM-5 propriedades de selectividade de forma, muito exploradas nas suas principais aplicações industriais. Para além disso, este zeólito apresenta um elevado grau de estabilidade térmica. [37]

Este zeólito possui muitas aplicações industriais devido à sua elevada selectividade em determinadas reacções catalíticas e ao elevado grau de estabilidade térmica e ácida. [19]

3. Técnicas experimentais

Este capítulo contém os materiais e técnicas que foram utilizados para o estudo da degradação polimérica.

Primeiramente serão apresentados os compostos e o catalisador utilizado neste trabalho, de seguida são explicadas as técnicas utilizadas, que foram: Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC) e a Cromatografia Gasosa.

3.1. Materiais utilizados:

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de materiais os polímeros e os hidrocarbonetos, os quais serão especificados de seguida.

3.1.1. Materiais poliméricos:

Os polímeros utilizados neste estudo foram o polietileno de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP) e o plástico filme (resíduos plásticos, que têm como matéria principal o polietileno).

Os compostos puros (PEAD,PEBD e PP) sem adição de qualquer tipo de aditivo foram graciosamente fornecidos pela Borealis.

As amostras de polietileno (PEAD), em forma de pó tinham, de acordo com o fornecedor, um peso molecular $M_w \sim 290\ 000$ ($\alpha = M_w/M_n \sim 20$); tendo como índices de fluidez $MFI_5 = 0,39\text{g}/10\text{ min}$; $MFI_{521} = 11,8\text{g}/10\text{ min}$; $MFI_{21}/MFI_5 = 30$. O PEAD vem em forma de pequenas esferas e tem um peso molecular de $M_w \sim 376\ 000$ ($M_w/M_n \sim 23$), com um índice de fluidez de $7\text{g}/10\text{ min}$.

O plástico filme é um resíduo plástico que contém todo o tipo de materiais que inicialmente tiveram como matéria-prima o polietileno, como sacos de plásticos, películas de protecção entre outros. A recolha da amostra de plástico filme, foi feita pela empresa TratoLixo. A recolha é feita duas vezes por ano, a recolha de verão e a recolha de inverno e começa por uma amostra de muitas toneladas, passando por várias etapas de separação até termos uma amostra mais pequena.

3.1.2. Hidrocarbonetos

Os compostos utilizados nesta dissertação foram alcanos de cadeia longa, como o n-triacontano (n-C30), n-tetracontano (n-C40) e o n-pentacontano (n-C50).

De seguida é apresentada a tabela de especificações dos hidrocarbonetos:

Compostos	Massa Molar (g/mol)	Intervalo de fusão (°C)	Pureza (%)	Fornecedor
n-triacontano (C ₃₀ H ₆₂)	422,81	64-67	99	Fluka
n-tetracontano (C ₄₀ H ₈₂)	563,08	80-82	98,5	Fluka
n-pentacontano (C ₅₀ H ₁₀₂)	703,34	90-93	97	Aldrich

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

3.2. Catalisadores

Neste trabalho foi apenas utilizado um catalisador, o zeólito HZSM-5. O catalisador utilizado neste trabalho já se encontrava preparado e caracterizado.

O catalisador utilizado foi obtido comercialmente com uma razão molar de Si/Al de 15, este catalisador antes de ser usado foi calcinado a 500°C durante 8 horas em 0,5 L_{ar seco}g⁻¹ zeo h⁻¹.

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

3.3.1. Preparação da amostra

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

Inicialmente, o aparelho é ligado e deixa-se estabilizar, de seguida quando já se encontra em condições, coloca-se a amostra que pretendemos analisar num cadinho de quartzo. Todas as misturas que foram analisadas, foram colocadas no cadinho a temperatura ambiente. O procedimento foi o mesmo para todos os ensaios realizados, que foi o seguinte: colocou-se directamente as amostras no cadinho, sem qualquer procedimento prévio, no caso da mistura de plástico filme com hidrocarboneto esta foi efectuada da seguinte forma, colocou-se uma quantidade de amostra de plástico filme, de seguida colocou-se a amostra de hidrocarboneto e para o caso dos ensaios na presença de catalisador, este é colocado (aproximadamente 1 mg em todos os ensaios realizados) no cadinho por último.

3.3.2. Perfil de Temperaturas

Todos os ensaios realizados foram feitos em atmosfera de azoto com um fluxo contínuo de 80 ml/min, todos os ensaios foram feitos a partir da temperatura ambiente, alguns dos ensaios

foram feitos até 600°C, outros até 900°C mudando consoante o tipo de amostra. Nos plásticos puros os ensaios vão só até 600°C, já para o plástico filme houve ensaios até 900°C.

O ensaios realizados foram feitos seguindo a mesma programação. Cada ensaio é constituído por dois ciclos, o primeiro começa por equilibrar a 40°C, fazendo de seguida uma etapa isotérmica de 10 minutos, aquecendo de seguida dos 40°C até a temperatura pretendida (podendo ser 600°C ou 900°C, para caso deste estudo) a uma velocidade que pode variar; neste trabalho foram estudadas três velocidades de aquecimento(10°C/min,20°C/min e 50°C/min), depois de chegar a temperatura pretendida é realizada novamente uma etapa isotérmica de 10 minutos, começando posteriormente o arrefecimento até a temperatura ambiente. O segundo ciclo é igual ao primeiro ciclo, este ciclo tem como objectivo obter a linha e base a utilizar na correcção do fluxo de calor no tratamento de dados em Excel.

3.3.3. Equipamento

O equipamento de análise térmica TGA/DSC simultânea foi uma TA Instruments SDT 2960 e é constituído por uma balança, um forno, controladores de fluxo de gás e um computador. A figura 3.1 mostra este equipamento mais detalhadamente.

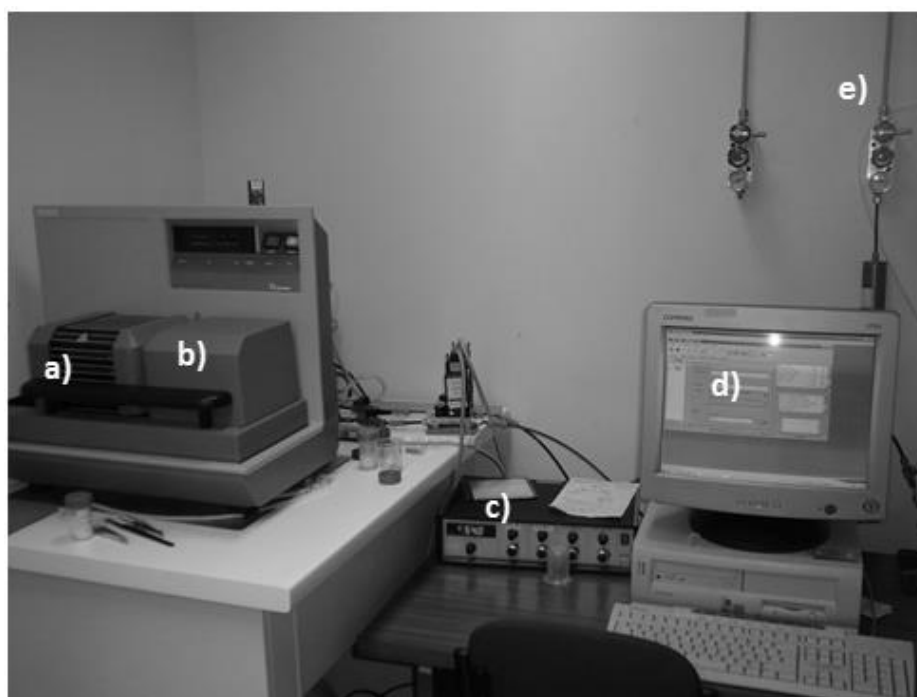


Figura 3.1- Instalação TGA/DSC; a) Forno; b) Balança; c) Medidor do fluxo de gás; d) Computador; e) Linha de gás (N₂).

A figura 3.2, representa dos cadinhos de quartzo onde foram colocadas as amostras a realização dos ensaios.

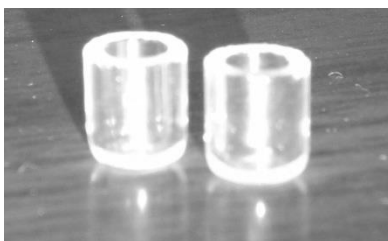


Figura 3.2- Cadinhos de quartzo.

O aparelho contém dois “braços” na balança , onde se coloca os cadinhos, no braço a) como podemos ver na figura 3.3 , mete-se um cadinho sem nada o cadinho de referência, já no braço b) é onde se coloca o cadinho com a amostra.

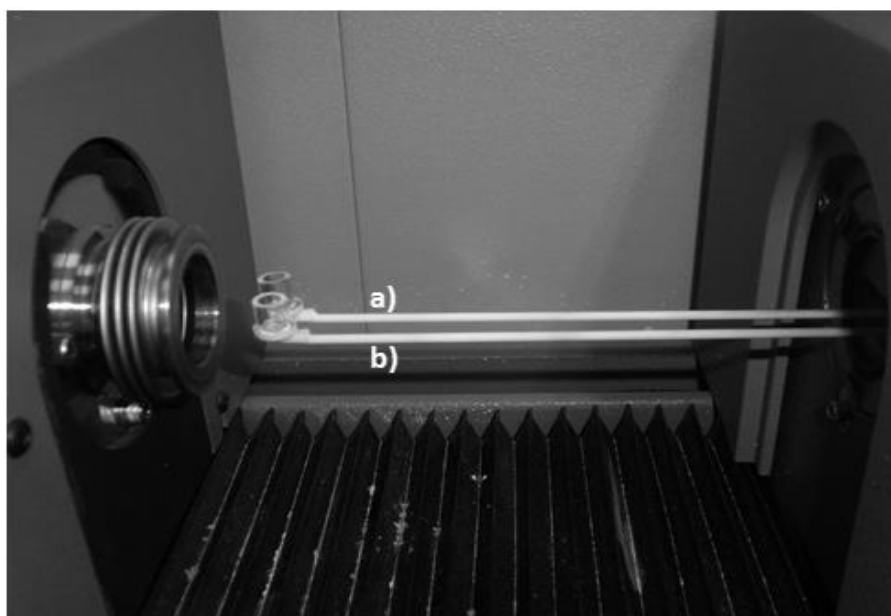


Figura 3.3-“Braços” da termobalança.

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

3.4. Análise dos produtos por Cromatografia Gasosa

3.4.1. Recolha do Gás

De maneira a recolher os produtos gasosos obtidos durante a degradação das amostras foi necessário colocar, à saída do forno, um tubo de Teflon, em que uma das extremidades deste foi ligada directamente à saída do forno e a outra extremidade foi colocada dentro do balão de recolha, de modo a que o gás atravessa-se todo o tubo. O balão usado para a recolha, tem 1000

ml de volume, este foi completamente cheio com água e invertido para dentro de um recipiente, também este contendo água. A medida que o gás vai sendo recolhido para dentro do balão a água vai saindo, tapando-se o balão quando já temos a amostra pretendida, sendo posteriormente essa amostra injectada no cromatógrafo. Pela figura seguinte, conseguimos perceber melhor o procedimento:



Figura 3.4- Montagem do sistema de recolha de produtos gasosos.

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



Figura 3.5- Recolha da amostra para injeção no cromatógrafo.

Após a recolha dos gases retirou-se, do balão de recolha, uma amostra de 100 μ l de gás usando uma seringa própria para gases (SGE Analytical Science), de modo a serem analisados por cromatografia gasosa. Assim, foram injectados 100 μ l no cromatógrafo Shimadzu Gas Chromatography GC-9A, que trabalha a uma pressão de azoto de 2 bar, equipado com uma

coluna de KCl/Al₂O₃, um detector de ionização por chama FID e uma razão de split do injector de 1:100.

Os gases foram introduzidos no FID com um caudal de hidrogénio de 0,6 Kg/cm² e de ar de 0,5 Kg/cm². O sinal do detector foi processado por um integrador Shimadzu CR3A.

3.4.2. Perfil de temperaturas.

A coluna foi aquecida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A coluna inicialmente está a 60°C onde se mantém durante 2 minutos depois começa a aquecer, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e vai até 190°C onde permanece por 5 minutos, aquecendo então (com a mesma velocidade de aquecimento), até a temperatura final que é de 200°C, onde se mantém por 60 minutos. Este último tempo é onde ocorre a análise dos gases. Após concluída esta análise, a coluna foi novamente arrefecida até a temperatura inicial (60°C), ficando assim em condições de realizar uma nova injeção de amostra.

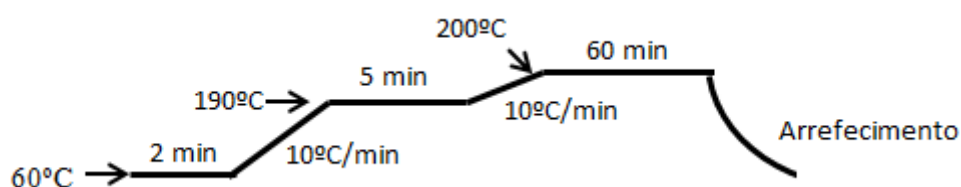
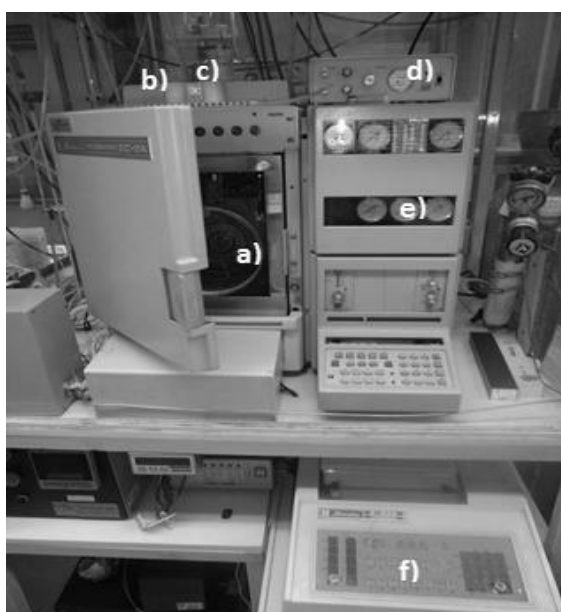


Figura 3.6- Programação de temperaturas para a análise cromatográfica.

3.4.3. Equipamento

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

De seguida a figura 3.7 mostra detalhadamente este equipamento.



Onde temos:

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

Figura 3.7- Cromatógrafo.

4. Resultados experimentais

Neste capítulo iremos estudar a degradação térmica em atmosfera inerte de vários polímeros, como polietileno de baixa (PEBD) e alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e centrando principalmente o estudo no plástico filme (PF- resíduos plásticos já utilizados como películas de protecção de alimentos e garrafas de água entre outros resíduos tendo como matéria inicial o polietileno), para isso foi usado simultaneamente a análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Neste trabalho tínhamos também como objectivo o efeito do catalisador no plástico filme, o que também é apresentado neste capítulo, o catalisador utilizado foi o zeólito HZM-5. É também estudado, nesta capítulo o plástico filme na presença de três hidrocarboneto, n-C30,n-C40 e n-C50.

Por último foi também aplicado um modelo cinético desenvolvido, que permite analisar os sinais obtidos pela DSC (Curva de fluxo de calor ou seja esta curva representa a velocidade de transferência de calor da amostra ou para a amostra), sob condições dinâmicas que permite uma visão mais aprofundada do processo químico que ocorre.

4.1. Amostras de PEAD- Degradação térmica

4.1.1. Diferentes velocidades de aquecimento

4.1.1.1. Análise DSC/TGA

Nas figuras que se seguem encontra-se os resultados obtidos na DSC-TGA para o polietileno de alta densidade para várias velocidades de aquecimento, utilizando atmosfera de azoto com um fluxo contínuo de 80 ml/min.

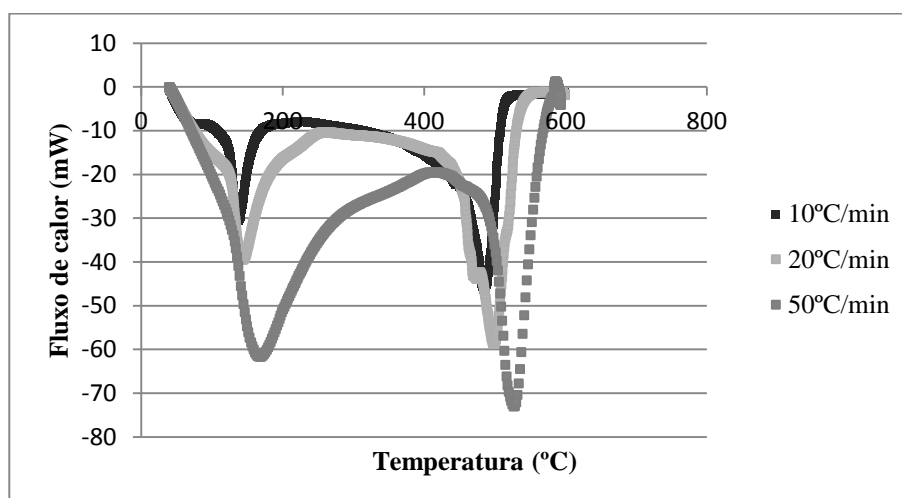


Figura 4.1- Curvas de fluxo de calor para o PEAD a várias velocidades.

A figura 4.1 mostra o sinal de DSC para as três velocidades de aquecimento testadas (10,20 e 50 °C/min). A figura mostra 2 picos, o primeiro dos quais corresponde ao ponto de fusão que vai sendo mais largo e ocorre a uma temperatura mais elevada a medida que a velocidade de aquecimento vai aumentando e um segundo pico, o pico de degradação que vai aumentando a temperatura a que se dá conforme aumentamos a velocidade, como podemos verificar na seguinte tabela:

Tabela 4.1-Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o PEAD a diferentes velocidades de aquecimento.

Velocidade (°C/min)	Pico de fusão	Pico de degradação
	Temperatura (°C)	
10	137,39	485,09
20	143,84	498,76
50	159,30	527,17

Este aumento de temperatura dos picos com o aumento da velocidade de aquecimento pode dever-se a vários factores o que está de acordo com outras experiências já realizadas [17,26,27]. Um dos principais factores está relacionado com os efeitos cinéticos, quando aumentamos a temperatura, os processos químicos e físicos que costumam ocorrer aumentam exponencialmente, levando a um aumento tanto no fluxo de calor como na perda de massa. No entanto, quando obtemos uma quantidade suficiente de material transformado, ocorre uma diminuição na quantidade de espécies o que é suficiente para compensar esse aumento na velocidade da reacção, o que leva à observação de um máximo nas curvas. Com o aumento da velocidade de aquecimento este máximo desloca-se para temperaturas mais elevadas uma vez que com o aumento da taxa de aquecimento a reacção tem menos tempo para se dar, o que leva a um esgotamento dos reagentes mais tardiamente.

Em relação a análise termogravimétrica (TG) obtivemos o seguinte resultado:

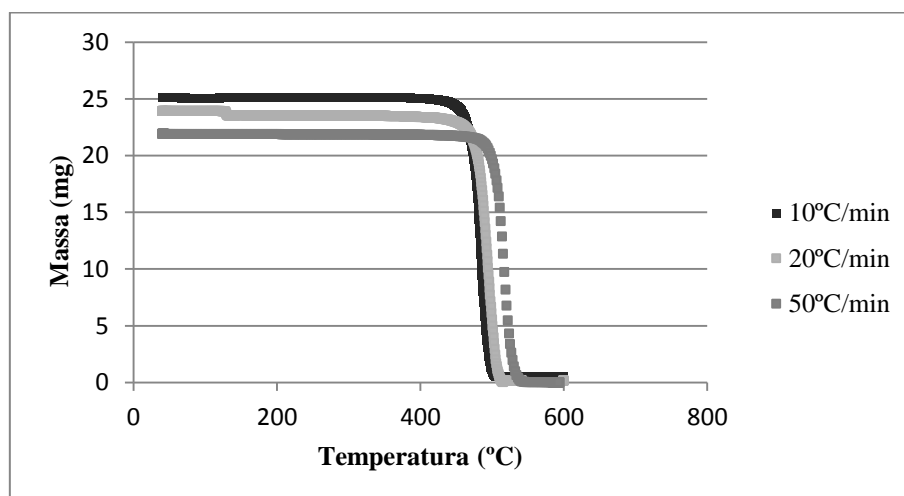


Figura 4.2-Curva de perda de massa para o PEAD a várias velocidades de aquecimento.

Observando o gráfico podemos verificar que a amostra se vai degradando da mesma forma para as três velocidades, começando a perda de massa a uma temperatura ligeiramente mais alta conforme aumentamos a velocidade de aquecimento.

Comparando agora os resultados obtidos pela DSC e pela TG observamos que associado ao primeiro pico da curva de fluxo de calor não temos perda de massa, já em relação ao segundo pico a situação é diferente uma vez que se trata do pico de degradação do polímero está-lhe associado uma grande perda de massa como podemos verificar pelo seguinte gráfico para a velocidade de aquecimento de 10°C/min (Verifica-se o mesmo para a as três velocidades de aquecimento).

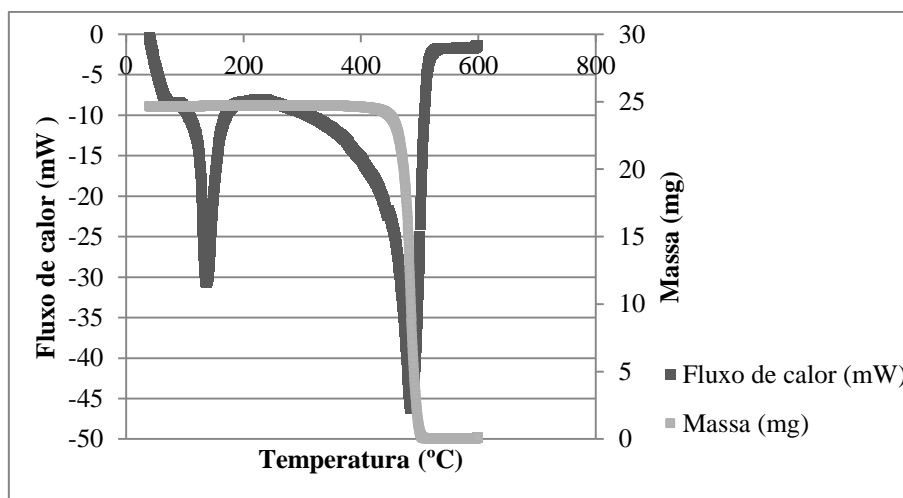


Figura 4.3-Representação da curva de fluxo de calor e da curva de perda de massa para PEAD a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Esta perda de massa associada ao pico de degradação dá-se devido a ocorrerem sucessivas quebras de ligações do composto durante a degradação do mesmo o que leva a produção de compostos cada vez mais pequenos, voláteis a temperatura de reacção que acabam por evaporar, levando a esta perda de massa observada. [17]

4.1.1.2. Modelo cinético [17,18,25]

Os processos de degradação dão-se por sucessivas quebras de ligações da estrutura do composto, formando-se moléculas com peso molecular médio muito inferior ao inicial.

Por cada ligação quebrada é necessária uma certa quantidade de energia o que se reflecte no sinal de fluxo de calor, por outro lado o sinal da TG dá-nos apenas as perdas de massa, o que não acontece em todas as quebras de ligação como foi visto anteriormente, isto porque só é detectada perda de massa quando as moléculas são suficientemente pequenas para passarem a fase gasosa.

É ainda de notar que as quebras de ligações iniciais podem levar a formação de moléculas ainda muito grandes, que não são voláteis à temperatura que a reacção está a ocorrer, não se detectando qualquer mudança significativa na massa. Assim com a junção de ambas as técnicas (DSC/TG), é possível obtermos uma visão do processo de degradação mais completo.

Deste modo, a formação de produtos em fase gasosa envolve então 2 passos, o primeiro corresponde a ruptura de ligações para produzir moléculas de menores dimensões e o segundo corresponde a evaporação das moléculas mais pequenas que são produzidas no primeiro passo. Cada uma destas etapas como era de esperar tem diferentes energias envolvidas, o que levou a criação de um modelo computacional com o objectivo de interpretar os resultados experimentais obtidos.

O modelo computacional tem como base balanços de energia e massa para o número de ligações da amostra que vai variando ao longo do tempo. Considerando que as moléculas dos polímeros são compostas por cadeias muito longas de alcanos, e assumindo que a degradação do polietileno irá dar origem, no limite, a etileno, temos que o número de ligações C-C por unidade de massa de um determinado composto, que podem ser quebradas na cadeia (que corresponde a metade do número de ligações C-C no polímero, é dado por:

$$N = \frac{(n-1)/(14n+2)}{2} \quad (1)$$

Onde n é o número de átomos de carbonos na molécula. Quando n é muito grande, o número de ligações C-C por unidade de massa será próximo de $1/14$ e pelo que assume-se que a densidade de ligação quebráveis no início é $1/28$.

Como já foi referido anteriormente as ligações C-C vão ser partidas de duas maneiras, por reacções de cracking, térmico ou com a presença de um catalisador, de modo a produzir moléculas mais pequenas, evaporando estas posteriormente levando a formação dos produtos em fase gasosa.

A seguinte equação (equação 2) representa o balanço ao número de ligações quebráveis cuja variação é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = -k(T)N + \frac{dm}{dt} \alpha \quad (2)$$

Onde α é o número médio de ligações quebráveis que passam para a fase gasosa, por unidade de massa evaporado, num dado momento, dm/dt consiste na perda de massa e $k(T)$ é a constante de velocidade para a quebra de ligações, descrito pela lei de Arrhenius, assumindo uma reacção de 1º ordem.

Então temos:

$$k(T) = k_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (3)$$

Onde T_{ref} é a temperatura de referência escolhida dentro do intervalo de perda de peso significativa (neste caso 573 K), E_a é a energia de activação da reacção e k_{ref} é a constante cinética para a temperatura de referência. A lei de Arrhenius foi utilizada nesta forma de modo a reduzir a correlação entre os parâmetros cinéticos durante o ajuste.

Substituindo a equação 3 na equação 2 obtemos então:

$$\frac{dN}{dt} = -k_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} N + \frac{dm}{dt} \alpha \quad (4)$$

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

Sendo assim o fluxo de calor é dado por:

$$Fluxo\ de\ calor = -mC_p \frac{dT}{dt} - k(T)N \Delta H_{c-c} + \Delta H_{vap} \frac{dm}{dt} \quad (5)$$

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

O modelo foi ajustado apenas para a gama de temperaturas em que ocorre a degradação. Os parâmetros ajustados foram K_{ref} , E_a , α , E_a^α , C_p , ΔH_{c-c} e ΔH_{vap} .

O número médio de ligações que são passíveis de se quebrar e que vão passar para a fase gasosa devido às moléculas evaporadas, por unidade de massa evaporada (α), foi arbitrado como independente do tempo, foi assumido também que o tempo de resposta do sensor foi finito, para os três últimos parâmetros mencionados as primeiras estimativas foram arbitrados por dados já publicados.

A equação 4 foi resolvida numericamente, usando o método de Euler, utilizando os valores experimentais para a variação de massa ao longo do tempo; já os parâmetros do modelo foram estimados pelo procedimento dos mínimos quadrados, usando a soma do quadrado dos resíduos sobre o fluxo de calor como a função objectivo a ser minimizada.

$$F.O. = \sum [(fluxo\ de\ calor)_{exp} - (fluxo\ de\ calor)_{comp}]^2 \quad (6)$$

O procedimento de otimização foi realizado através da ferramenta “Solver” do excel.

Com a aplicação do modelo conseguimos obter ajustes aceitáveis, mas os dados experimentais não eram os melhores, contudo estes não eram cruciais para o trabalho em desenvolvimento e não foi necessária a sua repetição. Com as devidas críticas, é apresentado de seguida o ajuste do modelo do PEAD para as três velocidades de aquecimento estudadas.

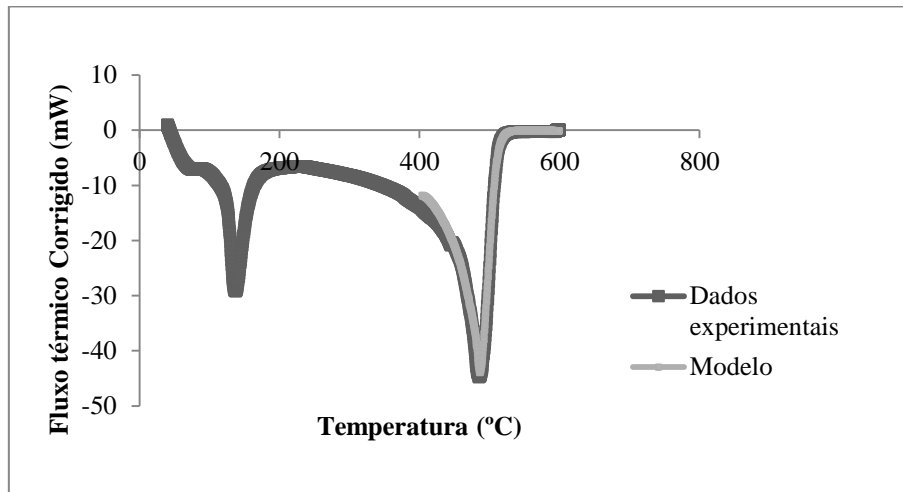


Figura 4.4- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

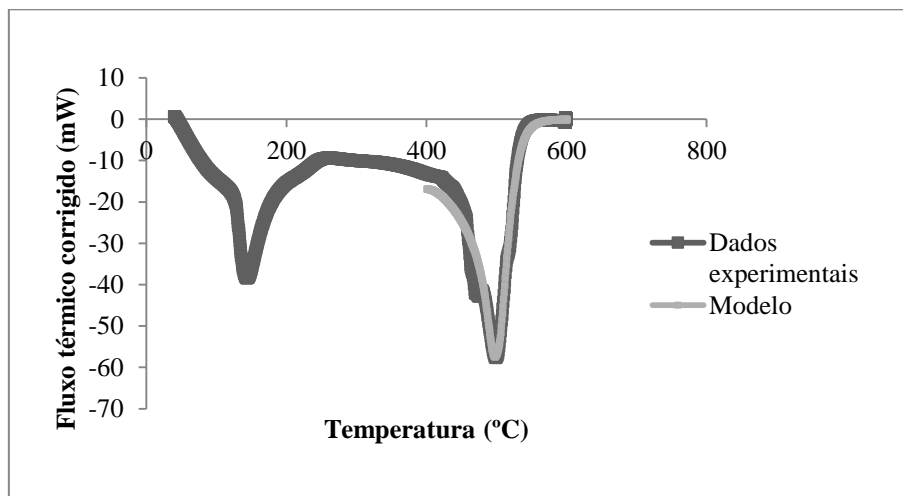


Figura 4.5- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

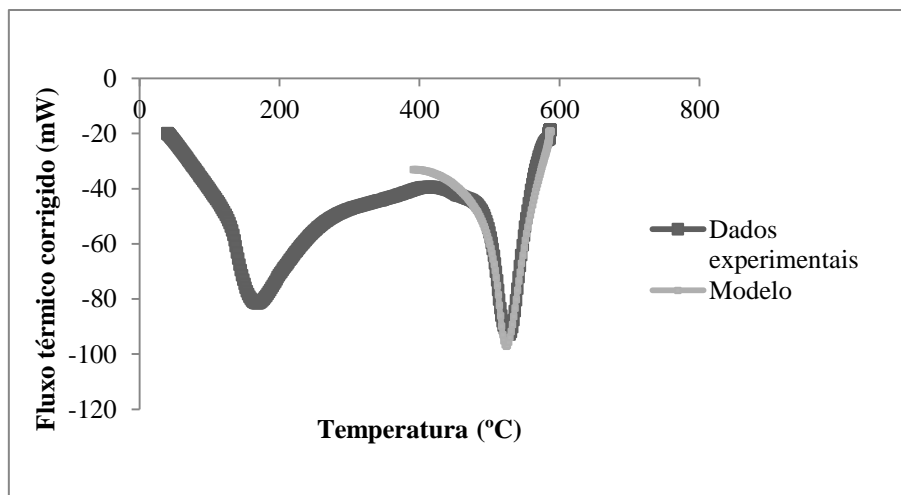


Figura 4.6- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do PEAD para uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.

A tabela seguinte apresenta os valores obtidos para as constantes, depois do ajuste do modelo para as três velocidades de aquecimento.

Tabela 4.2- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEAD para as três velocidades de aquecimento.

Parâmetros Cinéticos	10°C/min	20°C/min	50°C/min
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	$7,84 \times 10^{-6}$	$7,84 \times 10^{-6}$	$7,84 \times 10^{-6}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	91	91	91
$\Delta H_{c-c} (KJ.mol^{-1})$	2788	2788	2788
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$3,47 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-4}$
$\Delta H_{vap} (J.g^{-1})$	132	132	132
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	1,48	1,48	1,48

O ajuste foi feito simultaneamente para as três velocidades de aquecimento usando um único conjunto de parâmetros para descrever os três conjuntos de resultados experimentais excepto o alfa que foi ajustado para cada velocidade dado que deve ser dependente desta variável.

Existem dois factores que podem influenciar o alfa à medida que variamos a velocidade de aquecimento. Um dos factores faz diminuir o alfa conforme a velocidade de aquecimento vai aumentando. Isto deve-se a que quanto maior é a temperatura mais leves são os componentes obtidos logo menos ligações existe para serem quebradas no material que é evaporado. O outro factor que pode influenciar o alfa faz com que este aumente a medida que a velocidade de aquecimento aumenta. Pois na realidade à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento, pode-se entrar em competição com a velocidade de quebra de ligação e pode acontecer que, a

elevadas velocidades de aquecimento não aja tempo suficiente para quebrar muitas ligações, podendo haver parte significativa de ligações que passam para o estado gasoso a serem quebradas, influenciando assim o aumento do alfa.

O balanço entre estes dois factores podem originar casos em que o alfa diminui como neste caso, e outros onde o alfa aumenta como iremos ver de seguida para o caso do PEBD.

A forma como estes dois factores vão influenciar em cada caso, vai depender do cracking e dos produtos que se formam deste processo.

4.2. Amostras de PEBD-Degradação térmica

4.2.1. Diferentes velocidades de aquecimento

4.2.1.1. Análise DSC/TG

Vamos agora analisar o polietileno de baixa densidade, de uma forma análoga ao que fizemos para o polietileno de alta densidade.

Nas figuras que se seguem encontram-se os resultados obtidos na DSC-TG para o polietileno de baixa densidade para as mesmas velocidades de aquecimento utilizadas para polietileno de alta densidade.

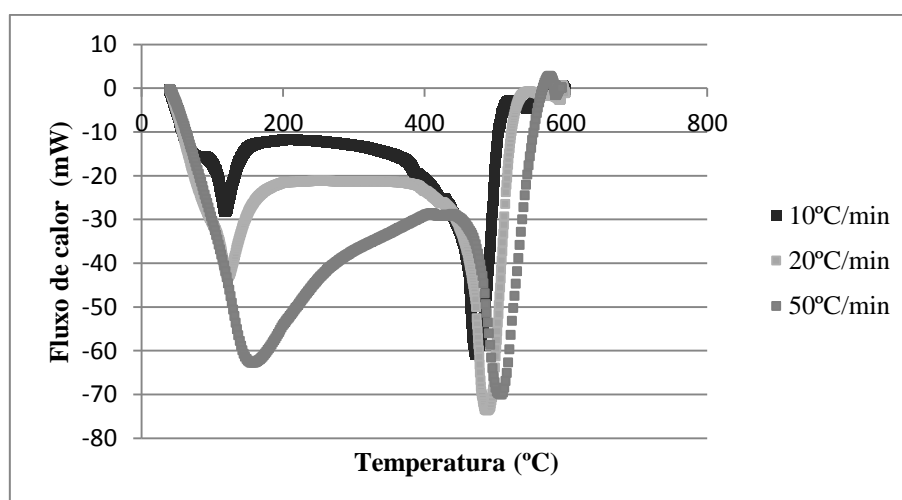


Figura 4.7- Curvas de Fluxo de calor para o PEBD a várias velocidades de aquecimento.

Verifica-se a existência de 2 picos para cada ensaio, o primeiro é o correspondente à fusão que tem tendência para ser mais largo à medida que aumentamos a velocidade de aquecimento, o segundo pico é o pico de degradação, este com o aumento da velocidade de aquecimento têm tendência para se dar a temperaturas mais altas, tal como acontece e pelas mesmas razões que o polietileno de alta densidade já analisado anteriormente. A tabela seguinte expressa a temperaturas de fusão e degradação expressas na figura 4.7, de modo a uma melhor

percepção desses aumentos de temperatura dos picos com o aumento da velocidade de aquecimento já falados anteriormente.

Tabela 4.3- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o PEBD a diferentes velocidades de aquecimento.

Velocidade (°C/min)	Pico de fusão	Pico de degradação
	Temperatura (°C)	
10	118,85	472,36
20	122,44	488,78
50	158,01	509,63

Comparando os valores obtidos para o PEAD com os obtidos para PEBD podemos observar pela tabela 4.1 e 4.3 que o pico de degradação do PEAD dá-se a temperaturas mais altas do que no caso do PEBD, isto deve-se a que os polímeros lineares são mais difíceis de decompor do que os ramificados. [17]

Em relação a perda de massa podemos verificar que a amostra vai-se degradando da mesma forma para as três velocidades começando a perda de massa a uma temperatura ligeiramente mais alta conforme aumentamos a velocidade, como podemos ver na figura seguinte:

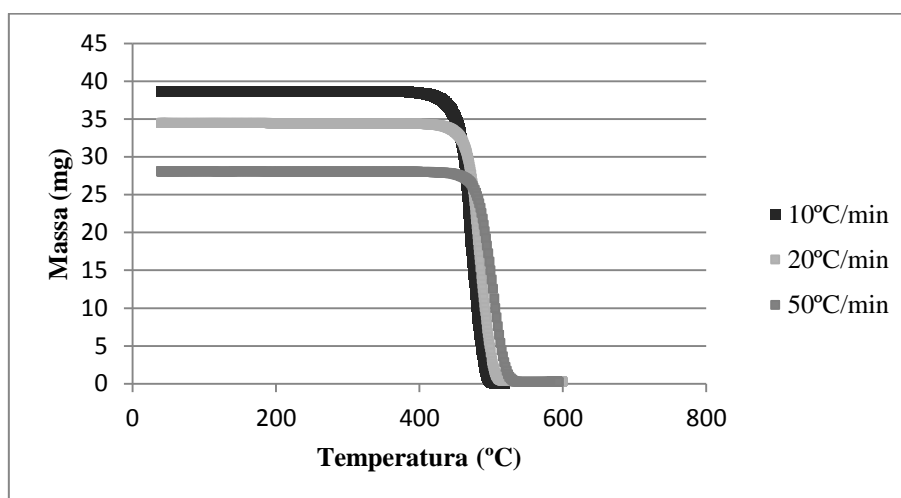


Figura 4.8- Curva de perda de massa para o PEBD a várias velocidades de aquecimento.

Sobrepondo as curvas obtidas para o fluxo de calor e para a perda de massa observamos que da mesma forma que acontecia com o polietileno de alta densidade também o polietileno de baixa densidade não tem associado perda de massa ao primeiro pico da curva de fluxo de calor (pico de fusão), já em relação ao segundo pico, o pico de degradação do polímero está-lhe associado uma grande perda de massa como podemos verificar pelo seguinte figura para a velocidade de aquecimento de 10°C/min (Verifica-se o mesmo para a as três velocidades de

aquecimento). A razão das perdas de massa associadas à curva de fluxo de calor deve-se aos mesmos motivos explicados anteriormente para o PEAD.

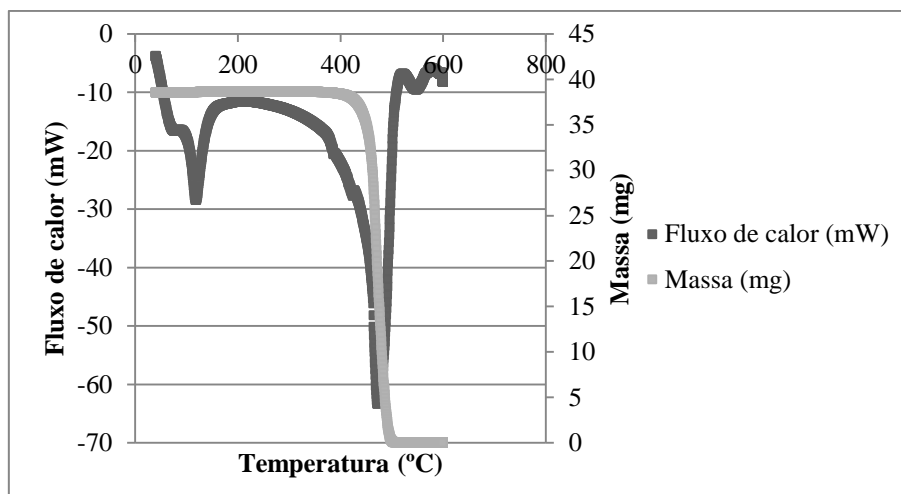


Figura 4.9- Comparação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

4.2.1.2. Modelo cinético

Vamos agora proceder a aplicação do modelo computacional tal como foi aplicado para o PEAD.

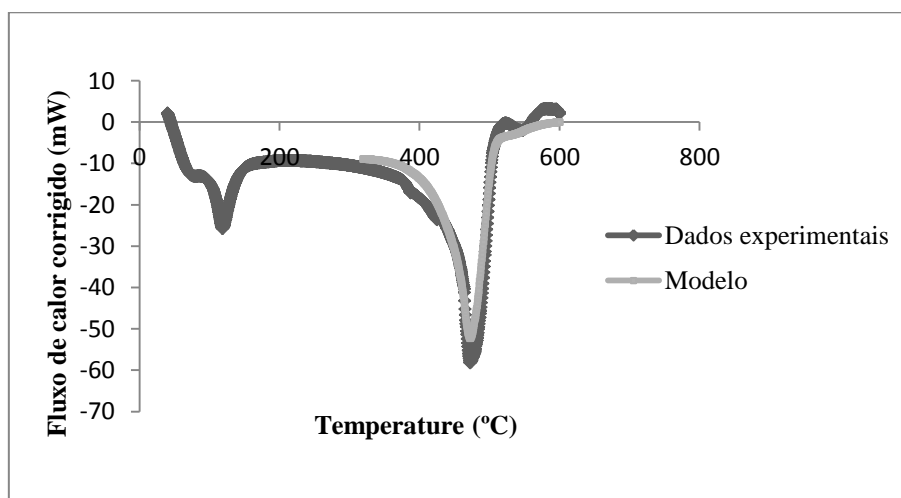


Figura 4.10- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para o PEBD.

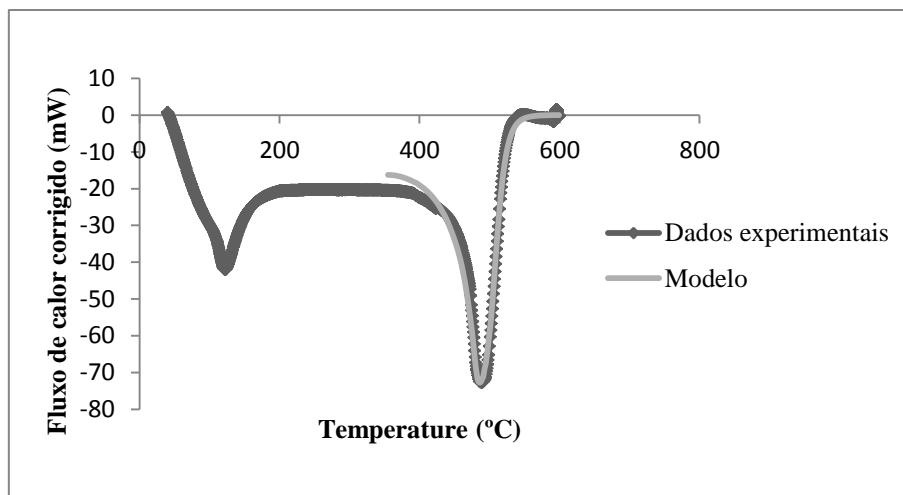


Figura 4.11- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min para o PEBD.

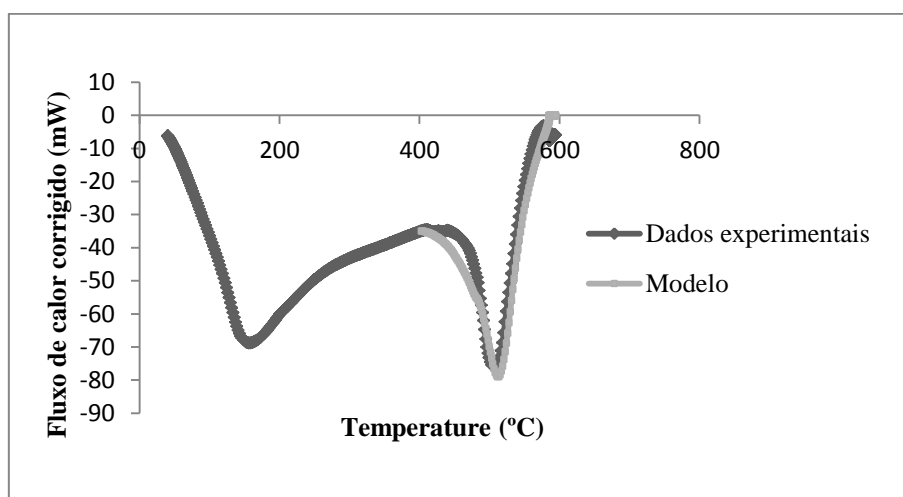


Figura 4.12- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 50°C/min para o PEBD.

A tabela seguinte apresenta os valores obtidos para as constantes, depois do ajuste do modelo para as três velocidades de aquecimento.

Tabela 4.4- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do PEBD para as três velocidades de aquecimento.

Parâmetros Cinéticos	10°C/min	20°C/min	50°C/min
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	2×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
$E_a (kJ.mol^{-1})$	125	125	125
$\Delta H_{c-c} (KJ.mol^{-1})$	26	26	26
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$2,49 \times 10^{-2}$	$2,90 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-1}$
$\Delta H_{vap} (J.g^{-1})$	135	135	135
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	1,34	1,34	1,34

O ajuste foi feito de maneira similar ao feito para polietileno de alta densidade, para as três velocidades foi apenas usado um único conjunto de parâmetros para descrever os três conjuntos de resultados experimentais, a exceção, como anteriormente do alfa. Para este caso ao contrário do que acontece para o PEAD o alfa vai aumentando a medida que a velocidade de aquecimento aumento pelo razão que foi explicada anteriormente.

Tabela 4.5- Comparação entre os parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o PEAD e PEBD a 10°C/min.

Parâmetros Cinéticos	PEBD	PEAD
k_{ref} (300°C) (min^{-1})	2×10^{-4}	$7,84 \times 10^{-6}$
E_a (kJ.mol^{-1})	125	91
ΔH_{C-C} (KJ.mol^{-1})	26	2788
α (mol lig.g^{-1})	$2,49 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-4}$
ΔH_{vap} (J.g^{-1})	135	132
C_p ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,34	1,48

Era de esperar que estes valores fossem semelhantes, uma vez que se tratam de polímeros similares, contudo como já foi dito anteriormente os dados experimentais não eram os melhores para o ajuste ao modelo matemático, o que pode explicar algumas diferenças.

4.3. Amostras de PP-Degradação térmica

4.3.1. Análise DSC/TGA

Na figura que se seguem encontra-se os resultados obtidos na DSC-TG para o polipropileno para a velocidades de aquecimento de 10°C/min, tal como para os polietilenos. O estudo do polipropileno não foi tão aprofundado pois o seu objectivo será só a comparação com o plástico filme (resíduos plásticos) analisado posteriormente, de modo a percebermos se este polímero se encontra nesses resíduos plásticos.

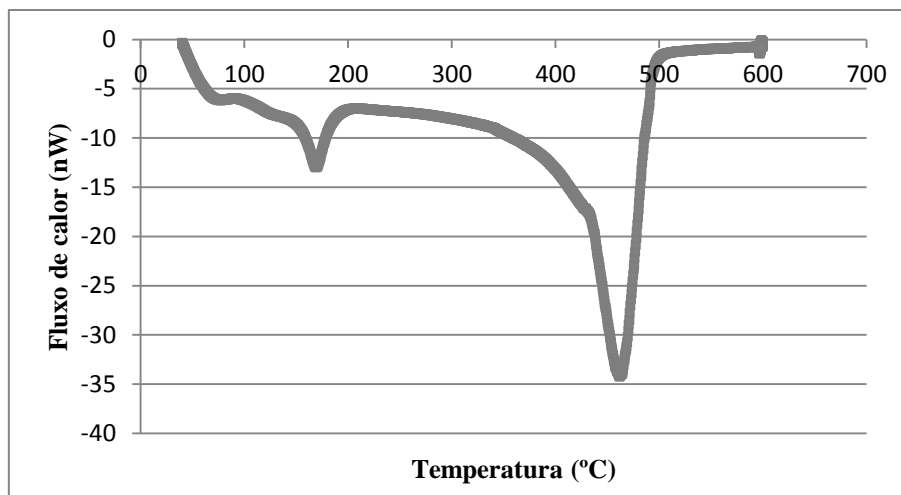


Figura 4.13- Curva de Fluxo de calor corrigido para o PP para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Como podemos verificar pela figura 4.13, foram detectados dois picos (como nos ensaios anteriores para o PEAD e PEBD), o primeiro corresponde ao pico de fusão e encontra-se a 166°C, já o segundo corresponde ao pico de degradação que ocorre a 458 °C. Sendo o polipropileno um polímero com ligações químicas muito semelhante ao polietileno, os picos de degradação ocorrem na mesma gama de temperaturas, já o pico de fusão do polipropileno aparece a uma temperatura mais elevada que o dos polietilenos pois estes últimos têm uma temperatura de fusão para o PEAD de 137°C e 118°C para o PEBD.

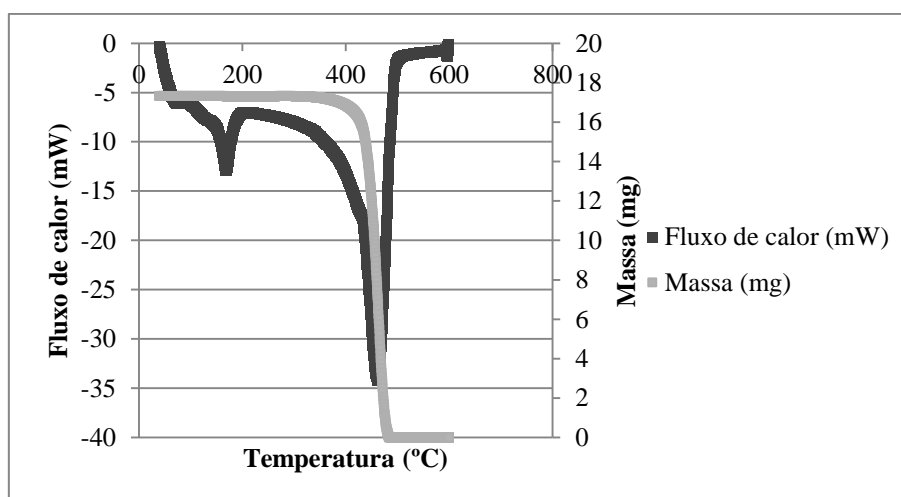


Figura 4.14- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o PP a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.

O gráfico anterior representa os resultados obtidos pela DSC e pela TG, observamos que associado ao primeiro pico da curva de fluxo de calor não temos perda de massa, já em relação ao segundo pico a situação é diferente uma vez que se trata do pico de degradação do polímero está-lhe associado uma grande perda de massa como podemos verificar pela figura

4.14 para a velocidade de aquecimento de 10°C/min. Esta perda de massa associada ao segundo pico da curva de fluxo de calor, ocorre pelos mesmos motivos que anteriormente para PEAD e PEBD.

4.3.2. Modelo cinético:

Vamos ajustar agora o modelo computacional já falado para o caso do polipropileno, o ajuste dos dados experimentais e o cálculo dos parâmetros do modelo é feito de maneira semelhante ao já mencionado anteriormente.

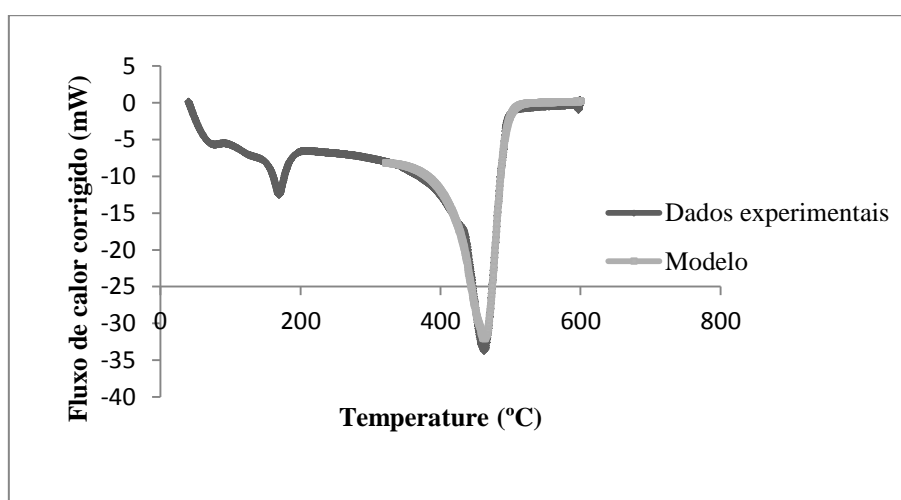


Figura 4.15- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Como podemos ver pelo gráfico acima, com o modelo computacional conseguimos um ajuste bastante bom para o polipropileno, o que era de esperar uma vez que é um polímero muito similar ao polietileno.

Tabela 4.6- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o PP, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.

Parâmetros Cinéticos	PP	PEBD	PEAD
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	$2,93 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	$7,84 \times 10^{-6}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	133	125	91
$\Delta H_{C-C} (KJ.mol^{-1})$	27	26	2788
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$2,94 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-4}$
$\Delta H_{vap} (J.g^{-1})$	234	135	132
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	2,73	1,34	1,48

Comparando os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais para os três polímeros puros podemos ver que o PP e PEBD tem parâmetros muito similares, o que era esperado. O único que se diferencia é o PEAD, o que é explicado por os dados experimentais não serem os melhores, como já foi referido anteriormente.

4.4. Amostras de Plástico filme

4.4.1. Diferentes velocidades de aquecimento

4.4.1.1- Análise DSC/TGA

Vamos agora centramo-nos no estudo do plástico filme (PF) que são resíduos plásticos constituídos por plásticos que tem como matéria inicial o polietileno puro, principalmente sacos do lixo.

Inicialmente foi analisada a amostra para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min através da DSC-TG, tal como anteriormente na análise dos polímeros puros. No caso da amostra do plástico filme foi feito um estudo de reprodutibilidade (foram feitos quatro ensaios semelhantes, com a amostra de plástico filme), uma vez que se suspeitava da não homogeneidade da amostra e como se pode comprovar pela figura que se segue, que mostra os resultados obtidos para o fluxo de calor:

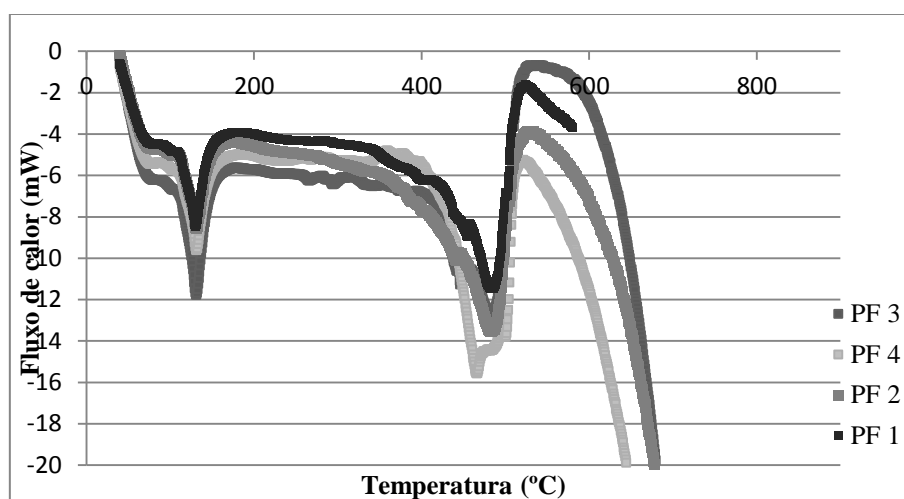


Figura 4.16- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 10°C/min.

Através da figura 4.16 verifica-se que o comportamento do plástico filme é semelhante aos já visto anteriormente nos plásticos puros: temos um pico de fusão e os picos de degradação, sendo que no caso do plástico filme temos mais do que um pico de degradação o que se deve ao facto do plástico filme ser uma mistura de resíduos contendo essencialmente polietileno mas também outros componentes, eventualmente contaminantes orgânicos; isto é também a razão para a amostra não ser homogénea apesar de o pico de fusão ser igual, os picos de degradação diferirem de ensaio para ensaio. Contudo é possível encontrar alguns picos comuns em todos os ensaios como o pico de degradação a cerca de 490°C (o maior pico de degradação), temperatura semelhante a que foi obtida para o polietileno puro.

A tabela que se segue mostra os picos de fusão e degradação para o plástico filme observados a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para várias réplicas.

Tabela 4.7- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 10°C/min para o plástico filme.

	Pico de fusão	Picos de degradação	
		Temperatura (°C)	
		1°	2°
PF 1	133,15	438,22	485,58
PF 2	134,20	443,22	482,62
PF 3	133,52	442,94	490,39
PF 4	133,82	466,58	500,77

Como podemos ver pela figura 4.16 e pela tabela 4.7, temos 2 picos de degradação mais relevantes o primeiro é um ligeiro ombro já o segundo é o pico de maior intensidade, os valores são semelhantes para os três primeiros ensaios o que se distingue mais é o ensaio 4 , o que se pode dever a um grande número de factores, como factores externos que podem ter perturbado a análise da amostra, ou mesmo a amostra utilizada ter resíduos distintos dos que continham as amostras utilizadas nos ensaios anteriores.

Tabela 4.8- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

	Pico de fusão	Pico de degradação
PF	133,15	485,58
PEAD	137,39	485,09
PEAB	118,85	472,36
PP	166	458

Como podemos ver pela tabela acima o pico de maior área do plástico filme assemelha-se muito aos valores do polietileno de alta densidade, não existe nenhuma evidência de que os outros polímeros estejam presentes na amostra. Os restantes picos de degradação encontrados são muito provavelmente de outro tipo de resíduos que a amostra contém.

Observamos de seguida os resultados experimentais apresentados pela Tg.

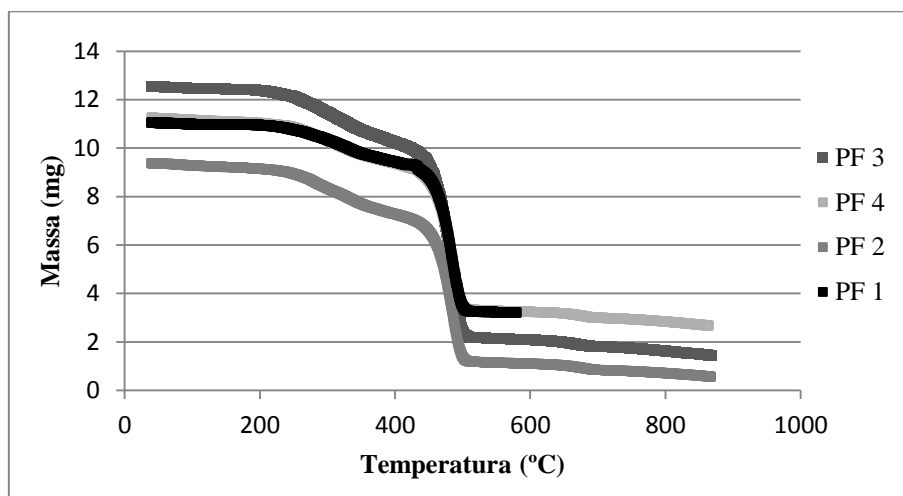


Figura 4.17-Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de perda de massa apresentam duas perdas de massa significativas, para a explicação deste facto apresenta-se de seguida o gráfico que representa a curva de fluxo de calor e a curva de perda de massa.

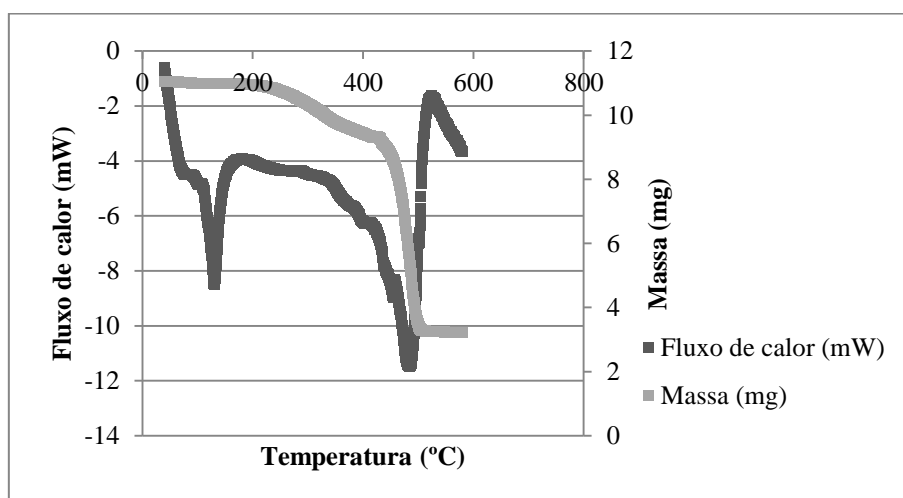


Figura 4.18- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.

Como podemos ver pelo gráfico acima não existe perda de massa associada ao pico de fusão o que era de se esperar, uma vez que é o que se verifica para os polímeros puros estudados anteriormente. Já em relação aos picos de degradação temos duas perdas de massa relevantes o que se pode constatar na figura 4.18 em que a primeira está associada à primeira variação observada na curva de fluxo de calor e onde começam a aparecer os primeiros picos de degradação ainda pouco acentuados, já a segunda perda de calor e a de maior relevo equivale ao

momento em que se encontram os maiores picos de degradação da curva de fluxo de calor, o que vai de encontro ao observado para os polímeros puros. Contudo, ao contrário do que acontece nos polímeros puros, neste caso a massa inicial não é totalmente degradada, ficando sempre impurezas no fim dos ensaios.

O mesmo tipo de ensaio foi feito para mais duas velocidades (20°C/min e 50°C/min) como fizemos para os polímeros puros anteriormente, para cada uma destas velocidades o ensaio foi repetido três vezes, para se verificar a reprodutibilidade na amostra como feito anteriormente para a velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min obteve-se os seguintes dados experimentais para o fluxo de calor:

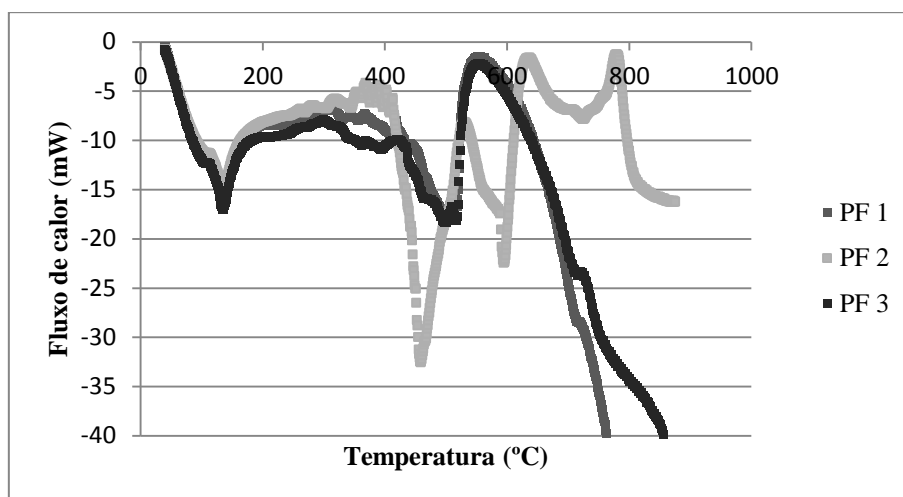


Figura 4.19- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 20°C/min.

Pode-se ver que não existe uma reprodutibilidade estrita entre as amostras como já se tinha verificado para a velocidade de aquecimento de 10°C/min, o que é natural tratando-se de plástico reciclado que pode ter vários tipos de componentes. Contudo dos três ensaios efectuados dois deles são semelhantes, na tabela seguinte encontram-se os picos de fusão e de degradação:

Tabela 4.9- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 20°C/min para o plástico filme.

	Pico de fusão	Picos de degradação	
		Temperatura (°C)	
		1°	2°
PF 1	134,40	414,63	500,39
PF 2	137,17	400,49	460,47
PF 3	135,66	395,75	501,63

Como podemos ver pela figura 4.19 e pela tabela 4.9, temos 2 picos de degradação mais relevantes o primeiro é um ligeiro ombro já o segundo é o pico de maior área, os valores são semelhantes para dois dos ensaios o que se distingue mais é o ensaio 2, o que se pode dever a diversos factores, como já referido anteriormente; em relação ao ensaio 2 existem outros picos com área significativa como o pico a 595°C e o pico a 674°C.

Comparando agora o plástico filme com os polímeros puros estudados anteriormente para a velocidade de aquecimento de 20°C/min temos que:

Tabela 4.10- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

	Pico de fusão	Pico de degradação
	Temperatura (°C)	
PF	134,40	500,39
PEAD	143,84	498,76
PEAB	122,438	488,784

Como já verificado para a velocidade de 10°C/min, o mesmo acontece para a velocidade de 20°C/min, o que era esperado. As temperaturas dos picos do polietileno de alta densidade são as que mais se assemelham às temperaturas dos picos do plástico filme. Sendo o pico de degradação do plástico filme com maior área o que tem temperatura semelhante aos PEAD, isto mostra que apesar de a amostra ser um resíduo plástico com vários componentes o que se encontra em maior percentagem é o PEAD.

Observando os dados experimentais obtidos pela TG, observamos as seguintes curvas de perda de massa:

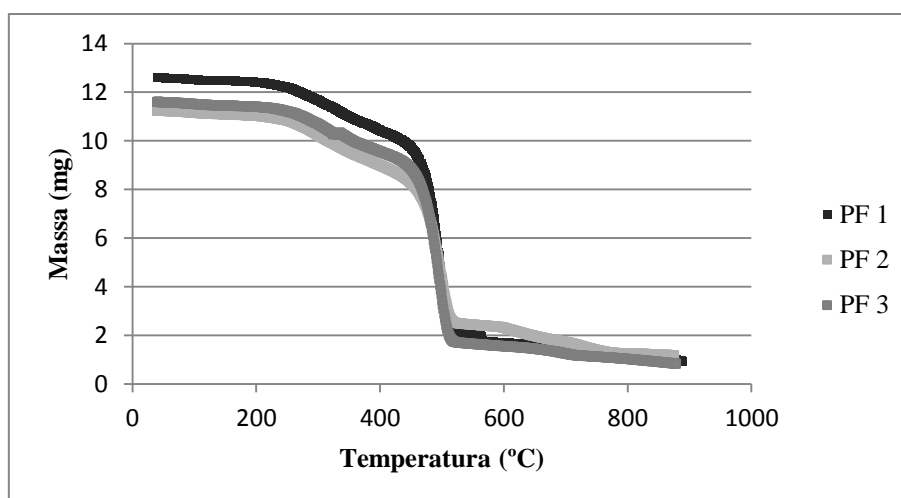


Figura 4.20- Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Verifica-se uma situação semelhante a que acontece para a velocidade de 10°C/min, tendo os três ensaios as curvas com andamentos similares, começando a ter uma ligeira perda de massa aos 210°C e tendo o seu maior pico de perda de massa aos 500°C que corresponde ao maior pico na curva de fluxo de calor, como podemos ver na figura seguinte para o plástico filme (ensaio 1) a 20°C/min:

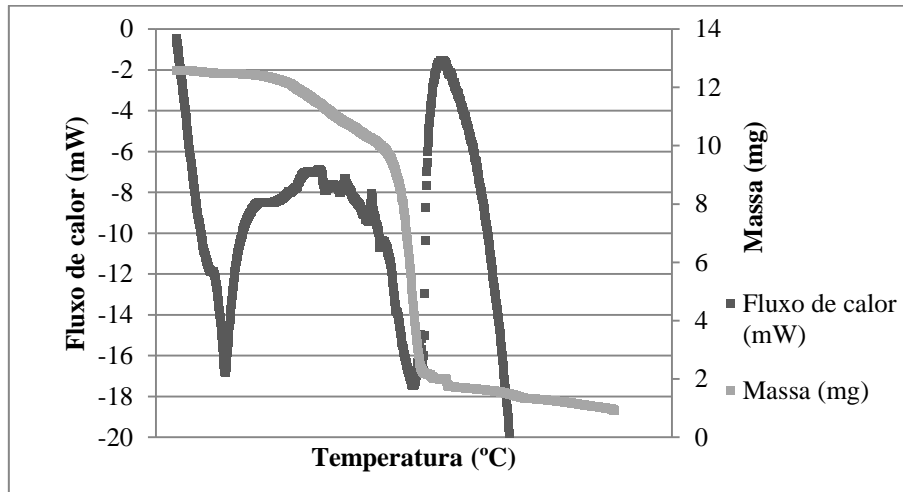


Figura 4.21- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 20°C/ min.

Por último foi estudada a velocidade de aquecimento de 50°C/min, foram feitos três ensaios de modo semelhante a velocidade anterior de modo a estudar a reprodutibilidade da amostra. A figura que se segue mostra os resultados experimentais obtidos pela DSC.

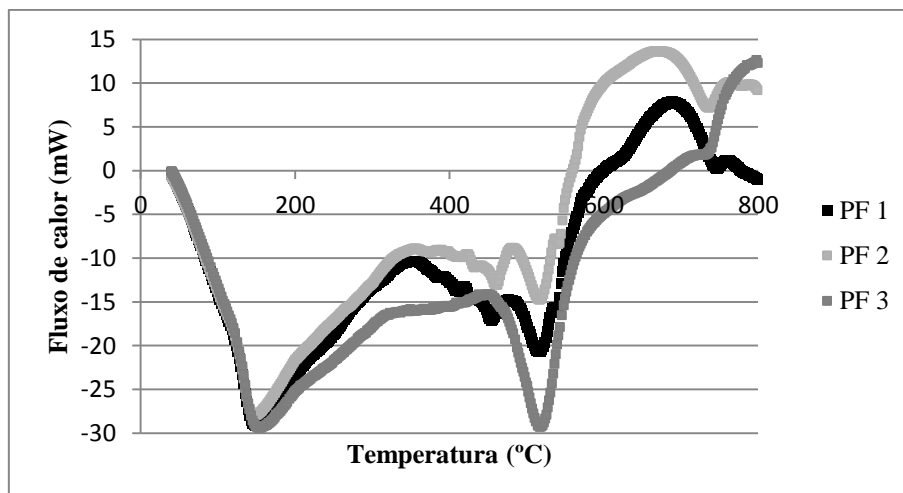


Figura 4.22- Curvas de fluxo de calor para o Plástico filme a uma velocidade de 50°C/min.

Como nos ensaios para as velocidades de 10°C/min e 20°C/min, é possível observar que não existe homogeneidade perfeita entre as várias amostras, mas é possível obter reprodutibilidade entre os ensaios uma vez que para todas as velocidades se obtém o mesmo pico de fusão e os mesmos picos de degradação.

A tabela seguinte mostra os picos de fusão e degradação para a velocidade de aquecimento de 50°C/min:

Tabela 4.11- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para a velocidade de aquecimento de 50°C/min para o plástico filme.

	Pico de fusão	Picos de degradação		
		Temperaturas (°C)		
		1°	2°	3°
PF 1	149,33	454,37	518,59	749,44
PF 2	149,28	462,43	518,49	674,34
PF 3	156,83	-	519,09	-

Pela figura 4.22 e pela tabela 4.11 podemos ver que existem dois ensaios similares e um terceiro ligeiramente diferente; apesar disso os três ensaios têm um pico em comum o pico aos 520 °C.

Comparando agora as temperaturas dos picos de fusão e degradação do plástico filme com as dos polímeros puros podemos ver que o pico de fusão é um pouco inferior ao que seria de esperar para o pico de fusão do polietileno de alta densidade mas o pico de degradação é próximo do deste, o que vai de encontro ao verificado para as anteriores velocidades.

Tabela 4.12- Comparação dos picos de fusão e degradação para os vários polímeros a uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.

	Pico de fusão	Pico de degradação
	Temperatura (°C)	
PF	149,33	518,59
PEAD	159,30	527,17
PEAB	158,005	509,63

Em relação a massa esta tem um comportamento semelhante aos ensaios a outras velocidades, como podemos verificar pela figura seguinte:

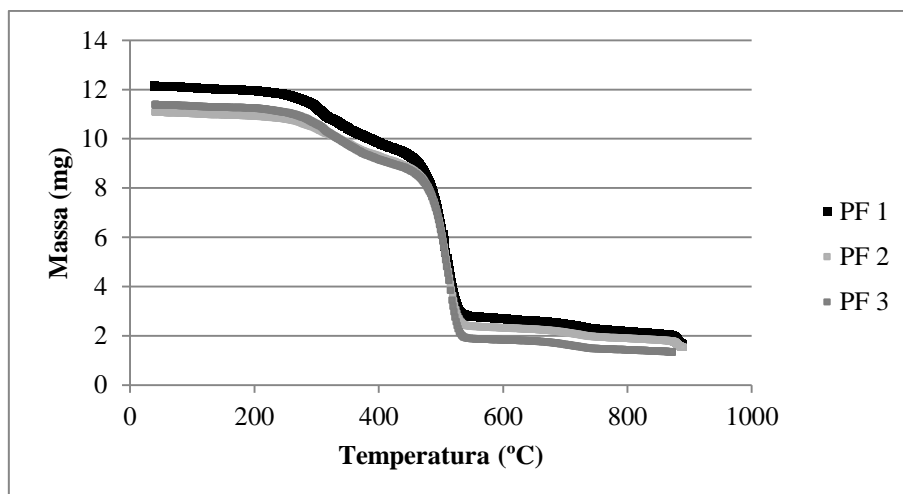


Figura 4.23-Curvas de perda de massa para o plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 50°C/min.

Representando agora a curva de fluxo de calor e a curva de perda da massa podemos observar que, a curva de perda de massa esta associada aos picos de degradação e em relação ao pico de fusão, tal como nos plásticos puros, não existe perda de massa associada, tal como esperado e já verificado para as restantes velocidades de aquecimentos estudadas.

Comparando agora as curvas de DSC para as três velocidades de aquecimento, temos que:

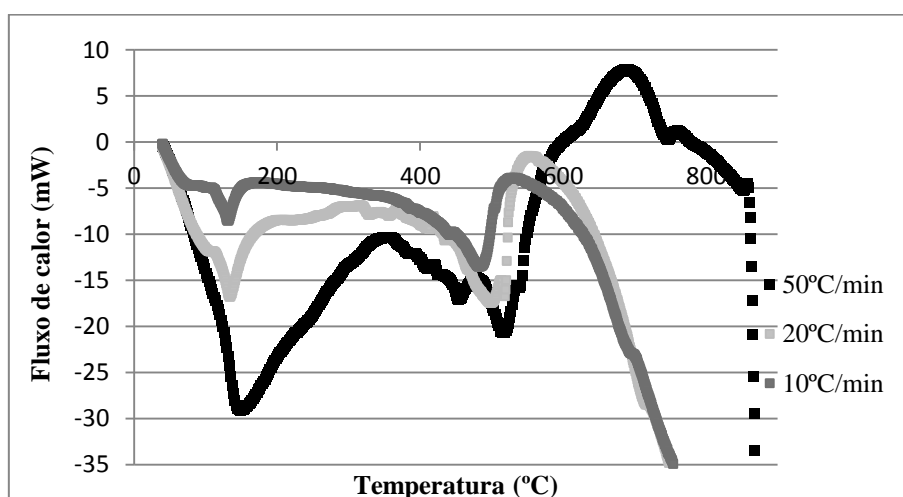


Figura 4.24- Curvas de Fluxo de calor para o plástico filme a várias velocidades.

A figura 4.24 mostra o sinal de DSC para as três velocidades de aquecimento testadas (10,20 e 50 °C/min). O primeiro pico representado corresponde ao ponto de fusão que vai tendo

maior largura à medida que a velocidade vai aumentando tal como se verificou para o PEAD os picos seguintes correspondem aos picos de degradação sendo o pico de maior intensidade o pico com uma temperatura semelhante ao pico de degradação do PEAD. A tabela seguinte mostra as temperaturas de fusão e degradação para as três velocidades de aquecimento.

Tabela 4.13- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para as diferentes velocidades de aquecimento para o Plástico Filme.

Velocidade (°C/min)	Pico de fusão	Pico de degradação
	Temperatura (°C)	
10	133,15	485,59
20	134,40	500,39
50	149,33	518,59

Podemos verificar que existe um aumento da temperatura de máximo corresponde ao pico de fusão à medida que a velocidade aumenta, já em relação à temperatura de degradação do pico de maior intensidade, esta também vai aumentando e é muito semelhantes às temperaturas de degradação observadas para os picos do PEAD às várias velocidades de aquecimento.

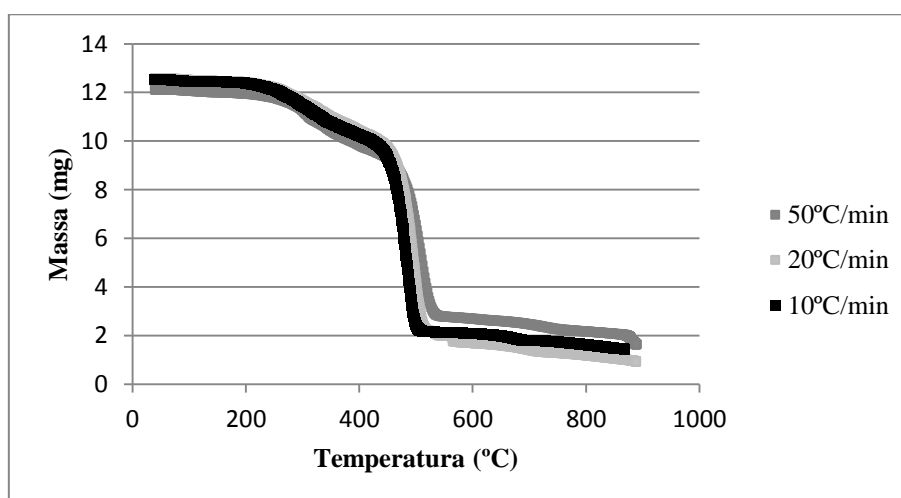


Figura 4.25- Curva de perda de massa para as várias velocidades de aquecimento para o plástico filme.

A figura 4.25 acima corresponde às curvas de perda de peso do plástico filme a três velocidades de aquecimento distintas (10,20 e 50°C/min), o andamento das curvas é semelhante para as três velocidades.

4.4.1.2. Modelo cinético

Foi utilizado um modelo matemático da mesma forma que utilizado para os polímeros puros, de modo a ajustar os dados experimentais. O modelo é igual ao já explicado anteriormente e foi aplicado de maneira semelhante, usando um único conjunto de parâmetros para descrever os três conjuntos de resultados experimentais (para as três velocidades de aquecimento), a exceção do alfa, que depende da velocidade de aquecimento. Uma vez que, a amostra de plástico filme contém vários picos, foi apenas ajustado o pico correspondente ao polietileno.

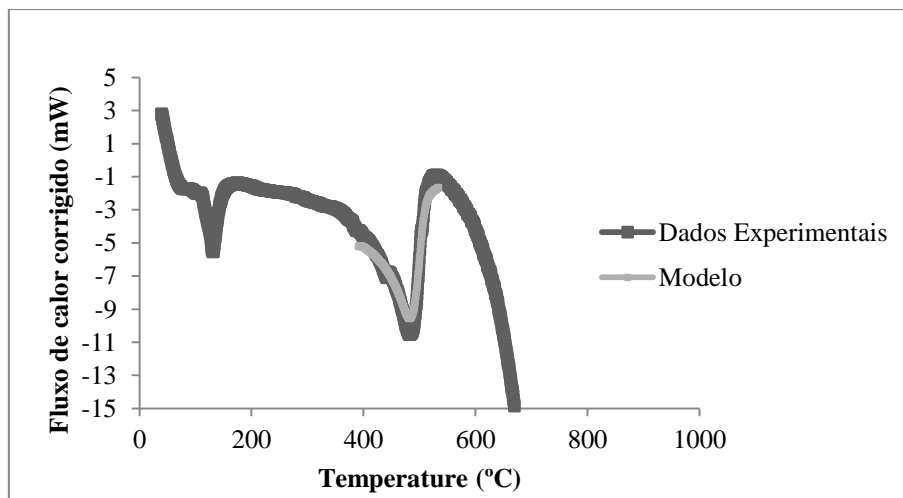


Figura 4.26- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

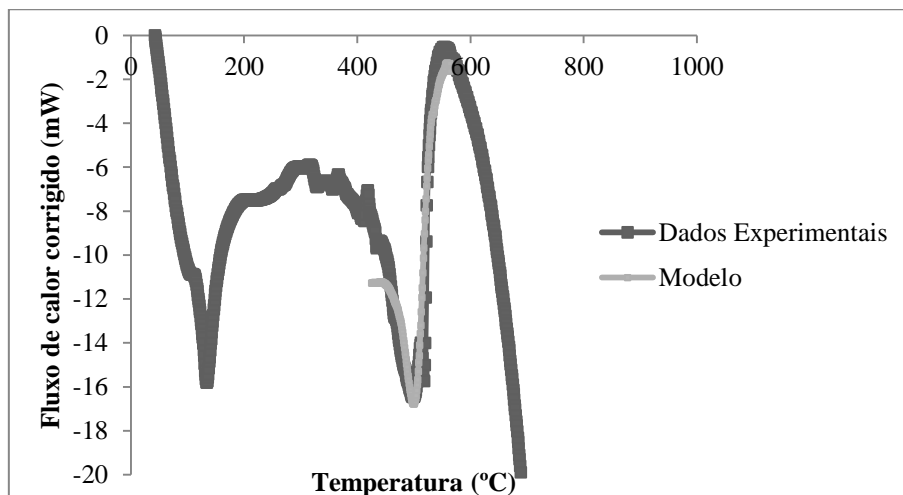


Figura 4.27- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

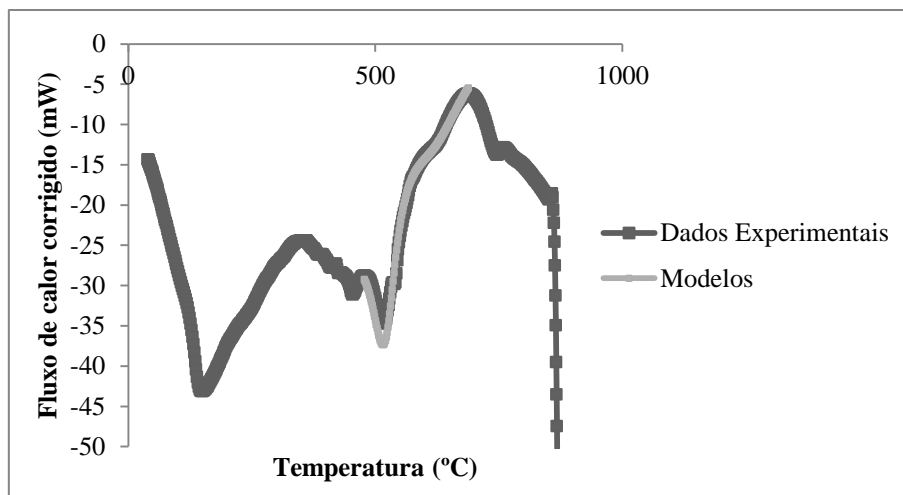


Figura 4.28- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido do ensaio de plástico filme para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Tabela 4.14- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do plástico filme para as três velocidades de aquecimento.

Parâmetros Cinéticos	10°C/min	20°C/min	50°C/min
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
$E_a (kJ.mol^{-1})$	91	91	91
$\Delta H_{c-c} (KJ.mol^{-1})$	13	13	13
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$1,5 \times 10^{-2}$	5×10^{-1}	$1,59 \times 10^{-2}$
$\Delta H_{vap} (J.g^{-1})$	185	185	185
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	3,36	3,36	3,36

Podemos observar que o ajuste não é dos melhores, isto deve-se principalmente a falta de homogeneidade da amostra, como já discutido anteriormente. Sendo assim este modelo pode não ser o mais adequado para as amostras de plástico filme.

Comparando agora os parâmetros obtidos para o plástico filme com os obtidos para PEAD e PEBD temos que:

Tabela 4.15- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para o plástico filme, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.

Parâmetros Cinéticos	PF	PEAD	PEBD
$k_{ref} (300^{\circ}C) (min^{-1})$	$1,5 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-6}$	2×10^{-4}
$E_a (kJ.mol^{-1})$	91	91	125
$\Delta H_{c-c} (KJ.mol^{-1})$	13	2788	26
$\alpha (mol\ lig.g^{-1})$	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-2}$
$\Delta H_{vap} (J.g^{-1})$	185	132	135
$C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	3,36	1,48	1,34

Podemos ver que apesar de não termos um bom ajuste para os dados experimentais do plástico filme, os parâmetros são na mesma ordem de grandeza aos encontrados para as amostras de polietileno. O que pode ser explicado pela forma como o ajuste foi feito, uma vez que a amostra não é homogênea não se consegue fazer um bom ajuste utilizando parâmetros iguais para as três velocidades.

4.5. Amostras de plástico filme com catalisador

4.5.1. Analise DSC/TG

De modo a testar o efeito do catalisador no ensaio de plástico filme a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, foi feito um ensaio semelhante aos explicados anteriormente mas agora juntando mais ou menos um miligrama de HZM-5 ao plástico filme. Foram realizados três ensaios semelhantes uma vez que nos deparamos com problema da homogeneidade da amostra.

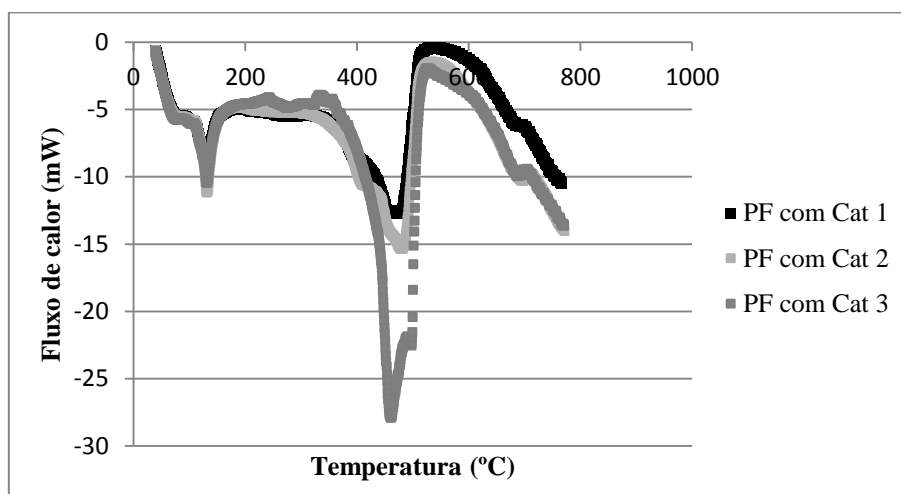


Figura 4.29- Curvas de Fluxo de calor para o plástico filme com catalisador à velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.16-Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o Plástico Filme com catalisador a velocidade de 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
		1°	2°	
PF com Cat 1	132,456	477,88	754,481	
PF com Cat 2	132,611	480,92	697,358	
PF com Cat 3	132,724	462,01	677,709	

Pela figura 4.29 e tabela 4.16 acima podemos ver que apesar de um dos ensaios parecer diferente dos outros dois, todos os ensaios apresentam os mesmos picos a mais ou menos as mesmas temperaturas, o que indica a existência de reprodutibilidade entre os ensaios.

Quanto a curva dada pela TGA, esta tem o andamento esperado, semelhante ao comportamento do plástico filme sem catalisador como podemos observar na figura seguinte.

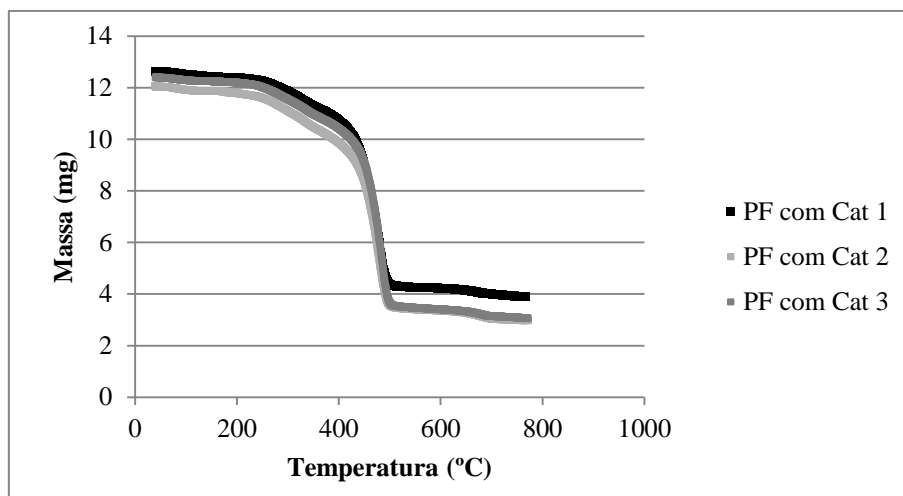


Figura 4.30- Curva de perda de massa para o plástico filme com catalisador a velocidade de aquecimento de 10°C/min.

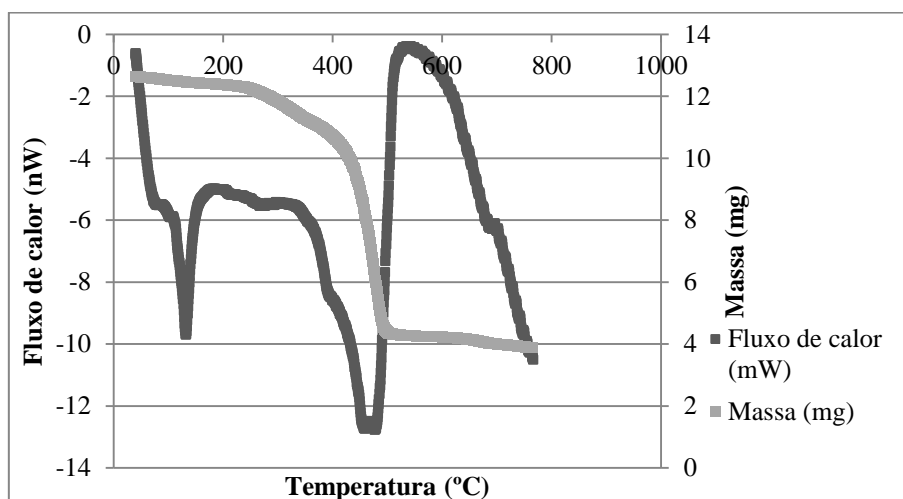


Figura 4.31- Representação da curva de fluxo de calor com a curva de perda de massa para o Plástico Filme com Catalisador (ensaio 1) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/ min.

Podemos ver pela figura 4.31 que o comportamento é semelhante ao que acontece para o plástico filme sem catalisador, existindo perda de massa apenas associada aos picos de degradação e não existe essa perda associada ao pico de fusão, o que vai de encontro com o que já tem vindo a ser observando ao longo deste trabalho.

Comparando agora as curvas de calor para o plástico filme com e sem catalisador obtemos o seguinte:

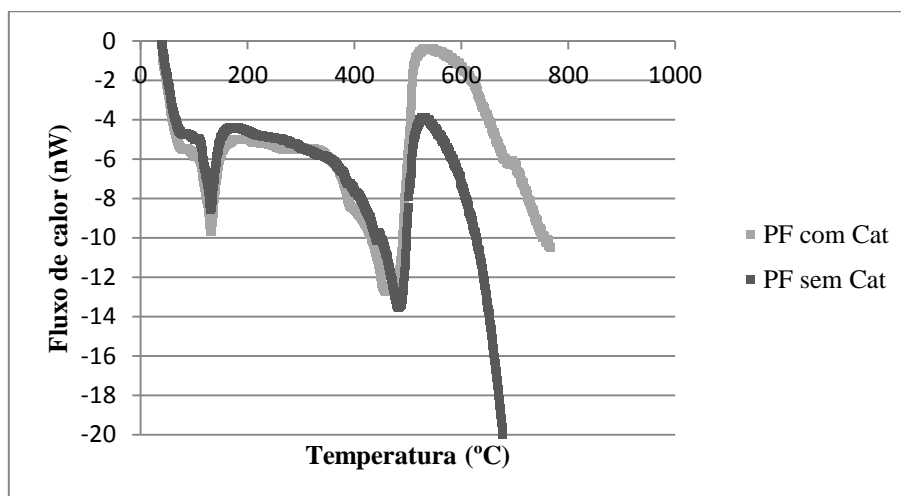


Figura 4.32- Comparação do plástico filme com e sem catalisador a velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 4.17- Temperaturas dos picos de fusão e de degradação para o Plástico Filme com e sem catalisador a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

	Pico de fusão	Picos de degradação
	Temperatura (°C)	
PF com Cat	132,456	477,88
PF sem Cat	134,20	482,62

A acção do catalisador no ensaio de plástico filme é a esperada, uma vez que a degradação acontece a uma temperatura ligeiramente mais baixa com catalisador do que sem catalisador, como podemos comprovar pela figura 4.32 e pela tabela 4.17. No entanto, seria desejável que houvesse uma diminuição de temperatura do pico de degradação mais acentuada, como acontece com o PEAD já descrito em diversos trabalhos anteriores [17,26,28]. Este facto deve-se provavelmente aos vários contaminantes, componentes desconhecidos, que a amostra contém, não nos sendo para já possível chegar alguma conclusão definitiva, e apenas constatar o facto de que a catalisador não tem grande influência sobre as amostras de plástico filme, o que indicia que esses contaminantes podem desactivar o catalisador .

4.5.2. Testes a actividade do catalisador

4.5.2.1. Plástico Filme e PEAD

De modo a testar a influência desses contaminantes na actividade do catalisador foi feito um ensaio (plástico filme com catalisador reutilizado – PF com Cat reu) onde se reutilizava o

catalisador já utilizado uma primeira vez num ensaio de degradação de plástico com uma nova quantidade de plástico filme e obtivemos os seguintes resultados:

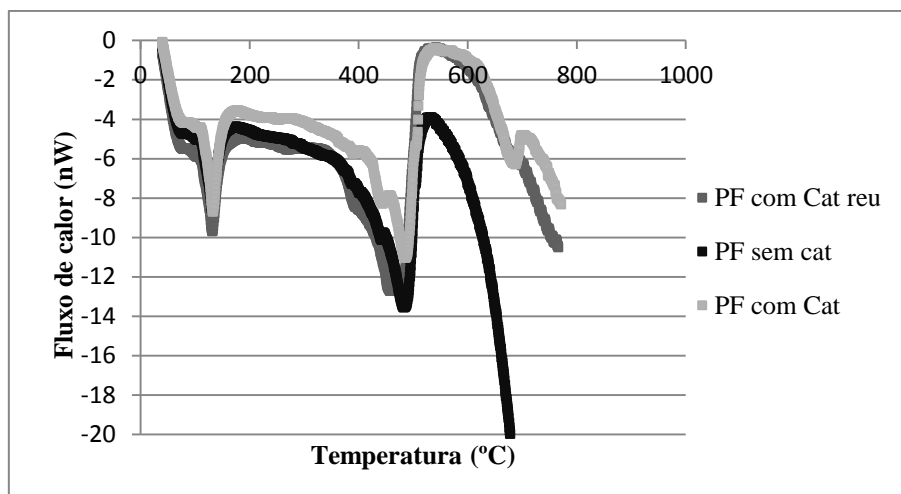


Figura 4.33- Comparação dos ensaios com plástico filme com e sem catalisador com o ensaio com catalisador reutilizado a velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 4.18- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o plástico filme com, sem catalisador e com catalisador reutilizado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

	Pico de fusão	Picos de degradação
	Temperatura (°C)	
PF com Cat	132,456	477,88
PF sem Cat	134,20	482,62
PF com Cat reu	133,08	485,27

No fim do ensaio de reutilização do catalisador, este aparenta estar desactivado uma vez que, como podemos comprovar pela figura e tabela acima o pico degradação encontra-se a uma temperatura muito próximo da temperatura de degradação do plástico filme sem catalisador.

Contudo não é possível chegar a nenhuma conclusão definitiva sobre o catalisador com os ensaios feitos anteriormente. Então foi feito um novo ensaio com catalisador reutilizado (já tendo sido este catalisador utilizado uma primeira vez num ensaio com plástico filme) mas desta vez na transformação de PEAD puro, de modo a observar qual a actividade do catalisador para o PEAD depois de ter sido utilizado para o plástico filme.

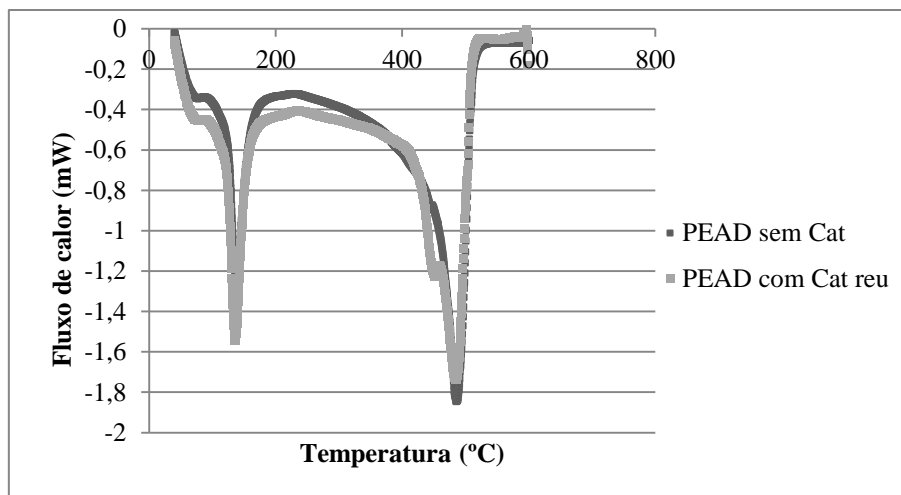


Figura 4.34- Comparação da curva de fluxo de calor do PEAD sem catalisador e com catalisador reutilizado a uma velocidade de 10°C/min.

Como podemos ver pela figura 4.34 o pico de degradação estão praticamente sobrepostos tanto com catalisador como sem catalisador, o que não seria de esperar se o catalisador estivesse activo uma vez que, segundo a literatura [26], o pico de degradação na presença de catalisador deveria ser aproximadamente a uma temperatura de 402 °C e este está a ocorrer aproximadamente a uma temperatura de 486 °C que é praticamente a mesma temperatura que ocorre o pico para o PEAD sem utilização de catalisador (485°C). Contudo, o ensaio com reutilização do catalisador, ainda é ligeiramente diferente do ensaio do PEAD puro; nota-se também que existe ainda um pequeno pico antes do pico principal, provavelmente devido a degradação do polietileno, o que pode mostrar que o catalisador ainda não se encontra totalmente desactivado.

Foi então continuado a utilizar o mesmo catalisador reutilizado e foi-se sempre adicionando novas quantidades de PEAD puro, para ver como ia evoluindo a actividade do catalisador.

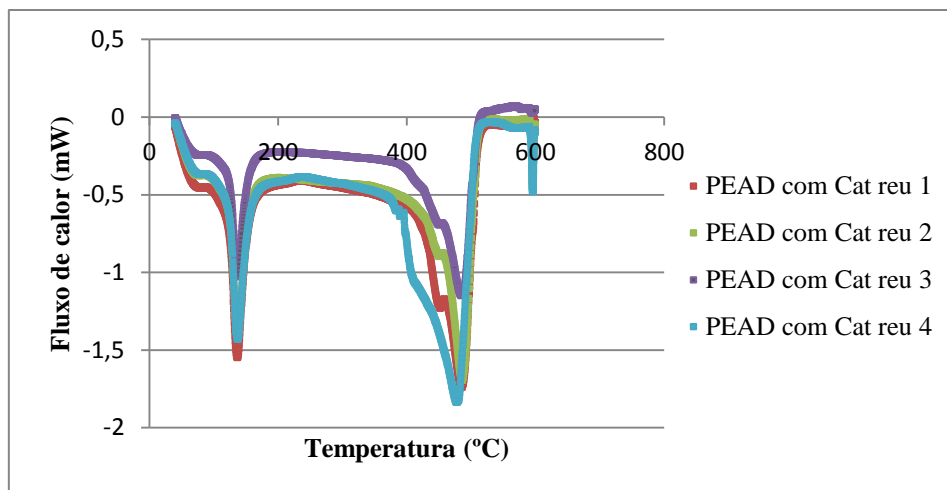


Figura 4.35- Curvas de fluxo de calor par as várias reutilizações do catalisador com PEAD puro a uma velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.19- Temperaturas de degradação para os picos de degradação do PEAD com catalisador reutilizado a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Picos de degradação	
	Temperatura (°C)
PEAD com Cat reu 1	486,10
PEAD com Cat reu 2	486,82
PEAD com Cat reu 3	487,48
PEAD com Cat reu 4	488,24

O gráfico aparenta uma ligeira desactivação progressiva do catalisador à medida que vamos fazendo mais ensaios com o mesmo, o que é confirmado pela tabela 4.19 onde as temperaturas dos picos de degradação vão aumentando ligeiramente a medida que utilizamos mais o catalisador. O que vai de encontro a que no final do ensaio de plástico filme o catalisador não perde totalmente a sua actividade, apesar de ser ligeira ainda existe alguma actividade no final do ensaio. O facto de o catalisador não ter o resultado desejado em relação aos ensaios de plástico filme pode dever-se então aos vários componentes desconhecidos contidos na amostra e que podem estar a impedir um melhor desempenho do ensaio na presença do catalisador HZM-5. De notar, no entanto, que aparece sempre um pico a temperaturas inferiores, que se mantém nas várias utilizações, indiciando que não há uma desactivação total do catalisador.

4.6. Plástico Filme e Hidrocarbonetos (C30, C40, C50)

Nesta subcapítulo vão ser estudados três hidrocarbonetos, de modo a ver a sua influência na degradação do plástico filme.

4.6.1. Plástico Filme e Triacotano (C30)

Uma vez que os testes feitos com catalisador mostraram que havia desactivação do mesmo após a primeira utilização, foi tentada uma nova estratégia de modo a ter resultados mais interessantes introduzindo um hidrocarboneto que permitisse prolongar a vida útil do catalisador.

A nível industrial, o objectivo seria tratar o plástico filme misturado-o com as cargas de craking na refinaria. Então fomos ver como se comportava o plástico filme na presença de hidrocarbonetos e do catalisador.

Inicialmente foi testado só o hidrocarboneto (a quantidade de hidrocarbonto foi de aproximadamente 8 mg para o ensaio com e sem catalisador, a quantidade de catalisador utilizada foi de 1 mg), para ver o seu andamento tanto com (C30 com cat) como sem catalisador (C30 sem cat) e obteve-se o seguinte resultado:

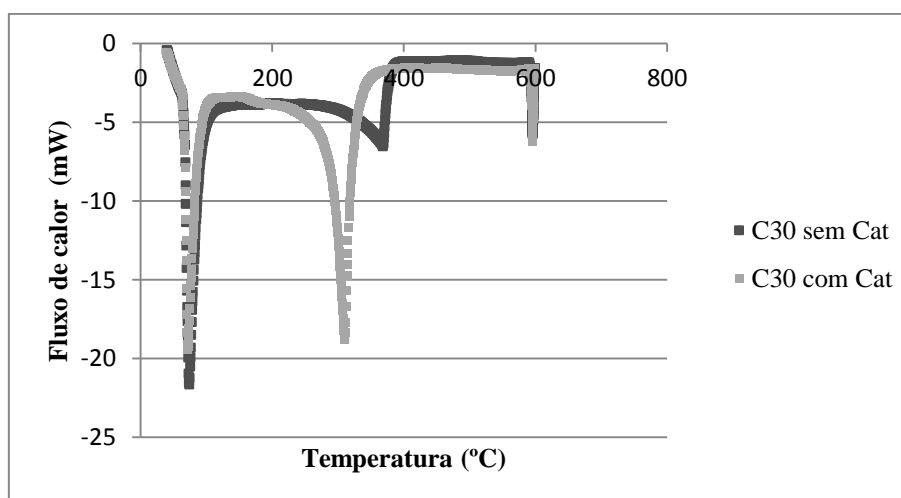


Figura 4.36- Curvas de fluxo de calor para o C30 com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.20- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C30 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min..

	Pico de fusão	Picos de degradação
	Temperatura (°C)	
C30 sem Cat	74,68	369,21
C30 com Cat	72,46	310,89

Podemos observar então que os picos de fusão são praticamente iguais, o que era o esperado, em relação ao pico de degradação este diminui cerca de 50°C, quando o catalisador é utilizado.

Foi então feito um ensaio de plástico filme com C30 adicionando o catalisador, usando uma maior quantidade de plástico filme em relação à quantidade de hidrocarboneto (10,87 mg de plástico filme e 7,45 mg de hidrocarboneto); a quantidade de catalisador é a mesma até agora utilizada para todos os ensaios com catalisador, ou seja mais ou menos 1 mg.

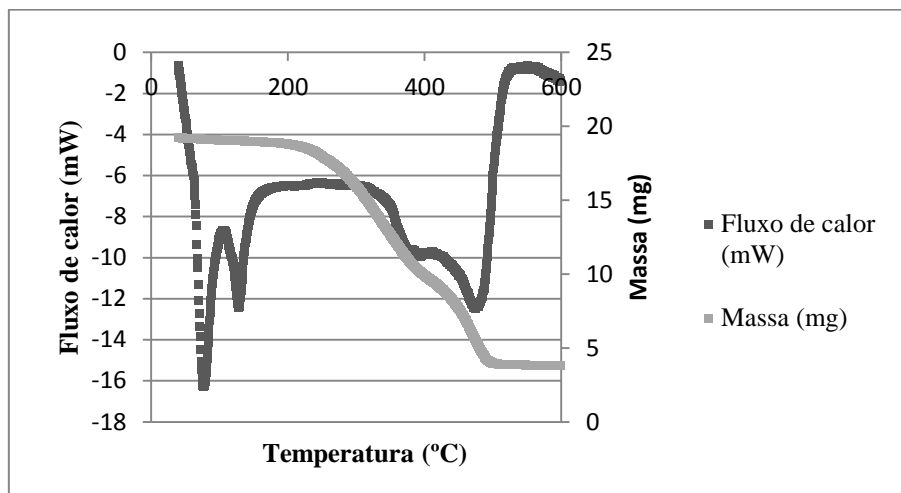


Figura 4.37- Curva de Fluxo de calor e massa para o plástico filme com C30 na presença de catalisado, a 10°C/min.

Podemos ver pela curva de fluxo de calor que existem dois picos de fusão e dois picos de degradação, em relação a massa não existe perda de calor associada ao pico de fusão e existe sim perda de massa associada aos picos de degradação, o que era esperado.

Comparado o ensaio de plástico filme com C30 na presença de catalisador (Pf+ C30+cat) com os ensaios de C30 sozinho (C30 sem cat) e de C30 com catalisador (C30 com cat) obtivemos os seguintes resultados:

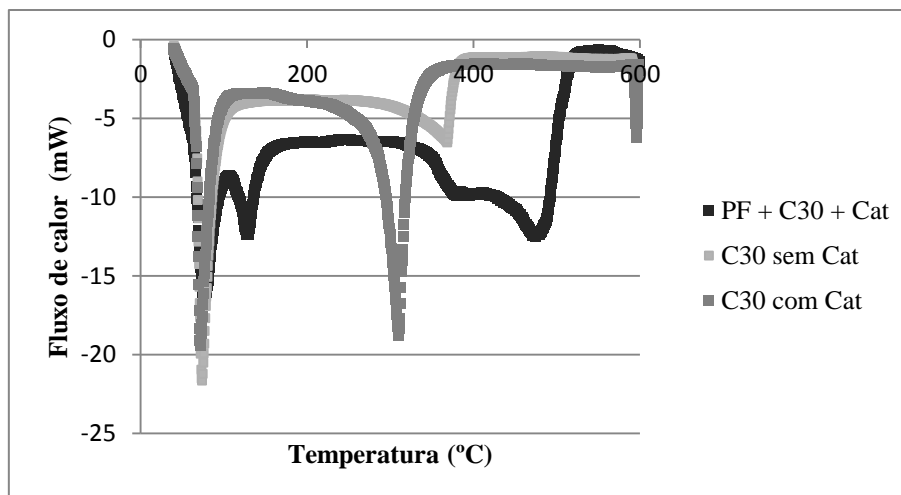


Figura 4.38- Comparação das curvas de fluxo de calor dos 2 ensaios de C30 com e sem catalisador com o ensaio do plástico filme com C30 na presença de catalisador a 10°C/min.

Na figura seguinte podemos observar a comparação entre o ensaio de plástico filme com C30 na presença de catalisador (Pf+C30+cat) com os ensaios de plástico filme (PF sem Cat) e de plástico filme com catalisador (PF com Cat).

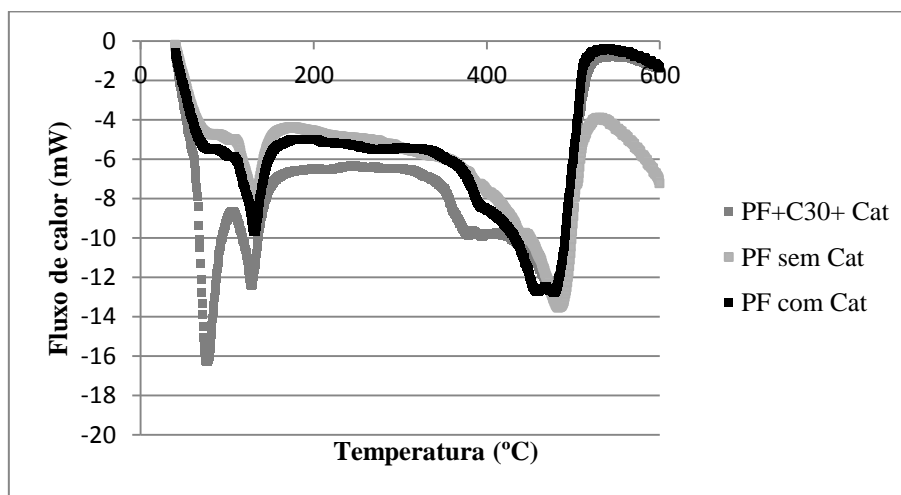


Figura 4.39- Comparação das curvas de fluxo de calor dos ensaios do plástico filme com e sem catalisador com o ensaio do plástico filme com C30 na presença de catalisador, a 10°C/min.

Tabela 4.21- Temperaturas de fusão e degradação para o plástico filme e C30, separadamente, com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C30 na presença de catalisador, a 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
Pf+C30+Cat	77,05	129,20	380,11	480,64
C30 sem Cat	74,68	-	369,21	-
C30 com Cat	72,46	-	310,89	-
PF sem Cat		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Observando as figuras e tabelas acima podemos ver que o primeiro pico de fusão do ensaio da mistura (PF+C30+Cat), corresponde ao pico de fusão do hidrocarboneto, e o primeiro pico de degradação corresponde ao pico de degradação do C30 sem catalisador, o que aparenta desactivação do catalisador; para reforçar esta ideia o segundo pico de degradação que corresponde ao plástico filme também se aproxima da temperatura de degradação do ensaio de plástico filme sem catalisador. A razão mais plausível para esta desactivação do catalisador, deve ser os vários resíduos desconhecidos constituintes da amostra de plástico filme e algum desses componentes deve estar a fazer o catalisador desactivar.

4.6.2. Plástico Filme e Tetracontano (C40)

Foi feito agora o mesmo estudo mas para o hidrocarboneto C40, a figura que se segue mostra os ensaios de C40 com e sem catalisador:

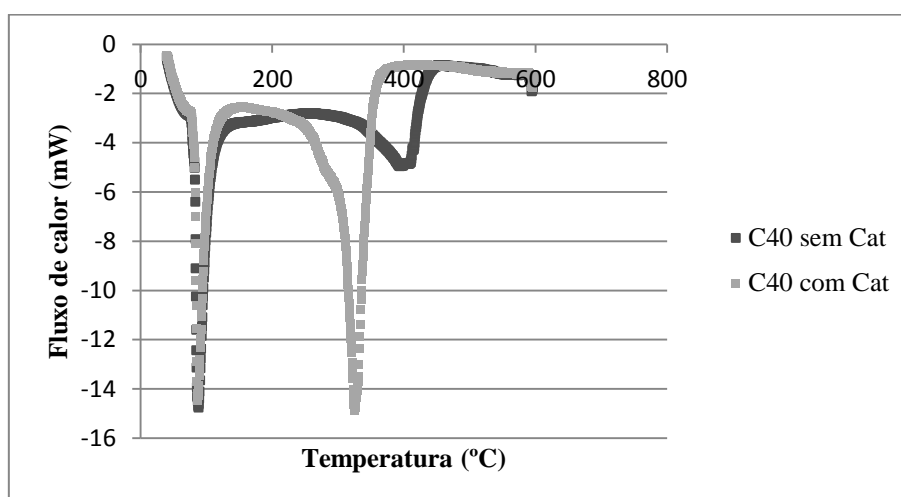


Figura 4.40- Curvas de fluxo de calor para o C40 com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.22- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C40 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

	Pico de fusão	Picos de degradação
	Temperatura (°C)	
C40 sem Cat	89,29	402,98
C40 com Cat	87,21	325,80

Podemos ver então que o catalisador tem efeito no ensaio de C40 tal como teve no hidrocarboneto anterior, tendo neste ainda maior efeito pois a temperatura do pico de degradação baixa cerca de 75 °C do ensaio sem catalisador para o ensaio com catalisador.

De seguida foi feita uma mistura semelhante a feita anteriormente para o C30 mas agora com C40 mantendo a quantidade de plástico filme maior que a quantidade de hidrocarboneto.

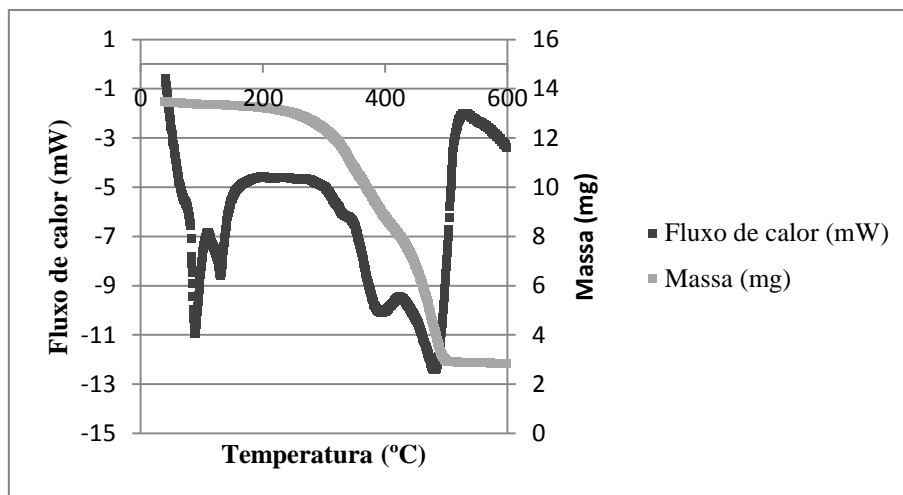


Figura 4.41- Curva de fluxo de calor e massa para o plástico filme com C40 na presença de catalisador, a 10°C/min.

Pela representação gráfica podemos ver que o ensaio segue a mesma linha do anteriormente feito com C30, o que era de esperar; deparamo-nos com dois picos de fusão e degradação, associados à presença do C40 como do plástico filme. Em relação a massa existe perda de massa associada aos dois picos de degradação.

Comparando agora os resultados obtivemos o seguinte:

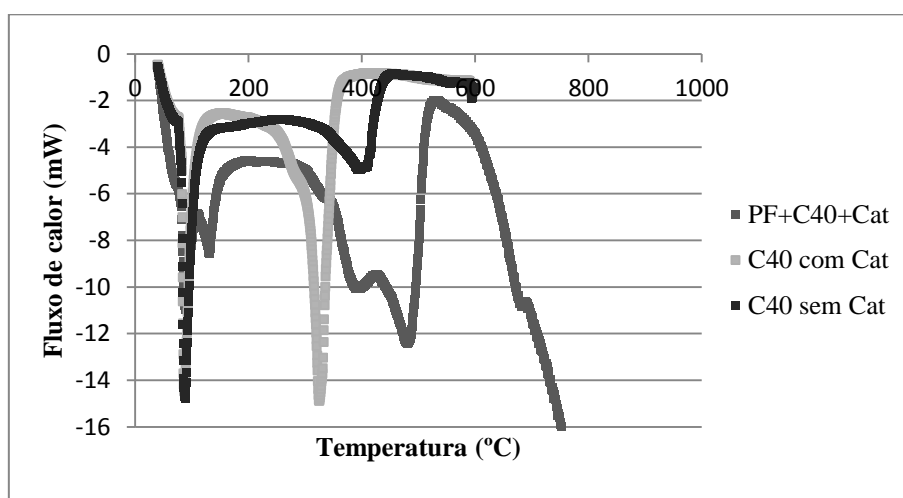


Figura 4.42- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do C40, com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C40 na presença de catalisador a 10°C/min.

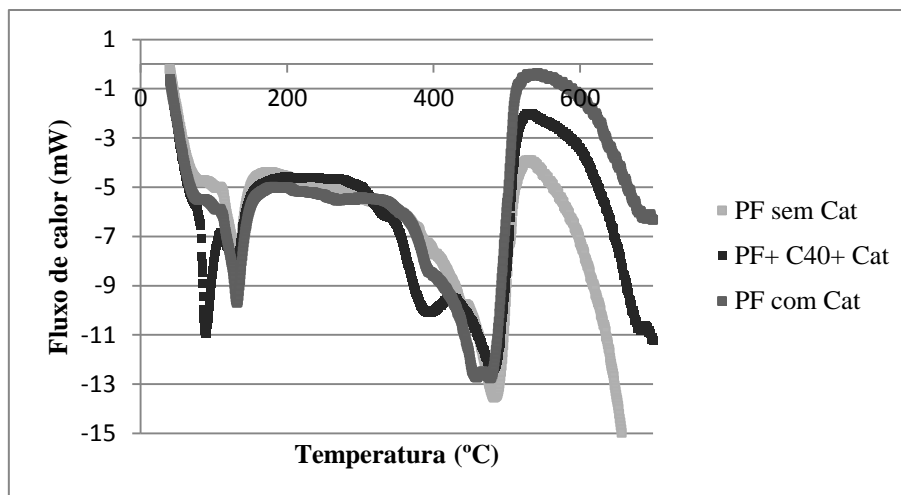


Figura 4.43- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do Plástico filme com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C40, na presença de catalisador a 10°C/min.

Tabela 4.23- Temperaturas de fusão e degradação para o Plástico filme e C40 com e sem catalisador e para o plástico filme mais C40 mais catalisador a 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF+C40+Cat	90,75	131,24	394,52	481,97
C40 sem Cat	89,29		402,98	-
C40 com Cat	87,21		325,80	-
PF sem Cat		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Podemos verificar que mais uma vez o catalisador aparenta não ter actividade uma vez que as temperaturas dos picos de degradação se encontram mais próximos das temperaturas dos ensaios sem catalisador do que dos picos dos ensaios com catalisador.

4.6.3. Plástico Filme e Pentacontano (C50)

Por último foi testado o pentacontano, fazendo o mesmo tipo de ensaios que anteriormente.

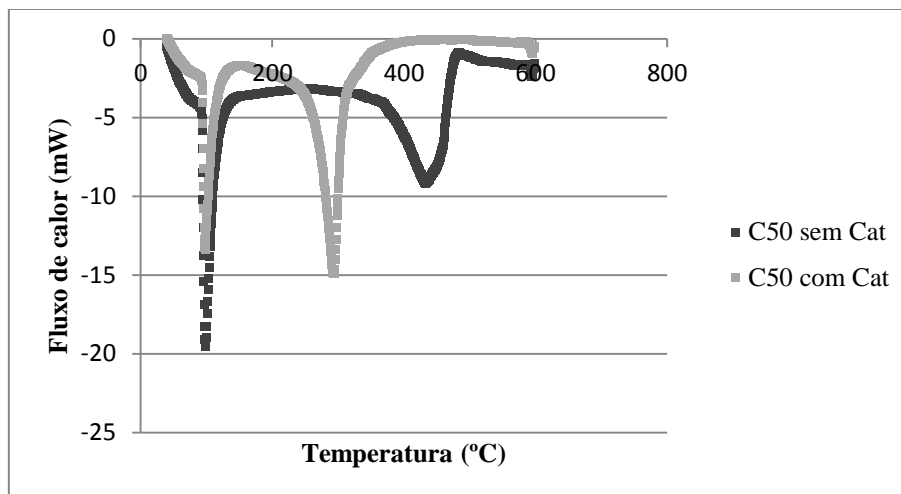


Figura 4.44- Curvas de fluxo de calor, correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.24- Temperaturas dos picos de fusão e degradação para o C50 com e sem catalisador para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

	Pico de fusão	Picos de degradação
	Temperatura (°C)	
C50 sem Cat	98,91	433,64
C50 com Cat	99,05	295,39

Observando os ensaios feitos para os três hidrocarbonetos podemos ver que quanto maior é a cadeia maior é o efeito do catalisador, uma vez que para o pentacontano exibe uma redução da temperatura de degradação de aproximadamente 135°C na presença de catalisador.

A figura que se segue representa as curvas de fluxo de calor e de massa para a degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 (quantidades semelhantes às utilizadas anteriormente).

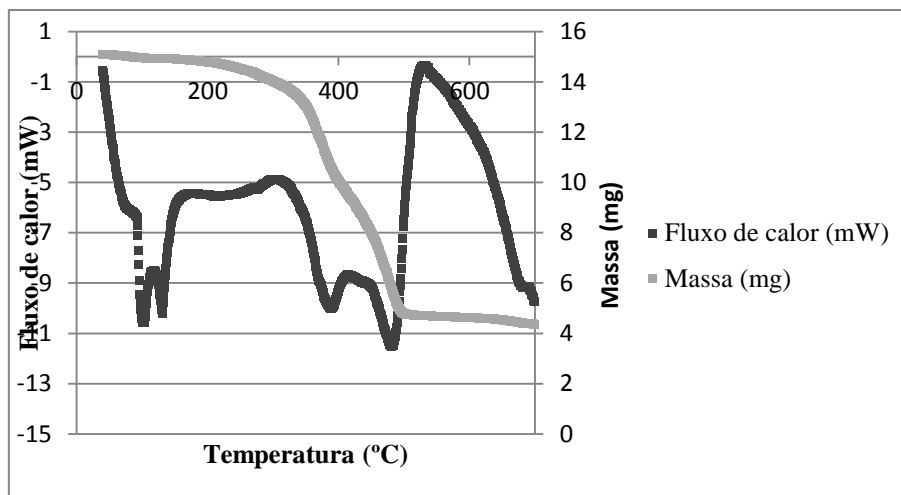


Figura 4.45- Curva de Fluxo de calor e massa corresponde à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 a 10°C/min.

A curva de fluxo de calor corresponde à degradação da mistura de plástico filme com o pentacontano tem um andamento semelhante a obtidas para as misturas com o tricontano e com o tetracontano, o mesmo acontece com a curva de perda de massa tendo apenas perda de massa associada aos picos de degradação.

De seguida apresentam-se as comparações da mistura com o plástico filme e com o pentacontano com e sem catalisador.

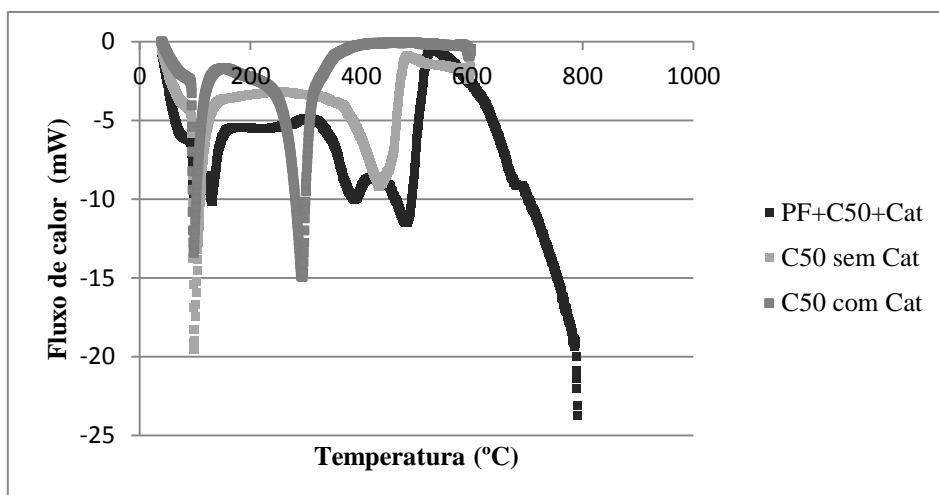


Figura 4.46- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador, e da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.

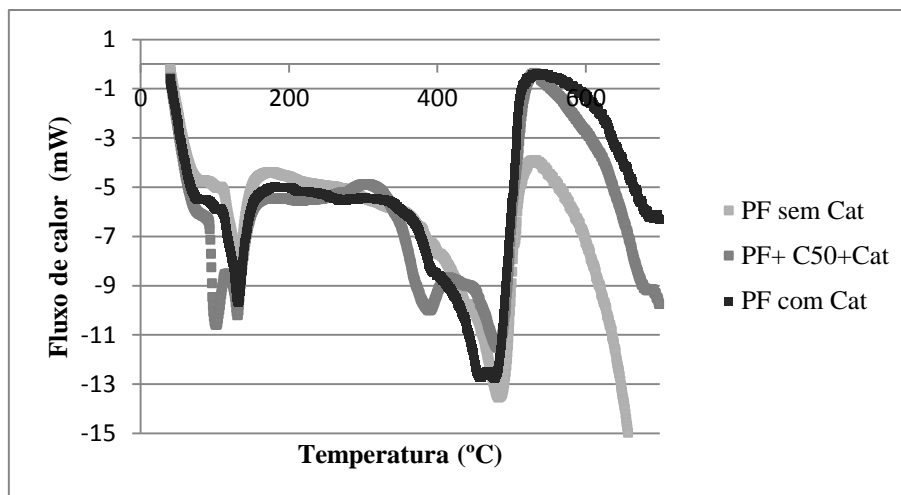


Figura 4.47- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.

Tabela 4.25- Temperaturas de fusão e degradação para o Plástico filme e C50 separadamente, com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.

	Picos de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF+C50+Cat	103,19	131,36	390,12	482,54
C50 sem Cat	98,91	-	433,64	-
C50 com Cat	99,05	-	295,39	-
PF sem Cat		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Podemos verificar que ao contrário do que acontecia com anteriores hidrocarbonetos (C30,C40), existe uma alteração na temperatura do pico de degradação do C50 na mistura uma vez que esta diminui 40°C em relação a temperatura do pico de degradação do C50 sem catalisador mas não atinge a temperatura de degradação do C50 só com catalisador que é de 295 °C, o que mostra que o catalisador apresenta actividade para o hidrocarboneto. Já em relação ao plástico filme isso não acontece o pico de degradação continua com uma temperatura próxima do plástico filme sem catalisador. Com estes resultados podemos concluir que o catalisador tem actividade para o pico do hidrocarboneto, mas ainda existe componente da amostra de plástico filme que desactivam o catalisador, não permitindo que este tenha actividade sobre o pico de degradação do plástico filme.

4.7. Misturas de hidrocarbonetos com plástico filme em proporções variadas:

Uma vez que com a proporção até agora utilizada, em que há uma quantidade de plástico filme superior à de hidrocarboneto, não foram obtidos resultados muito relevantes e apenas com o hidrocarboneto C50 se obteve um resultado relativamente interessante. Uma vez que, conseguimos ver alguma alteração com o catalisador na presença deste hidrocarboneto (C50), decidiu-se ensaiar o comportamento do catalisador sobre misturas com proporções diferentes de plástico filme e hidrocarboneto. Foi então feito um estudo com diferentes percentagens de plástico filme e de hidrocarboneto.

4.7.1. Plástico Filme e Triacontano (C30)

A quantidade de plástico filme utilizada neste ensaio foi de metade da quantidade de C30 (4,8 mg de plástico filme e 9,67 mg de hidrocarboneto, com uma proporção de 1:2), ao contrário de que tinha sido utilizado anteriormente em que a quantidade de plástico filme era superior à de triacontano (10,87 mg de plástico filme e 7,45 mg de hidrocarboneto). A quantidade de catalisador adicionado não foi alterada mantendo-se em aproximadamente 1 mg.

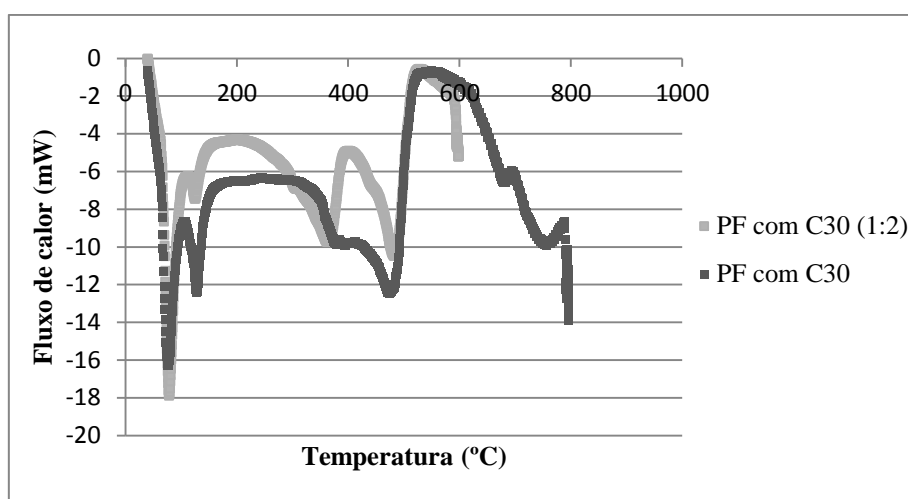


Figura 4.48- Curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C30 para duas proporções diferentes de plástico filme e triacontano na presença de catalisador, à velocidade de 10°C/min.

Podemos ver que alterando a massa de plástico filme e de hidrocarboneto, no caso do triacontano não existe grande alteração nas temperaturas dos picos, a maior alteração é no pico de degradação do hidrocarboneto (primeiro pico de degradação).

Tabela 4.26- Temperaturas de fusão e de degradação catalítica para as misturas de plástico filme e C30 com diferentes proporções entre o plástico filme e o hidrocarboneto na presença de catalisador, a uma velocidade de 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF com C30 (1:2)	79,31	127,12	364,37	483,95
PF com C30	77,05	129,20	380,11	480,64

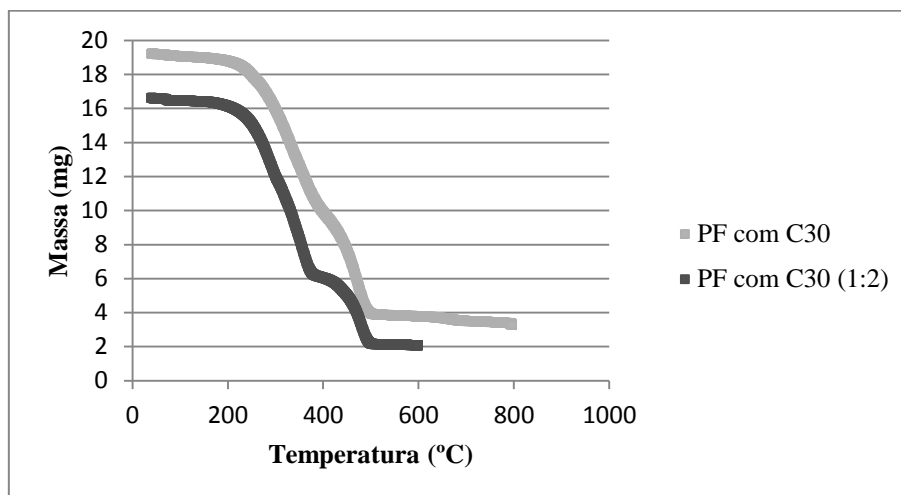


Figura 4.49- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C30 em diferentes proporções na presença de catalisador à velocidade de 10°C/min

Comparando as curvas de massa podemos ver que o andamento é semelhante, mas podemos ver também que a massa de hidrocarboneto é toda decomposta o que não se verifica com a massa de plástico filme, uma vez que existem alguns componentes que se mantêm no fim da experiência, não se decompõem.

Comparando agora com o hidrocarboneto temos :

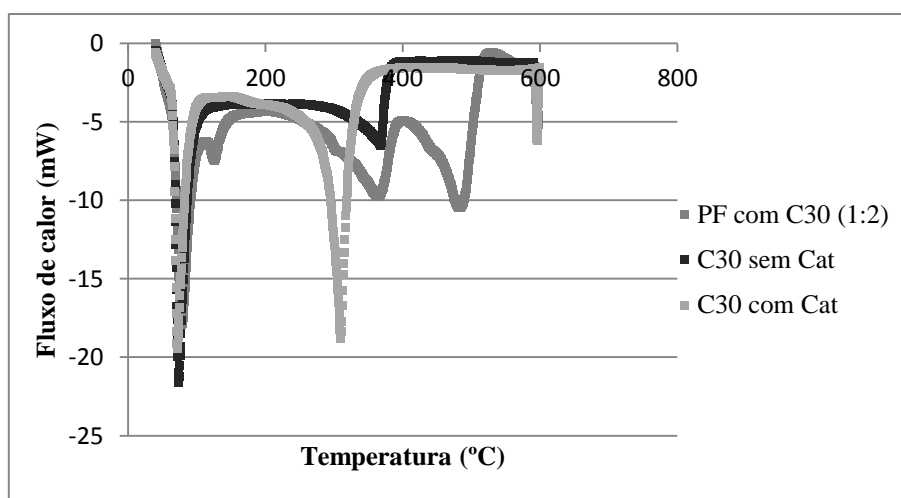


Figura 4.50- Curvas de fluxo de calor corresponde à degradação de C30, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C30 (proporção 2:1) na presença de catalisador a 10°C/min.

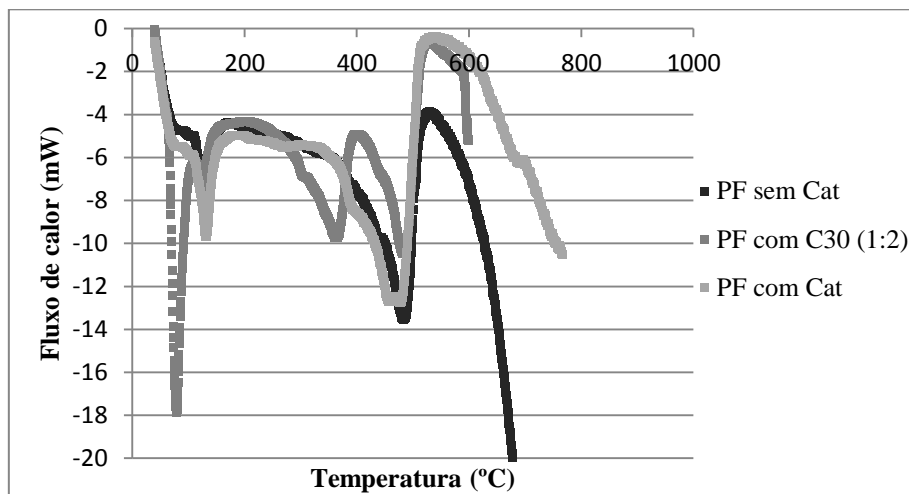


Figura 4.51- Curvas de fluxo de calor corresponde à degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C30 (proporção 2:1) na presença de catalisador a 10°C/min.

Tabela 4.27- Temperaturas de fusão e degradação correspondentes à degradação catalítica do Plástico filme e para o C30 com e sem catalisador e para a mistura de plástico filme com C30 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF com C30 (1:2)	79,31	127,12	364,37	483,95
C30 sem Cat	74,68	-	369,21	-
C30 com Cat	72,46	-	310,89	-
PF sem Cat		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Podemos verificar então que o catalisador continua sem ter grande efeito uma vez que os picos de degradação do ensaio de PF com C30 (1:2) na presença de catalisador se encontram muito próximos das temperaturas dos ensaios sem catalisador.

4.7.2. Plástico Filme e Pentacontano(C50)

Foi feito o mesmo ensaio que anteriormente para o C30 agora para o C50 utilizando uma quantidade de C50 duas vezes superior à quantidade de plástico filme (4,1 mg de plástico filme e 8 mg de hidrocarboneto), comparando com o ensaio em que a quantidade de plástico filme é superior a de hidrocarboneto (9,4 mg de plástico filme e 5 mg de hidrocarboneto), obtivemos o seguinte:

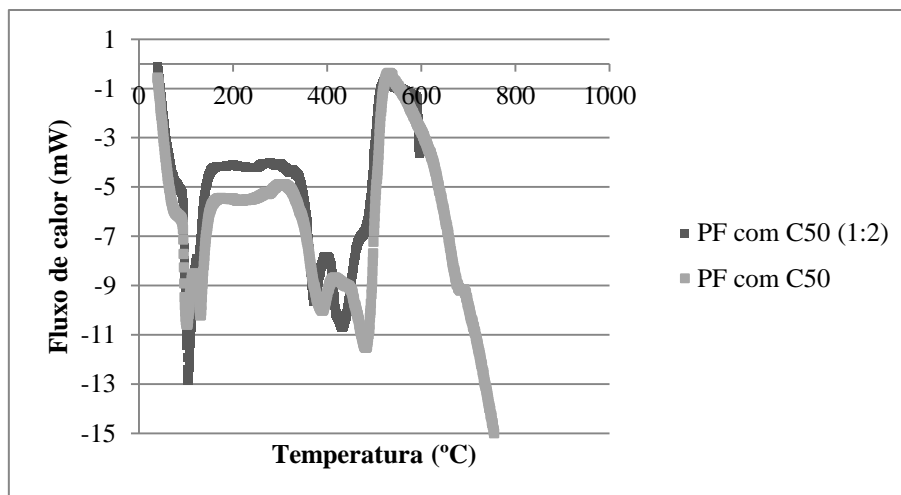


Figura 4.52- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica da mistura de plástico filme mais C50 com diversas proporções entre os dois componentes na presença de catalisador à velocidade de 10°C/min.

Como podemos ver pela figura acima existe já uma alteração significativa em ambos os picos de degradação, o que mostra que com a quantidade de hidrocarboneto superior a quantidade de plástico filme, no caso do pentacontano leva a uma melhoria significativa na atividade do catalisador.

Tabela 4.28- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação catalítica das misturas de plástico filme e C50 com diferentes proporções entre os dois componentes na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

	Pico de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF com C50 (1:2)	105,09	126,92	373,72	433,48
PF com C50	103,19	131,36	390,12	482,54

Neste ensaio (maior quantidade de C50 do que de plástico filme num proporção de 1:2) podemos ver uma grande alteração na temperatura de degradação do plástico filme (segundo pico de degradação), onde houve uma descida de 50°C em relação ao ensaio feito com uma maior quantidade de plástico filme; já na temperatura de degradação do hidrocarboneto (primeiro pico de degradação) a alteração não é tão relevante sendo apenas de aproximadamente 17°C em relação à degradação não-catalítica. Apesar desta grande alteração no pico de degradação do plástico filme, a maior quantidade de massa que se degradação mais cedo, ainda existe um ligeiro pico por volta dos 480°C o que mostra que ainda há componentes do plástico filme que ainda não são afectados pelo catalisador.

Em relação a curva de massa esta apresenta um andamento semelhante para os dois ensaios como podemos ver na figura seguinte:

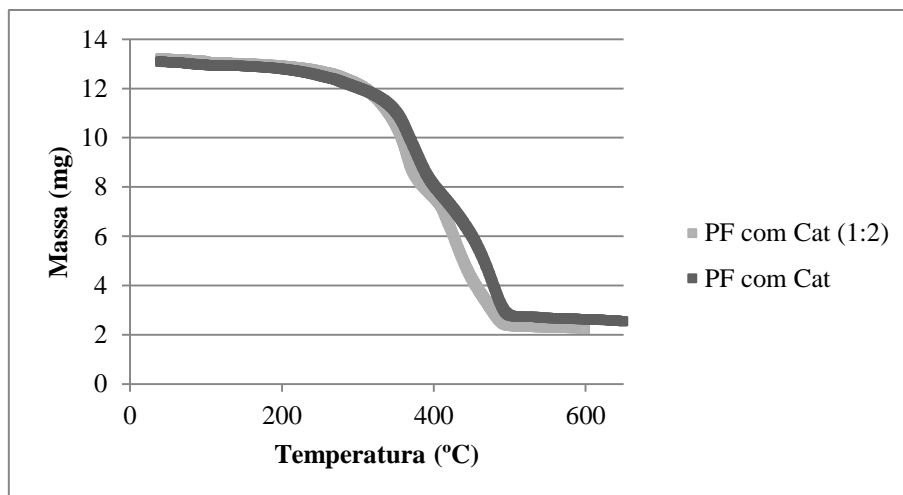


Figura 4.53- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 em diferentes proporções à velocidade de 10°C/min

De seguida apresenta-se a comparação do ensaio da mistura com os ensaios com hidrocarboneto e com o plástico filme isoladamente.

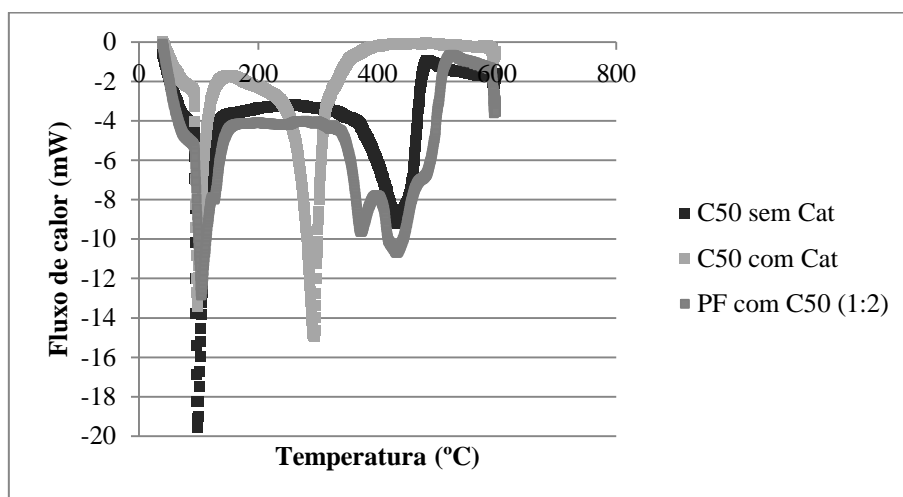


Figura 4.54- Curvas de Fluxo de calor correspondentes à degradação do C50, com e sem catalisador, e do plástico filme e da mistura plástico filme com C50 (proporção de 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.

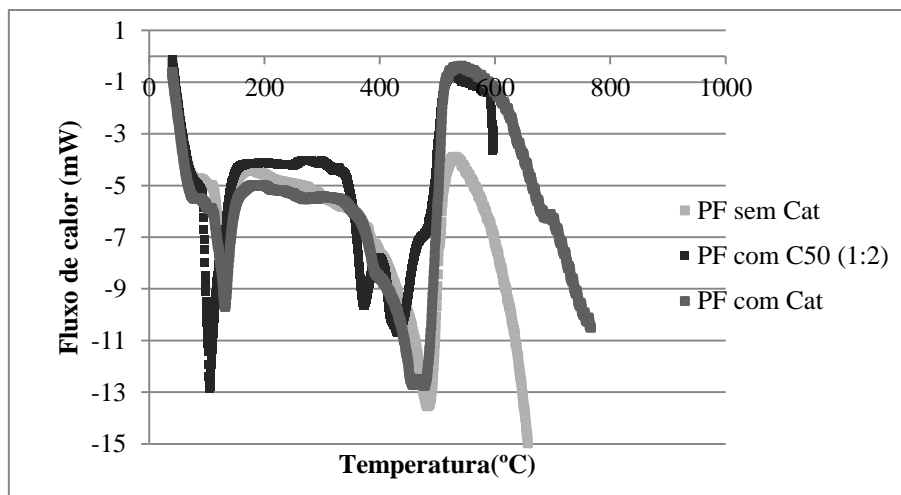


Figura 4.55- Curvas de fluxo de calor para a degradação do plástico filme, com e sem catalisador, e para a mistura plástico filme com C50 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.

Tabela 4.29- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação do plástico filme e do C50 com e sem catalisador, e para a mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:2) na presença de catalisador a 10°C/min.

	Picos de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF com Cat (1:2)	105,09	126,92	373,72	433,48
C50 sem Cat	98,91	-	433,64	-
C50 com Cat	99,05	-	295,39	-
PF		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Como podemos verificar o pico de degradação do plástico filme tem uma grande alteração tanto em relação ao ensaio de plástico filme sem catalisador como com catalisador, o que mostra que na presença de uma maior quantidade de hidrocarboneto conseguimos neutralizar uma parte dos efeitos que estava a impedir a actividade do catalisador; contudo, em relação ao pico de degradação do C50, este fica muito longe do que consegue atingir no ensaio de hidrocarboneto com catalisador o que mostra que, apesar de se reduzir a desactivação que estava a afectar o desempenho do catalisador ainda não conseguimos evitar por completo esta desactivação e, como consequência, não conseguimos obter toda a potencialidade que o catalisador poderia vir a ter no ensaio.

Depois do estudo feito com os hidrocarbonetos podemos ver que o que apresenta melhores resultados é o C50, pelo que foi feito um estudo mais aprofundado para esta mistura.

4.8. Degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50:

Uma vez que será expectável que, a nível de uma refinaria, a percentagem de plástico filme para processar, em relação a quantidade de hidrocarbonetos vai ser muito pequena, foi realizado um estudo com várias proporções de plástico filme e hidrocarboneto de modo a obter uma melhor actividade do catalisador.

Os ensaios foram feitos sempre com a mesma ordem de adição plástico filme seguida de C50 e por último hidrocarboneto. A figura seguinte mostra as várias curvas de fluxo de calor para várias proporções de plástico filme e C50.

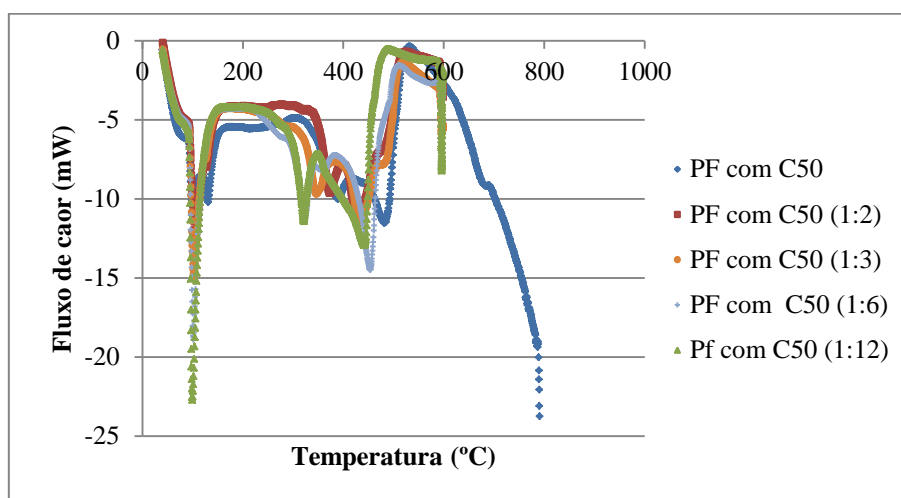


Figura 4.56- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50, variando a proporção entre o plástico filme e o C50 na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

Tabela 4.30- Temperaturas de fusão e degradação para a degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50, variando a proporção entre o plástico filme e o C50 na presença de catalisador a uma velocidade de 10°C/min.

	Picos de fusão		Picos de degradação	
	Temperatura (°C)			
PF com C50	103,19	131,36	390,12	482,54
PF com C50 (1:2)	105,09	126,92	373,72	433,48
PF com C50 (1:3)	102,94	-	347	430,69
PF com C50 (1:6)	101,69	-	323,49	453,99
PF com C50 (1:12)	100,04	-	321,62	441,43
C50 sem Cat	98,91	-	433,64	-
C50 com Cat	99,05	-	295,39	-
PF sem Cat		134,20	-	482,62
PF com Cat		132,456	-	477,88

Podemos ver pelo figura e pela tabela acima que a partir de uma quantidade de plástico filme três vezes inferior à de C50 o pico de fusão passa a ser só um que se dá à temperatura do pico de fusão do hidrocarboneto, ainda que os picos de degradação continuem a aparecer separadamente; no entanto a proporção a partir da qual se conseguem resultados aceitáveis, aproveitando praticamente toda a potencialidade do catalisador é com uma composição de plástico filme doze vezes inferior à de hidrocarboneto. Contudo, é de notar que o pico de degradação do hidrocarboneto nunca atingiu a temperatura de degradação catalítica que se obteve quando o ensaio foi realizado apenas com C50, sem adição de plástico filme, ficando a aproximadamente 25°C dessa temperatura, o que indica que, apesar do efeito positivo, existe ainda alguma desactivação induzida pelos contaminantes presentes no plástico filme. Assim, uma forma de conseguirmos uma melhor temperatura de degradação tanto para o plástico filme como para o hidrocarboneto, a quantidade de plástico filme teria de ser cerca de doze vezes inferior a quantidade de pentacontano.

4.9. Mistura plástico filme com C50 (proporção 1:12)

Uma vez que a mistura de plástico filme com pentacontano na proporção de 1:12 apresentou temperaturas de degradação catalítica interessantes foi feito um ensaio de repetição de modo a verificar se o ensaio era reprodutível.

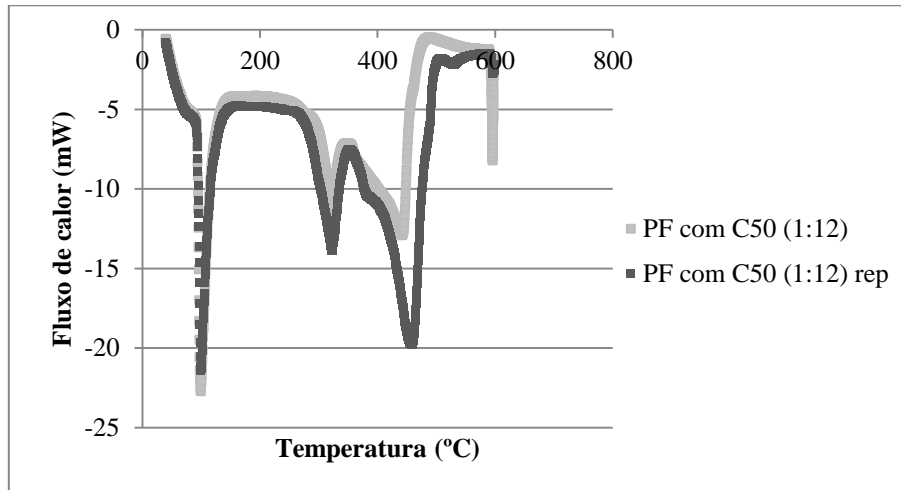


Figura 4.57- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50(numa proporção 1:12) na presença de catalisador a 10°C/min, em dois ensaios distintos nas mesmas condições.

Como podemos ver o ensaio é reprodutível e as ligeiras diferenças podem dever-se quer ao facto de a amostra de plástico filme não ser completamente homogénea, como já foi referido anteriormente, como a eventuais pequenas diferenças entre as proporções dos vários componentes.

Em relação a curva de perda de massa verifica-se o mesmo para os dois ensaios como podemos ver de seguida:

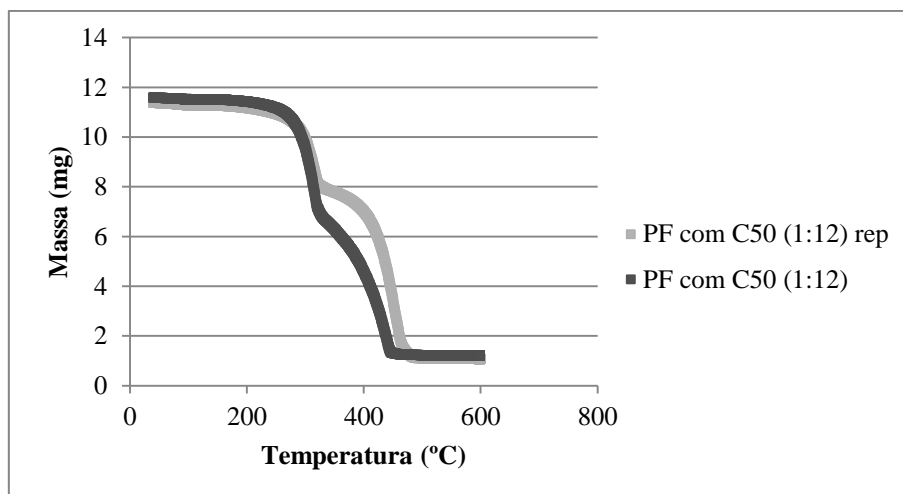


Figura 4.58- Curvas de perda de peso correspondentes à degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50(proporção 1:12) a 10°C/min em dois ensaios distintos nas mesmas condições.

De maneira a verificar como se encontrava o catalisador no fim da experiência foram feitos alguns ensaios de reutilização do catalisador.

Depois de fazer um ensaio normal de degradação catalítica da mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12), foi utilizado esse mesmo catalisador para um novo ensaio semelhante, com os mesmos componentes e as mesmas quantidades.

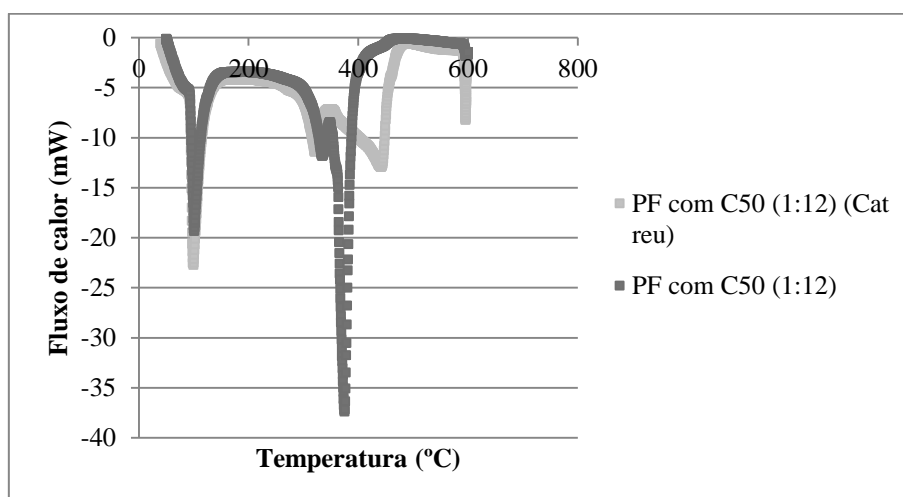


Figura 4.59- Comparação das curvas de fluxo de calor correspondentes à degradação catalítico da mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) com catalisador fresco e reutilizado, a 10°C/min.

Podemos ver que houve uma mudança na temperatura do pico de degradação do plástico filme que passou de 441 °C para 374 °C, o que não era esperado uma vez que depois de

utilizado seria de esperar que o catalisador apresentasse menos actividade e não mais. Esta situação levou à análise de um outro aspecto até aqui não considerado: a ordem de adição dos componentes; todos os ensaios até então tinham sido feitos adicionando os vários componentes pela seguinte ordem: primeiro plástico filme seguido de hidrocarboneto e por último o catalisador, uma vez que no ensaio em que houve reutilização do catalisador este já se encontrava no cadinho a ordem foi inicialmente catalisador seguida de plástico filme e por último o hidrocarboneto.

4.9.1. Efeito da ordem de adição dos componentes da mistura

Foi então feito um estudo fazendo o mesmo tipo de ensaio mais adicionando os componentes em várias ordens.

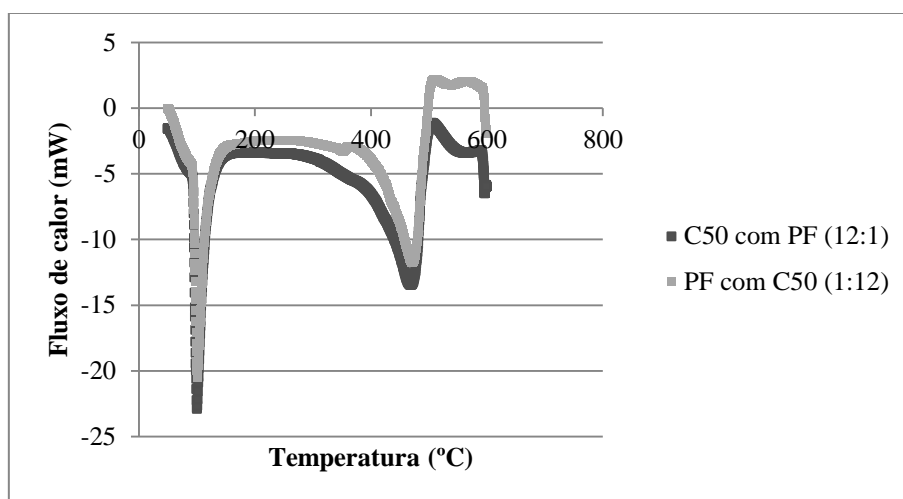


Figura 4.60- Curvas de fluxo de calor para os ensaios de degradação térmica de uma mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) em que os componentes forma adicionados pelas duas ordens possíveis a 10°C/min.

Na figura acima podemos ver os ensaios de plástico filme e hidrocarboneto pelas duas ordens possíveis e podemos ver que os ensaios são similares não sendo relevante a ordem pela qua é feito a adição dos vários componentes.

De seguida foi feito um ensaio com a seguinte ordem de adição: primeiro catalisador seguida de plástico filme e por último C50, utilizando as mesmas quantidades para cada componente, sendo a de plástico filme doze vezes inferior à de hidrocarboneto.

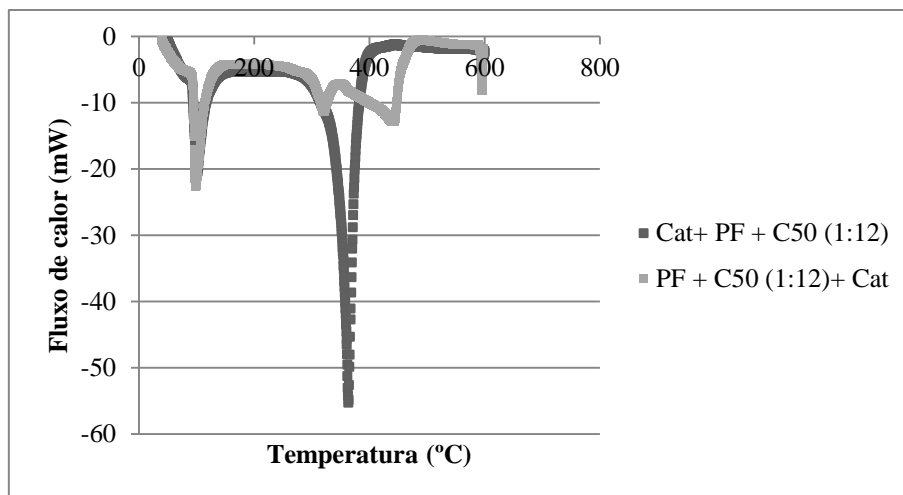


Figura 4.61- Curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50 (proporção :12) para duas ordens de adição diferentes na presença de catalisador, a 10°C/min.

Ao contrário do que acontece com os ensaios de plástico filme e C50 neste caso a ordem de adição diferencia muito a curva de fluxo de calor o que mostra que colocar o catalisador no topo ou no fundo do cadinho vai influenciar muito os resultados obtidos. Como podemos ver, no caso de o catalisador ser o primeiro a ser colocado passamos a ter apenas um pico de degradação a 362 °C. De seguida foram feitos vários ensaios de reutilização do catalisador para a ordem de adição de primeiro catalisador seguida de plástico filme e por último C50, obtendo-se os seguintes resultados:

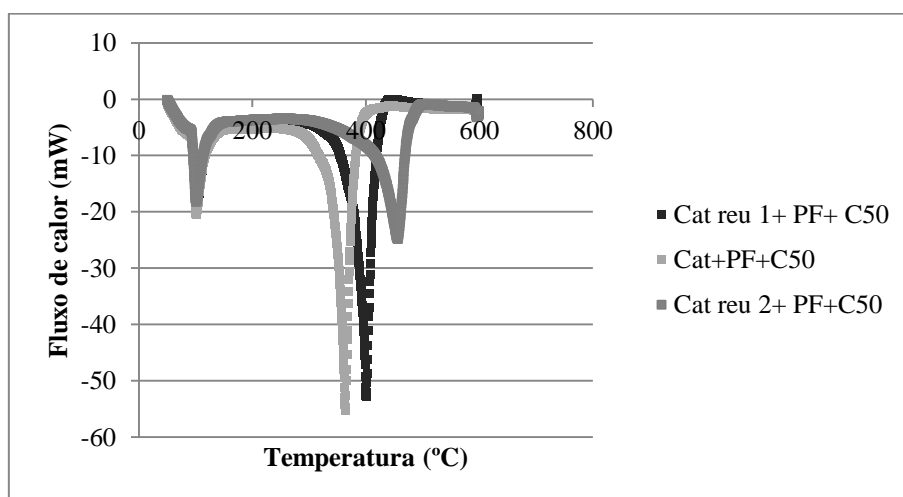


Figura 4.62- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50, com catalisador fresco e reutilizando o catalisador ao longo de vários ensaios, a 10°C/min.

Como podemos ver, à medida que vamos reutilizando o catalisador este vai perdendo actividade e ao fim da segunda reutilização o pico de degradação encontra-se já significativamente desactivado como se pode comprovar na figura seguinte:

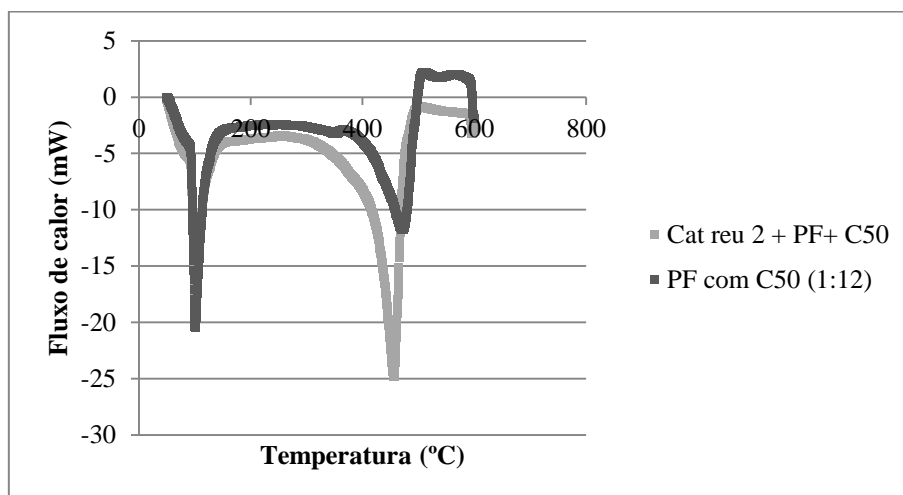


Figura 4.63- Comparação das curvas de fluxo de calor para a degradação catalítica de uma mistura de plástico filme com C50 com catalisador reutilizado por duas vezes e de uma mistura de plástico filme com C50 sem catalisador, a 10°C/min.

Como podemos ver na segunda reutilização do catalisador, o pico de degradação dá-se a 452 °C muito próxima da temperatura do pico de degradação sem catalisador que é de 460°C, o que mostra que o catalisador se encontra significativamente desactivado.

Depois da análise variando a ordem de adição, podemos ver que apesar de não conseguirmos atingir toda a potencialidade do catalisador, a melhor ordem de adição será primeiro o plástico filme seguida do hidrocarboneto pentacontano com uma massa doze vezes superior a de plástico filme e aproximadamente 1mg de catalisador por último.

4.9.2. Modelo

Para a mistura que se propõem como a ideal para a degradação térmica de plástico filme, foi aplicado o modelo computacional a esta mistura. O modelo utilizado é o mesmo já utilizado anteriormente, contudo, foram feitos pequenos ajustes para que o modelo tivesse em conta os dois componentes presentes na mistura. Admitiu-se então se se trata de dois componentes independentes, ou seja, assumiu-se que não há interacção entre as equações dos dois componentes.

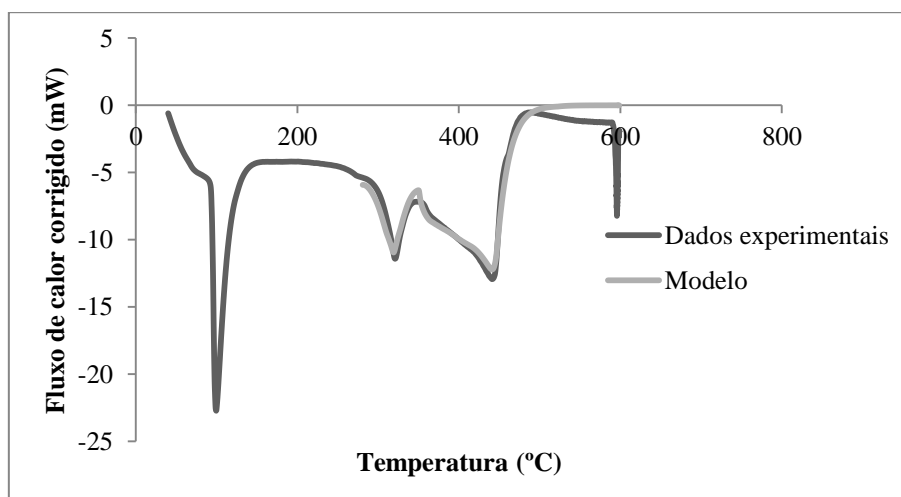


Figura 4.64- Ajuste do modelo matemático ao fluxo de calor corrigido da mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) na presença de catalisador, para uma velocidade de aquecimento.

Ao aplicar o modelo matemático é possível obter um ajuste satisfatório para os dados experimentais. A tabela seguinte estão representados os parâmetros obtidos pelo ajuste.

Tabela 4.31- Parâmetros obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais para a mistura de plástico filme com C50 (proporção 1:12) na presença de catalisador, para o plástico filme, o PEAD e o PEBD a uma velocidade de 10°C/min.

Plástico filme	PF+C50 (1:12)	PF	PEAD	PEBD
$k_{ref}(300^{\circ}C)$ (min^{-1})	$1,80 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-6}$	2×10^{-4}
E_a ($kJ.mol^{-1}$)	107	91	91	125
ΔH_{C-C} ($kJ.mol^{-1}$)	28	13	2788	26
α ($mol\ lig.g^{-1}$)	$3,30 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-2}$
ΔH_{vap} ($J.g^{-1}$)	370	185	132	135
C_p ($J.g^{-1}.K^{-1}$)	1,45	3,36	1,48	1,34

Comparando os parâmetros da mistura com os parâmetros obtidos para os outros polímeros, podemos ver que estes se encontram na mesma ordem de grandeza, o que era esperado uma vez que todos são polietileno.

4.9.3. Análise de Produtos por Cromatografia Gasosa

A distribuição dos produtos obtidos na degradação térmica e catalítica da mistura de plástico filme com hidrocarboneto (C50) na presença do zeólito HZSM-5 com uma proporção de 1:12, está representado na figura seguinte:

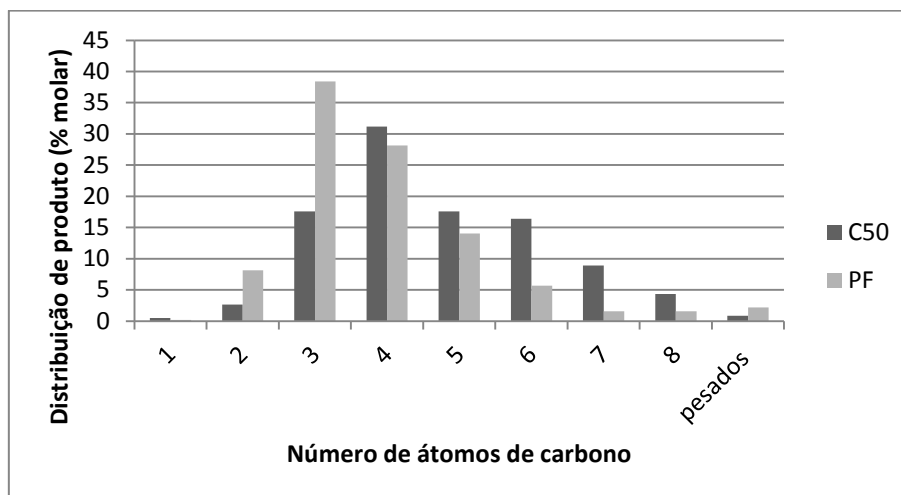


Figura 4.65- Distribuição dos produtos obtidos em função do número de átomos de carbono para a mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador a 10°C/min.

Todo o gás formado foi recolhido num balão de recolha, como já foi referido no capítulo 3. Uma vez que a mistura tem dois picos de degradação bem definidos um correspondente a cada composto, foram feitas duas recolhas do ensaio cada uma correspondente a cada pico, o primeiro pico recolhido entre as temperaturas de 250 a 350 °C, o segundo pico foi recolhido entre 350-480°C.

Os produtos obtidos foram hidrocarbonetos, principalmente alcanos e alcenos na gama de C1 a C8 e uma quantidade menor de hidrocarbonetos pesados.

Comparando os produtos obtidos nos dois picos de degradação podemos observar que tanto o C50 como o plástico filme favorecem a produção de fracções de C₃, C₄, C₅ e C₆, ou seja, consegue-se obter uma distribuição de produtos numa gama mais específica de composto parafínicos e olefínicos, verificando-se também uma maior percentagem molar desses produtos.

Contudo podemos ver que a degradação do plástico filme é mais rica em produtos C₃, enquanto que o C50 é mais rico em C₄. Regra geral a distribuição dos produtos obtidos pelo cracking do plástico filme está deslocado para os produtos leves o que é consistente com o facto dessa transformação ocorre a uma temperatura mais elevada. Em relação aos compostos pesados estes encontram-se numa percentagem muito reduzida, sendo que, a degradação de plástico filme contém maior número de pesados do que o C50.

5. Conclusões

Neste trabalho estudou-se a degradação térmica e catalítica de resíduos plásticos. Para isso, o comportamento pirolítico dos polímeros estudados foi investigado através do aparelho TGA/DSC e os produtos gasosos resultantes dessa análise, foram recolhidos e analisados por cromatografia gasosa (GC).

As conclusões obtidas com este trabalho foram em primeiro lugar que o uso simultâneo de TGA /DSC, cromatografia gasosa (GC), bem como a aplicação de um modelo cinético aos dados experimentais obtidos, contribuíram de forma eficaz para a compreensão do processo de degradação. Permitindo-nos observar a reacção que ocorre dentro do polímero mesmo antes de se formarem produtos gasosos, o que nos leva a uma melhor compreensão dos mecanismos de decomposição do polímero. Os parâmetros cinéticos obtidos também são de grande importância para a compreensão do processo de degradação bem como para a distribuição dos produtos em fase gasosa.

Em relação a degradação térmica, a temperatura de degradação do processo de pirólise está dependente das velocidades de aquecimento.

Como se pode observar, à medida que a velocidade de aquecimento aumenta, os valores dos picos das curvas de fluxo de calor vão aumentando. Uma possível explicação para este facto pode ser a cinética do processo e os efeitos dinâmicos do equipamento a ser utilizado.

Este comportamento é semelhante para as três amostras estudadas (PEAD,PEBD e PF).

Por outro lado, a degradação térmica do PEAD ocorre a temperaturas mais altas que o PEBD. Assim, uma vez que a estabilidade das amostras de plásticos depende da sua estrutura esta observação sugere que o PEAD tem maior estabilidade do que PEBD.

Já o plástico filme tem valores de temperatura muito semelhantes ao PEAD o que sugere que o polímero constituinte do plástico filme será o PEAD.

Em relação ao polipropileno não foi feito um estudo para as várias velocidades de aquecimento, mas apenas para a velocidade de 10°C/min obtendo-se uma temperatura do pico de degradação mais baixa que a temperatura do PEAD e PEBD, o que mostra que o PP é menos estável.

Em relação as temperaturas de fusão, o PP é o que tem a temperatura de fusão mais elevada o que leva a concluir que este é mais estável ao calor do que os polietilenos.

O catalisador utilizado foi o zeólito HZSM-5 que não mostrou muita actividade nos ensaios apenas com a amostra de plástico filme. Este catalisador tem grande actividade no polietileno o que já foi provado em vários relatos na literatura, era esperado então que também tivesse no plástico filme uma vez que este é constituído maioritariamente por polietileno,

contudo a amostra de plástico filme contém também vários outros componentes que podem provocar esta desactivação do catalisador.

Deste ponto de vista foi necessário arranjar uma maneira de o catalisador ter mais actividade para o plástico filme, e foi estudado o plástico filme misturados com três hidrocarbonetos, ao que podemos concluir quanto maior cadeia do hidrocarboneto maior actividade o catalisador tem sobre o plástico filme, sendo o C50 o hidrocarboneto com melhor resultados de actividade do catalisador.

Por outro lado, foi feito um estudo de proporções de hidrocarboneto e plástico filme sendo que quanto maior é a quantidade de hidrocarboneto em relação a quantidade de plástico filme maior actividade o catalisador vai tendo.

O modelo computacional utilizado permitiu uma melhor compreensão dos dados experimentais, uma vez que permite estimar parâmetros cinéticos e termodinâmicos que ajuda a uma melhor descrição dos processos químicos envolvidos. Contudo, para este trabalho os modelos não foram totalmente conseguidos, sendo uma reformulação do modelo uma boa possibilidade para obter melhores resultados.

Para as misturas de plástico filme com hidrocarboneto C50 foi feita uma análise cromatográfica dos produtos gasosos libertados durante a degradação . Com esta análise podemos concluir que os produtos obtidos são essencialmente produtos leves, principalmente alcanos e alcenos compreendidos entre C₁ a C₈.

A nível industrial é possível recuperar uma grande quantidade de plástico filme, contudo ao injectar essa quantidade numa reacção de cracking, será sempre muito mais pequena que a quantidade de hidrocarboneto. Nestas condições o hidrocarboneto protege o catalisador da desactivação que o plástico filme provoca.

6. Perspectivas futuras

Este trabalho constituiu um avanço no estudo da pirolise térmica e catalítica do polietileno. Uma vez que até então este polímero só foi estudado puro, neste trabalho é estudado com impurezas, o que nos permite chegar a algumas conclusões importantes, e também abre uma nova perspectiva para a reciclagem e reaproveitamento dos resíduos plásticos.

Contudo este trabalho ainda apresenta vários factores que poderiam ser melhorados e outros que deveriam ser mais investigados, para uma melhor aplicação desta técnica industrialmente.

Para trabalhos futuros é sugerido que seja estudada a degradação térmica e catalítica do plástico filme (resíduos plásticos tendo como matéria-prima o polietileno) utilizando outros hidrocarbonetos para uma comparação posterior com os utilizados neste trabalho (n-C30, n-C40 e n-C50).

Também é sugerido o estudo noutras proporções para a mistura de plástico filme e C50, bem como um estudo mais detalhado da amostra inicial de modo a identificar os outros componentes que a constituem, para além do maior componente, o polietileno.

Em relação ao catalisador, é necessário testar outros catalisadores na degradação catalítica, para uma análise mais detalhada da influência de diferentes catalisadores nesta, uma vez que no decorrer deste trabalho só foi testado o zeólito HZSM-5. Catalisadores sugeridos para teste são por exemplo os Zeólitos HY, NaY e HUSY bem como carvões modificados através de tratamentos químicos com ácidos e sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos sulfónicos.

Outro ponto de vista interessante será o estudo mais detalhado dos gases (hidrocarbonetos) libertados pela degradação catalítica, que possam vir a ser aproveitados como combustíveis.

Por último um ajuste do modelo matemático será fundamental, uma vez que o actual não se aplica de maneira satisfatória aos resultados experimentais para as amostras de plástico filme.

7. Bibliografia

- [1] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, 3rd Edition, Cambridge, UK: The Royal Society of chemistry ,(2006).
- [2] J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil, *Química de Polímeros* , Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra, (2004).
- [3] J.Aguado, D.Serrano, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, 2nd Edition, UK: The Royal Society of Chemistry,(1999).
- [4] G. Scott, *Polymers and the Environment*, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, (1999).1
- [5] C. L. Beyler, Marcelo M. Hirschler, *Thermal Decomposition of Polymer*, Section One, Chapter 7.
- [6] *Reading Materials for IC Training Modules, Plastics Technology Practice*, Industrial Centre, The Hong Kong Polytechnic University, (2009).
- [7] T. Meyer, J. Keurentjes, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Volume 1, WILEY-VCH verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] I. Ofoma, *Tese: Catalytic Pyrolysis of Polyolefins*, Georgia Institute of Techonology, (2006).
- [9] S.Ali, A.A. Garforth, D.H.Harris, D.J.Rawlence, Y.Uemichi, *Polymer waste recycling over “used” catalysts*, *Catalysis Today* 75, (2002), 247-255.
- [10] Y.H.Lin, M.H. Yang, *Catalytic pyrolysis of polyolefin waste into valuable hydrocarbons over reused catalyst from refinry FCC units*, *Appied Catalysis A: General* 328, (2007), 132-139.
- [11] *Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011*,(2012).
- [12] *Plastic Waste in the Environment*, European Commission DG ENV, Bio Intelligence Service,(2011).
- [13] C. M.O. Wolski, *Tese: Preparação e Caracterização de Nanocompósitos para Aplicação no Setor Elétrico*, Universidade Federal do Paramá, (2012).
- [14] D.Feldman, A. Barbalata, *Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications*, London: Chapman Hall, (1996).

- [15] J.M.Encinar, J.F.González, Pyrolysis of synthetic polymers and plastic waste. Kinetic study, *Fuel Processing Technology* 89, (2008), 678-686.
- [16] F. M.B. Coutinho, I. L. Mello, Luiz C. de Santa Maria, Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, *Ciência e Tecnologia*, 13 , nº 1, (2003).
- [17] A. Coelho, I.M.Fonseca, I.Matos, M.M. Marques, Ana M. Botelho do Rego, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis, *Applied Catalysis A: General* 374, (2010), 170-179.
- [18] A.C.R.M.Pardal, Tese: Aplicação de Zeólitos e outros catalisadores Ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, (2011).
- [19] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, 2nd Edition, Wiley –VCH verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).
- [20] F.Pinto, P.Costa, I.Gulyurtlu,I.Cabrita, Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51,(1999), 39-55.
- [21] M. Mohammadzadeh, Tese: Characterization of recycled thermoplastic polymers, University of Bora, School of Engineering, (2009).
- [22] A. L. Andrady, *Plastics and the Environment*, John Wiley & Sons,(2003).
- [23] J.Scheirs, W.Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, John Wiley & Sons, (2006).
- [24] D.S.Scott, S.R.Czernik, J.Piskorz, D. St.A.G.Radlein, *Fast Pyrolysis of Wastes*, *Energy & Fuels*, (1990), 407- 411.
- [25]A. L. Coelho, Tese: Applications of Zeolites and other Acid Catalysts for Liquid Production from Recyclable Plastics, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, (2008).
- [26] A.Coelho, L.Costa, M.M. Marques, I.M.Fonseca, M.A.N.D.A Lemos, F. Lemos , The effects of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis, *Applied Catalysis A: General* 413-414,(2012), 183-191.

- [27] F.Pinto, P.Costa, I. Gulyyurtlu, I. Cabrita, Pyrolysis of plastic wastes 2. Effects of catalyst on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51, (1999),57-71.
- [28] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 50,(1999), 77-101.
- [29] A.G.Buekens, H. Huang, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources, Conservation and Recycling* 23,(1998), 163-181.
- [30] A.K.Panda, R.K.Singh, D.K.Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products- A world prospective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, (2010), 233-248.
- [31] I. Kayacan, O.M.Dogan, Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Parte I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics, *Energy Sources, Part A*, 30, (2008), 385-391.
- [32] R.W.J.Westerhout, R.H.P.Balk, R. Meijer, J.A.M.Kuipers, W.P.M.Van Swaaij, Examination and Evaluation of use of screen heaters for the measurement of the high temperature pyrolysis kinetics of polyethene and polypropene, *Ind. Eng. Chem. Res.*36, (1997), 3360-3368.
- [33] M.R.Jan, J.Shah, H. Gulab, Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst, *Fuel Processing Technology* 91, (2010), 1428-1437.
- [34] B.H.Stuart, *Polymer Analysis*, University of Technology, Sydney, Australia, John Wiley & Sons, (2003).
- [35] A.N.García, R.Font, Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse, *Fuel* 83,(2004), 1165-1173.
- [36] J.A.Conesa, A.Marcilla, R. Font, J. A. Cabellero; Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, (1996), 1-15.
- [37] J.L.Figueiredo, F.R.Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007
- [38] A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I. Fonseca, M. A. Lemos, F Lemos, Using simultaneous DSC/TG to analyze the kinetics of polyethylene degradation—catalytic cracking using HY and HZSM-5 zeolites, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 99, (2010), 5-15.

- [39] G. de la Puente, C. Klocker, U. Sedran, Conversion of waste plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC, *Applied Catalysis B: Environmental* 36, (2002), 279–285.
- [40] W.Kaminsky, F.Hartmann, New Pathways in Plastics Recycling, *Angew.Chem.Int.* 39, (2000), 331-333.
- [41] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodríguez, L. Morselli, G. Palazzi, R. Orsi, Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, (2004), 257–265.
- [42] C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212, (2001), 17–60.
- [43] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today* 52, (1999), 165-181.
- [44] J. Walendziewski, M. Steininger, Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catalysis Today* 65, (2001), 323–330.
- [45] M. Brebu, C. Vasile, Thermal Degradation of Lignin, *Cellulose Chemistry and Technology* 44, (2010), 353-363.
- [46] D. Jerónimo, J.M. Guil, B.M. Corbella, H. Vasques, A. Miranda, J.M. Silva, A. Lobato, J. Pires, A.P. Carvalho, Acidity characterization of pillared clays through microcalorimetric measurements and catalytic ethylbenzene test reaction, *Applied Catalysis A: General* 330, (2007), 89–95.
- [47] M. Sarker, M. M. Rashid, Waste Plastics Mixture of Polystyrene and Polypropylene into Light Grade Fuel using Fe₂O₃ Catalyst, *International Journal of Renewable Energy Technology Research* 2, (2013), 17-28.
- [48] A. Salmiaton, A. Garforth, Waste catalysts for waste polymer, *Waste Management* 27, (2007), 1891–1896.
- [49] I. Kayacan, Ö. M. Dogan, Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics, *Energy Sources, Part A* 30, (2008), 385-391.
- [50] G. R. Faustino, Tese: Síntese de Zeólitos e sua Peletização, Universidade de Aveiro, (2010).
- [51] C. Costa, J.M. Lopes, F. Lemos, F. R. Ribeiro, Relações Quantitativas entre a Acidez e a Actividade Catalítica de Zeólitos, Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico.

- [52] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* 131, (2000), 175-188.
- [53] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis*, John Wiley & Sons, (2010).
- [54] A.Chatterjee, T.Iwasaki, T.Ebina, H.Tsuruya, T.Kanougi, Y. Oumi, M.Kubo, A.Miyamoto, Effects of structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging and terminal hydroxyl groups, *Applied Surface Science*, 130-132, (1998), 555-556
- [55] M.Guisnet, F.R.Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, (2011).
- [56] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Methods for Characterizing Zeolite Acidity*, *Chem. Rev.*95, (1995), 615-635.
- [57] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, (2007).
- [58] J.C.Oudejans, *Zeolite Catalysts in some organic reactions*, the Netherland Foundation for Chemical Research.
- [59] E. L. Foletto, N. C. Kuhnén, H. J. José, Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina,(2000).
- [60] S.B.C.Pergher, L.C.A.Oliveira, A.Smaniotto, D.I.Petkowicz, Materiais Magnéticos baseados em diferentes zeólitos para remoção de metais em água, *Quimica Nova*, 28, (2005), 751
- [61] A.A.C.Braga, N.H.Morgon, Descrições estruturais cristalinas de zeólitos, *Quimica Nova* 30, (2007), 186
- [62] W. B. Jensen, The Origin of the Polymer Concep, *J. Chem. Educ.* 88, (2008), 624-625.
- [63] L.Sørum, M.G.Grønli, J.E.Hustad, Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel* ,80, (2001), 1217-1227.
- [64] A.L.Craighill, J. C. Powell, Lifecycle assessment and economic evaluation of recycling: A case study, *Resources, Conservation and Recycling*, 17, (1996), 75-96.
- [65] D. Jerónimo, J.M. Guil, B.M. Corbella, H. Vasques, A. Miranda, J.M. Silva, A. Lobato, J.Pires, A.P. Carvalho, Acidity characterization of pillared clays through microcalorimetric

measurements and catalytic ethylbenzene test reaction, *Applied Catalysis A: General* 330,(2007), 89-95.

[66] J.A. Conesa, A. Marcilla, J.A. Caballero, R. Font, Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, (2001), 617-633.

[67] J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, J.A. Caballero, Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41, (1997), 419-431.

[68] A. Marcilla, M.I. Beltrán, A. Gómez-Siurana, R. Navarro, F. Valdés, A global kinetic model as a tool to reproduce the deactivation behaviour of the HZSM-5 zeolite in the catalytic cracking of low-density polyethylene, *Applied Catalysis A: General* 328, (2007), 124-131.

[69] G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, G. Lopez, M. Arabiourrutia, J. Bilbao, Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79, (2007), 450-455.

[70] A.A. Mendes, A.M. Cunha, C.A. Bernardo, Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing, *Polymer Degradation and Stability* 96, (2011), 1125-1133.

[71] F. Plotegher, C. Ribeiro, Síntese e Caracterização de Zeólita ZSM-5 Para Uso em Sistemas de Adsorção Química, São Carlos, SP, (2009).

Anexos

A1. Dados experimentais por TGA/DSC para a degradação térmica e catalítica dos polímeros estudados:

A tabela A.1.1 mostra alguns dados experimentais importantes obtidos por TGA/DSC para a degradação dos polímeros estudados, ou seja, para PEAD, PEBD, PP e PF.

Tabela A1.1- Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para os polímeros estudados (PEAD, PEBD, PP e PF)

Amostra	M. Inicia Total (mg)	Massa Final (mg)	Δ Massa (mg)	M. inicial de Polímero (mg)	T. de degradação (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
PEAD	25,03	0,00	25,03	25,03	485,09	10
PEAD	23,91	0,00	23,91	23,91	498,76	20
PEAD	21,89	0,00	21,89	21,89	527,17	50
PEBD	38,61	0,00	38,61	38,61	472,36	10
PEBD	34,37	0,00	34,37	34,37	488,78	20
PEBD	28,03	0,00	28,03	28,03	509,63	50
PP	17,31	0,00	17,31	17,31	458,00	10
PF 1	11,04	3,18	7,86	11,04	485,58	10
PF 2	9,36	0,40	8,96	9,36	482,62	10
PF 3	12,53	1,28	11,25	12,53	490,39	10
PF 4	11,24	2,66	8,58	11,24	500,77	10
PF 1	12,58	0,81	11,77	12,58	500,39	20
PF 2	11,23	1,17	10,06	11,23	460,47	20
PF 3	11,59	0,83	10,76	11,59	501,63	20
PF 1	12,12	1,64	10,49	12,12	518,59	50
PF 2	11,09	1,53	9,55	11,09	518,49	50
PF 3	11,39	1,34	10,05	11,39	519,09	50
PF com Cat 1	12,62	3,87	8,76	11,80	477,88	10
PF com Cat 2	12,06	2,98	9,08	11,33	480,92	10
PF com Cat 3	12,41	3,06	9,34	11,40	462,01	10

A2. Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para a degradação dos Hidrocarbonetos (C30,C40 e C50) e para as misturas de plástico filme e Hidrocarboneto na presença de catalisador.

A tabela seguinte mostra alguns dados experimentais importantes obtidos por TGA/DSC para a degradação dos hidrocarbonetos e da mistura de plástico filme com hidrocarboneto na presença de catalisador.

Tabela A2.1- Dados experimentais obtidos por TGA/DSC para os hidrocarbonetos e a mistura de plástico filme com hidrocarbonetos na presença de catalisador a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Amostra	Massa Inicial Total (mg)	Massa Final (mg)	Δ Massa (mg)	Massa inicial de PF (mg)	Massa inicial de Hidrocarboneto (mg)	T.degradação Hidrocarboneto (°C)	T. degradação de PF (°C)
C30 sem Cat	8,89	0,00	8,89	-	8,89	369,21	-
C30 com Cat	9,11	0,82	8,29	8,29	8,29	310,89	-
PF+C30+Cat	19,56	2,76	16,80	10,87	7,45	380,11	480,64
PF com C30 (1:2)	16,59	2,04	14,55	5,14	15,38	365,37	483,95
C40 sem Cat	5,39	0,00	5,39	-	6,00	402,98	-
C40 com Cat	7,20	1,20	6,00	-	6,00	325,80	-
PF+C40+Cat	13,46	2,45	11,01	8,43	3,87	394,52	481,97
C50 sem Cat	6,69	0,00	6,69	-	6,69	433,64	-
C50 com Cat	7,09	1,03	6,06	-	6,03	295,39	-
PF+C50+Cat	13,10	2,10	11,00	7,90	4,50	390,12	482,54
PF com C50 (1:2)	13,20	2,22	10,98	4,10	12,10	373,72	433,48
PF com C50 (1:3)	12,77	2,52	10,25	3,79	11,46	347,00	430,69
PF com C50 (1:6)	11,28	1,60	9,68	1,34	10,21	323,49	453,99
PF com C50 (1:12)	11,58	1,20	10,38	0,86	10,60	321,62	441,43

B1. Cromatogramas obtidos por na análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa

As figuras que se seguem são um exemplo dos cromatogramas obtidos na degradação térmica da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador.

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

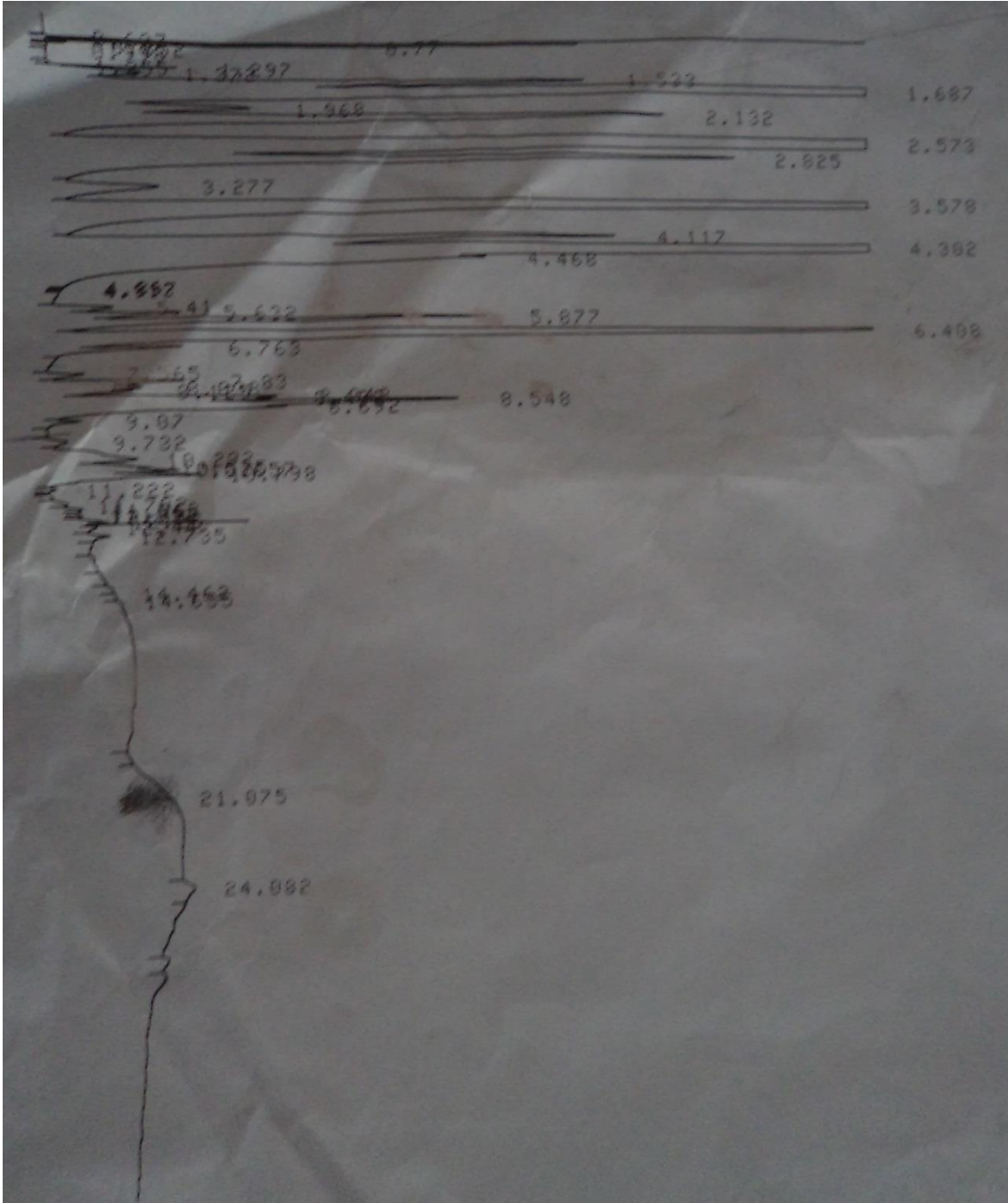


Figura B.1.1- Cromatograma obtido para a degradação do hidrocarboneto C50.

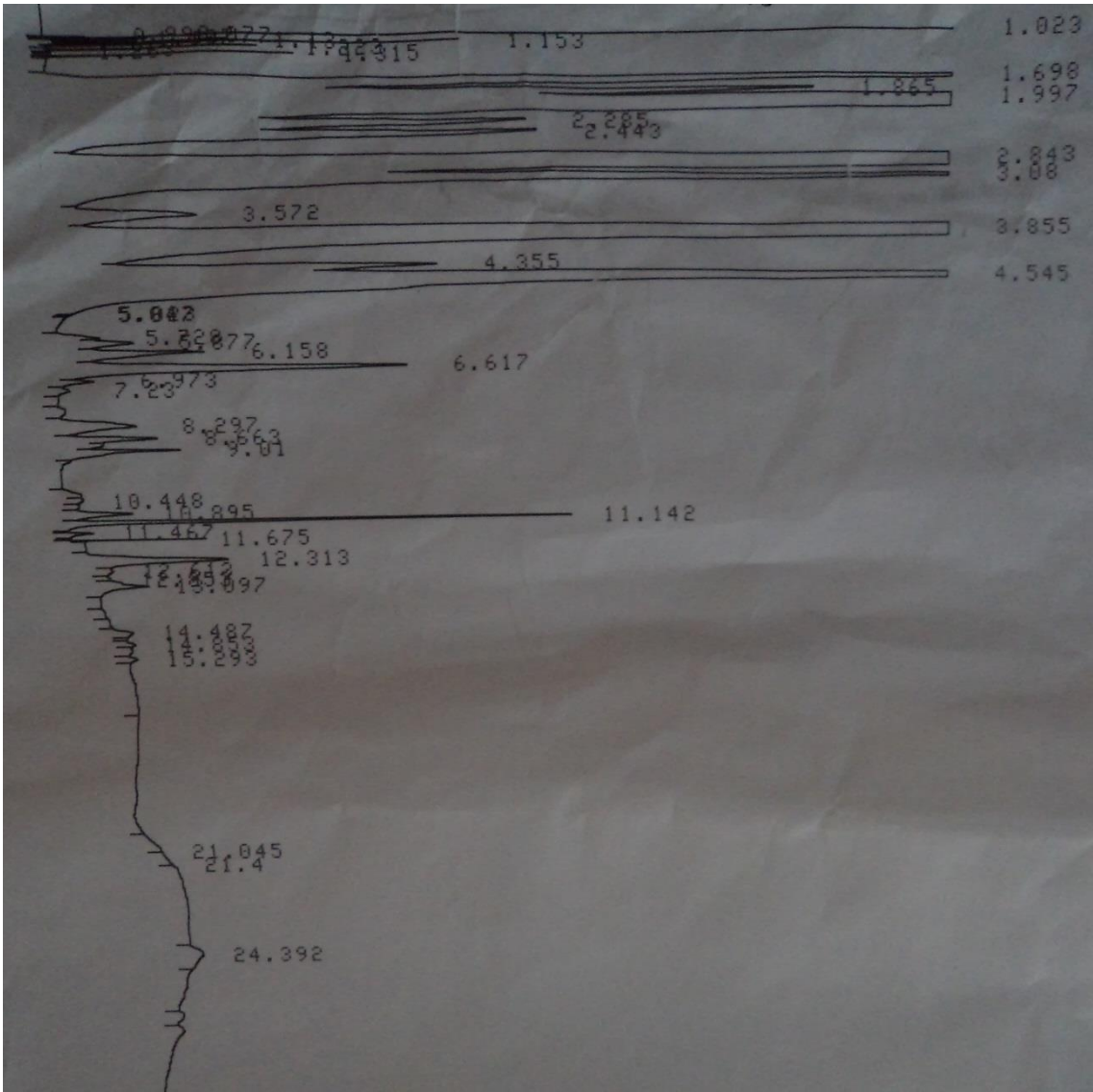


Figura B1.2- Cromatograma obtido para a degradação do Plástico filme.

B2. Identificação dos compostos obtidos por cromatografia gasosa

Tabela B2.1- Identificação do picos do cromatograma obtido na degradação térmica da mistura de plástico filme com C50 na presença de catalisador.

Número de átomos de carbono	Tempo de Retenção (min)
1	1,3-1,4
2	1,5-1,7
3	1,9-2,1
4	2,5-2,9
5	3,2-4,5
6	5,4-6,8
7	7,5-9
8	9,7-10,7
>8	>11