



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Química

Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo utilizando  
como catalisadores argilas pilarizadas

Por:

Ana Luísa Lopes Marcelo

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

Orientadora: Professora Doutora Ana Maria Ramos

Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Fonseca

Lisboa 2007

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer especialmente à minha orientadora, Professora Doutora Ana Maria Ramos por todo o apoio e entusiasmo que me deu durante a realização deste trabalho.

Agradeço também à Professora Doutora Isabel Fonseca e Professor Doutor Joaquim Vital por todo o apoio e ajuda prestados durante os últimos seis meses.

Agradeço à D. Joaquina Lopes e D. Palminha por todo o apoio laboratorial e à D. Maria José pela simpatia e disponibilidade sempre dispensada pelas três.

Sem o apoio da minha família teria sido impossível concretizar este projecto, por isso quero agradecer aos meus Pais, mana e restante família que me ajudaram nestes conturbados tempos.

Não me esqueço dos meus colegas e amigos que me ajudaram muito ao longo destes anos.

Por fim gostaria de agradecer ao meu namorado Carlos por todo o apoio e carinho nestes últimos tempos.

Sem o apoio e carinho de todos este trabalho era impossível de concretizar.

MUITO OBRIGADA a todos.

## Lista de Abreviaturas

<u>Abreviatura</u>	<u>Nome completo</u>
Al(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cat	Catalisador
Ce	Cério
Cs	Césio
Cu	Cobre
DRX	Difracção de Raios X
FCC	Fluidized Catalytic Cracking
Fe	Ferro
G	Gramas
He	Hélio
K	Potássio
La	Lantânio
Min	Minuto
Mn	Manganês
MMA	Metacrilato de Metilo
Ni	Níquel
PMMA	Polimetacrilato de Metilo
S	Enxofre
Si	Sílicio
Ti	Titânio
Zn	Zinco

## Abstract

The growing consumption of plastic materials, produced from oil derivatives raw materials and the landfill of their non biodegradable residues in nature, draw environmental problems of pressing solution.

The objective of this work was the study of a process of chemical recycling of plastic residues, the catalytic depolymerisation of polymethyl methacrylate (PMMA), commonly named acrylic glass, in order to obtain the pure monomer, methyl methacrylate (MMA), for subsequent production of PMMA. The use of catalysts allows the reduction of the temperature of thermal degradation process and to modify the selectivity towards the desired reaction products.

The thermal pyrolysis of PMMA has been studied at temperatures of 450-590 °C. In this research work, the catalytic depolymerisation was studied at 320 °C, in a fluidised bed reactor, over metals supported on pillared clays. The effect of several metals, copper, nickel, cerium, caesium and lanthanum supported in a pillared clay submitted to different calcination temperatures, 300°C, 500°C and 700°C, was tested. Pure polymer and PMMA waste, most from the recycling car industry (glasses and optical parts), were tested. In all reactions performed, very high conversions were achieved and mainly MMA was obtained, with selectivities that varied between 97% and 99%. No significant amounts of acrylic acid and methacrylic acid were formed.

It was observed that almost all the materials tested promote a catalytic effect on the depolymerisation of PMMA, including the support clays themselves. The best catalytic performance was obtained by the clay calcinated at 300 °C, without metal.

The use of pillared clays on the depolymerisation of PMMA residues at 320 °C is an energy saving process and seems to be an alternative to the thermal pyrolysis which usually occurs at higher temperatures.

## Resumo

O crescente consumo de materiais plásticos, a maioria produzidos a partir de matérias-primas derivadas do petróleo, um recurso não renovável, e a deposição dos seus resíduos não biodegradáveis na natureza, colocam problemas ambientais de solução premente.

Este trabalho teve como objectivo o estudo de um processo de reciclagem química de resíduos plásticos, a despolimerização catalítica de polimetacrilato de metilo (PMMA), vulgarmente designado por vidro acrílico, com vista à obtenção do seu monómero puro, metacrilato de metilo (MMA), para posterior produção de PMMA. A utilização de catalisadores permite diminuir a temperatura do processo de despolimerização térmica, pirólise, e modificar a selectividade relativamente aos produtos desejados.

A pirólise de PMMA tem sido estudada a temperaturas de 450-590 °C. Neste caso foi realizado, a 320 °C, num reactor de leito fluidizado, um estudo prévio do efeito de diversos metais, cobre, níquel, cério, césio e lantânio suportados numa argila pilarizada calcinada a três temperaturas diferentes, 300 °C, 500 °C e 700 °C. Foram testados polímero puro e resíduo de polímero, proveniente da reciclagem automóvel (vidros e partes ópticas).

Em todas as reacções realizadas, que atingiram conversões elevadas, foi obtido maioritariamente MMA, com selectividades que variaram entre 97% e 99%, sendo formadas quantidades vestigiárias de ácido acrílico e ácido metacrílico. Foi verificado que quase todos os materiais testados promovem um efeito catalítico considerável à temperatura de 320 °C. As argilas pilarizadas não impregnadas, que serviram como suporte, apresentaram uma actividade catalítica muito significativa. Relativamente às temperaturas de calcinação observou-se que a argila calcinada a 300 °C é a que apresenta melhores resultados, quer em termos de conversão final, como de velocidade inicial e selectividade para o monómero.

Os aditivos contidos no resíduo de PMMA não apresentaram um efeito de inibição significativo na actividade dos catalisadores testados.

Em consequência, conclui-se que a utilização de argilas pilarizadas à temperatura de 320 °C (mais baixa que as aplicadas na pirólise térmica de PMMA, iguais ou superiores a 450 °C) constitui um processo, que associado a uma considerável poupança de energia, se torna uma alternativa bastante viável à despolimerização térmica de resíduos de polimetacrilato de metilo.

## Índice

Capítulo 1- Introdução .....	12
1.1 Despolimerização de polimetacrilato de metilo .....	12
1.2 Argilas .....	15
1.3 Argilas Pilarizadas .....	16
1.3.1 Agentes Pilarizantes .....	20
1.3.2 Propriedades das Argilas Pilarizadas .....	21
1.3.2.1 Estabilidade Térmica .....	21
1.3.2.2 Acidez e Propriedades Catalíticas .....	22
1.4 Catalisadores Suportados .....	22
Capítulo 2- Parte Experimental .....	25
2.1 Equipamento utilizado .....	25
2.2 Descrição dos ensaios .....	26
2.3 Preparação de catalisadores .....	27
2.4 Análise da mistura reaccional .....	27
2.5 Fluorescência de Raios X .....	28
2.6 Estudos de termogravimetria .....	28
2.7 Análise textural .....	28
2.8 Ensaio cinéticos .....	28
2.9 Acidez das argilas .....	29
Capítulo 3 - Resultados e Discussão .....	30
3.1 Caracterização do polímero e despolimerização térmica .....	30
3.1.1 Termogravimetria .....	30
3.1.2 Despolimerização térmica .....	31
3.1.3 Fluorescência de Raios X do polímero usado .....	33
3.2 Caracterização dos catalisadores .....	33
3.2.1 Fluorescência de Raios X .....	33
3.2.2 Termogravimetria .....	34
3.2.3 Difraccção de Raios X .....	36
3.2.4 Acidez do catalisador .....	36
3.2.5 Análise textural .....	37
3.3 Ensaio catalíticos .....	38
3.3.1 Ensaio de despolimerização acompanhados por termogravimetria .....	38
3.3.2 Ensaio cinéticos de despolimerização .....	42
3.3.2.1 Argila sem metais impregnados .....	42
3.3.2.2 Argila CA_3 com metais impregnados .....	44
3.3.2.3 Argila CA_5 com metais impregnados .....	48

3.3.2.4 Argila CA_7 com metais impregnados.....	51
3.3.3 Velocidades iniciais resultantes dos ensaios cinéticos de despolimerização.....	55
3.3.4 Selectividade dos catalisadores para o monómero MMA nos ensaios de despolimerização .....	56
3.4 Breve análise de reprodutibilidade .....	58
Capítulo 4 - Conclusão .....	60
Bibliografia .....	63
ANEXOS.....	65

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura molecular do PMMA [6] .....	13
Figura 1.2 - Representação da polimerização do PMMA [7] .....	14
Figura 1.3 - Esquema de um sólido pilarizado [18].....	17
Figura 1.4 - Estrutura da esmectite [18].....	17
Figura 1.5 - Esquema de uma argila pilarizada expansível [18].....	19
Figura 1.6 - Processo de pilarização das argilas [16] .....	20
Figura 1.7 - Ião de Keggin (círculos maiores são átomos de alumínio e os mais pequenos oxigénio) [19] .....	20
Figura 2.1 - Reactor de leito fluidizado e forno de aquecimento .....	25
Figura 2.2 - Controladores de temperatura, caudalímetro e válvulas de gases .....	26
Figura 2.3 - Cromatógrafo e computador de aquisição de dados .....	26
Figura 3.1 - Termogramas de decomposição térmica dos polímeros puro e usado .....	30
Figura 3.2 - Curvas cinéticas da despolimerização do polímero puro a diferentes temperaturas .....	31
Figura 3.3 - Curvas cinéticas do polímero usado a diferentes temperaturas .....	32
Figura 3.4 - Espectro de fluorescência de Raios X do polímero usado .....	33
Figura 3.5 - Espectro de fluorescência de Raios X da argila CA_7 .....	33
Figura 3.6 - Termogramas das argilas CA_3, CA_5 e CA_7.....	34
Figura 3.7 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300, 500 e 700°C não sujeitas ao processo de impregnação de metais .....	35
Figura 3.8 - Difractogramas de Raios X das argilas CA_3, CA_5 e CA_7.....	36
Figura 3.9 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300°C e impregnadas com metais .....	39
Figura 3.10 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 500°C e impregnadas com metais .....	40
Figura 3.11 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 700°C e impregnadas com metais .....	41
Figura 3.12 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios efectuados com polímero puro e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C.....	42
Figura 3.13 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios efectuados com polímero usado e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C.....	43
Figura 3.14 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados.....	44
Figura 3.15 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_3 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro.....	45

Figura 3.16 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados .....	46
Figura 3.17 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_3 com metais impregnados ..	47
Figura 3.18 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados.....	48
Figura 3.19 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_5 com metais impregnados ..	49
Figura 3.20 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados .....	50
Figura 3.21 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_5 com metais impregnados ..	51
Figura 3.22 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 700°C com metais impregnados.....	52
Figura 3.23 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_7 com metais impregnados ..	53
Figura 3.24 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 700°C com metais impregnados .....	53
Figura 3.25 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA_7 com metais impregnado....	54
Figura 3.26 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_3 com metais impregnados.....	55
Figura 3.27 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_5 com metais impregnados.....	55
Figura 3.28 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_7 com metais impregnados.....	56
Figura 3.29 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_3 com metais impregnados.....	57
Figura 3.30 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_5 com metais impregnados.....	57
Figura 3.31 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA_7 com metais impregnados.....	57
Figura 3.32 - Curvas cinéticas resultantes da repetição dos ensaios com o polímero puro com CA_7Cs .....	58
Figura 3.33 - Curvas cinéticas resultantes da repetição dos ensaios com o polímero puro com CA_7Ni.....	58
Figura B.1 - Distância entre o termopar e o fundo do forno em função da temperatura (°C) .	67
Figura B.2 - Distância entre o termopar e o fundo do forno em função da diferença de temperatura entre o forno e o reactor .....	67
Figura E.1 - Cromatogramas de ensaios em branco de PMMA puro, PMMA usado e ensaio catalítico com o catalisador CA_5La. A - ácido metacrílico ; B - ácido acrílico .....	70
Figura G.1 - Áreas do pico de MMA em função do tempo .....	77
Figura G.2 - Caudal molar em função do tempo.....	78
Figura G.3 - Massa de monómero libertado ao longo do tempo.....	79
Figura H.1 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 300°C (CA_3) .....	80

Figura H.2 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 500°C (CA\_5) ..... 80  
Figura H.3 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 700°C (CA\_7) ..... 81

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Conversões máximas obtidas e velocidades iniciais de reacção do polímero puro a diferentes temperaturas .....	31
Tabela 3.2 - Conversões máximas obtidas e velocidades iniciais de reacção do polímero usado a diferentes temperaturas .....	32
Tabela 3.3 - Valores de PZD das argilas CA_3, CA_5 e CA_7 .....	37
Tabela 3.4 - Caracterização textural dos catalisadores (argilas pilarizadas com metais impregnados) .....	37
Tabela 3.5 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais .....	39
Tabela 3.6 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 500°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais .....	40
Tabela 3.7 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 700°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais .....	41
Tabela 3.8 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C .....	42
Tabela 3.9 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C .....	43
Tabela 3.10 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 300°C com metais impregnados .....	44
Tabela 3.11 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 300°C com metais impregnados .....	46
Tabela 3.12 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 500°C com metais impregnados .....	48
Tabela 3.13 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 500°C com metais impregnados .....	50
Tabela 3.14 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 700°C com metais impregnados .....	52
Tabela 3.15 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 700°C com metais impregnados .....	54
Tabela B.1 - Altura do termopar, caudal e temperaturas do forno e do reactor .....	67
Tabela D.1 - Sais utilizados na impregnação dos metais das argilas CA_3, CA_5 e CA_7 .....	69
Tabela D.2 - Temperaturas de calcinação das argilas após o processo de impregnação dos metais .....	69

## Capítulo 1 - Introdução

### 1.1 Despolimerização de Polimetacrilato de Metilo

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo preliminar do processo de despolimerização do polímero polimetacrilato de metilo (PMMA) utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas.

A deposição de resíduos não biodegradáveis no meio ambiente, nomeadamente de plásticos (polímeros), é preocupante uma vez que a sua produção e consumo têm vindo a ser cada vez mais acentuados.

Derivando os polímeros de petróleo e sendo este um recurso mineral esgotável, torna-se imprescindível encontrar processos alternativos que permitam diminuir o seu consumo.

No entanto, é importante salientar que apenas 5% da extracção de petróleo é utilizada na produção de polímeros, sendo uma percentagem relativamente baixa, comparada com os restantes 95% gastos com a produção de energia.

Uma das formas de minimizar o consumo de petróleo na produção de polímeros, é a reciclagem de resíduos de polímeros para posterior reutilização. Esta pode ser efectuada através de reciclagem mecânica ou química, designadamente a pirólise [1].

A pirólise é a quebra das cadeias moleculares constituintes dos polímeros, por acção do calor e na ausência de oxigénio, de forma a converter o polímero na sua unidade repetitiva básica ou seja, em monómero, para dar início eventualmente a um novo processo de polimerização. O processo é autosustentável sob o ponto de vista energético, visto que, a decomposição química por acção do calor na ausência de oxigénio, produz mais energia do que a que é consumida no mesmo processo [2,3].

A pirólise efectua-se a temperaturas muito elevadas (acima dos 450°C) e por vezes a pressões consideráveis, o que a torna um processo bastante dispendioso.

Tendo em vista a diminuição das temperaturas de pirólise, há 30 anos que se usam catalisadores heterogéneos sobretudo zeólitos. Estes catalisadores devido às suas propriedades ácidas, são usados nas unidades de cracking catalítico [4]. A regeneração dos zeólitos provenientes do cracking catalítico (FCC) permite a sua utilização na pirólise de resíduos poliméricos. No entanto, apresentam algumas limitações uma vez que a sua estrutura microporosa não permite a entrada de grandes cadeias macromoleculares, como são as que constituem os polímeros, limitando assim a sua utilização para este fim.

Recentemente têm sido sintetizados materiais micro e mesoporosos que permitem maior acessibilidade dos reagentes aos centros activos do catalisador. Exemplos destes materiais são os MCM 41, os aero e xerogéis de carvão e as argilas pilarizadas.

A argila é uma rocha finamente dividida, composta principalmente por minerais argilosos cristalinos. A elevada área superficial juntamente com um conjunto de propriedades específicas tais como a acidez, permite a sua aplicação como adsorvente, suporte de catalisadores ou catalisador.

As argilas possuem diversas características que as tornam uma mais valia, pois são materiais não agressivos para o ambiente, têm capacidade de permuta iónica, são baratas, são facilmente regeneradas podendo ser reutilizadas. Estes materiais como têm uma estrutura laminar é possível introduzir-lhes pilares que mantêm as lâminas separadas.

A pilarização das argilas é uma técnica de preparação que deu origem a uma nova classe de materiais micro e mesoporosos.

O polimetacrilato de metilo (PMMA) é um polímero sintético do metacrilato de metilo (MMA), usualmente designado como vidro acrílico ou simplesmente acrílico.

Em 1928, o químico alemão Otto Rohm, sintetizou o PMMA e iniciou sua produção em escala limitada, na Alemanha.

O PMMA obtém-se por polimerização de derivados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico. O seu monómero, que tem um preço de comercialização bastante elevado é produzido a partir da acetona e do ácido cianídrico, podendo também ser obtido através de um processo de despolimerização do PMMA.

O PMMA é um termoplástico, rígido, transparente, incolor e límpido e com uma excelente resistência ao calor. É inerte relativamente a numerosos agentes químicos, e apresenta uma estabilidade apreciável mesmo quando introduzido em ambientes com condições climáticas adversas. No entanto, existem determinadas substâncias que atacam o PMMA, como os ácidos fluorídrico, cianídrico, sulfúrico, nítrico e crómico, estes três últimos quando se encontram concentrados [5].

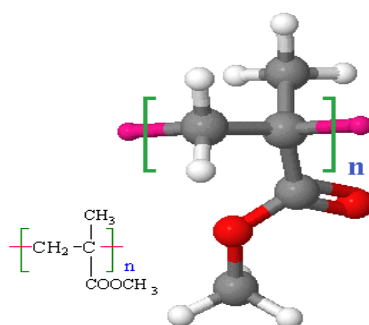


Figura 1.1 - Estrutura molecular do PMMA [6]

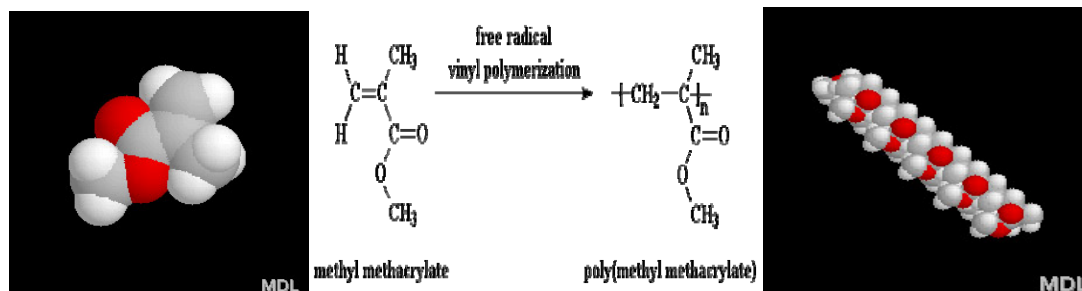


Figura 1.1 - Representação da polimerização do PMMA [7]

O PMMA é um polímero vítreo com uma estrutura amorfa, cuja uma densidade é 1,19 g/cm<sup>3</sup>, absorve pouco a água, possui uma elevada resistência mecânica e boa estabilidade.

As suas principais aplicações são:

- Indústria Automóvel - lentes das luzes exteriores dos automóveis, chapas de matrículas;
- Óptica - revestimento em aparelhos de alta definição, óculos, lentes de contacto, lupas;
- Sinalização - Painéis indicadores, anúncios luminosos, rótulos;
- Medicina - próteses dentárias, e para uso estético;
- Sanitários - banheiras, chuveiros, bases de chuveiros;
- Outras aplicações - decoração (aquários, etc.), mobiliário urbano, obras públicas, barreiras acústicas, barreiras de protecção, tintas acrílicas.

Atendendo ao facto de o PMMA ser um polímero caro quando comparado com os restantes polímeros ditos comuns, é do maior interesse obter por despolimerização o seu monómero. Estudos realizados por vários investigadores, usando diferentes processos, referem que a despolimerização deste polímero é muito selectiva sendo possível recuperar 97% do monómero [8].

É de salientar todo o trabalho que tem vindo a ser desenvolvido por Kaminsky e seus colaboradores, na Universidade de Hamburgo, onde existe uma unidade piloto de pirólise de PMMA. Estes autores realizaram também diversos estudos sobre *design* de reactores para a pirólise de PMMA sendo esta efectuada sempre a temperaturas superiores a 450°C [9,10,11,12].

Existem actualmente diversas unidades industriais que se dedicam ao processo de despolimerização térmica deste polímero.

Após uma pesquisa bibliográfica, verificou-se que os catalisadores que têm sido usados na despolimerização do PMMA, são zeólitos modificados de elevada acessibilidade [13] e metais suportados em carvões mesoporosos [14].

## 1.2 Argilas

Há mais de 25 mil anos que o Homem usa argilas, com as quais fazia inúmeros objectos cerâmicos para uso variado, uma vez que a crosta terrestre é constituída aproximadamente por 70% de materiais argilosos.

A argila é uma rocha sedimentar consistente constituída por uma mistura de minerais, essencialmente silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio juntamente com impurezas, permitindo a formação de partículas extremamente pequenas e de proporções variáveis.

A estrutura das argilas é constituída, por grupos de silício tetraédricos e grupos de alumínio octaédricos [15].

O termo bentonite foi atribuído pela primeira vez em 1898 por Knight. A bentonite é constituída por mais de um tipo de mineral, sendo as esmectites as suas constituintes essenciais, que lhes conferem propriedades características [15].

Hoje em dia as argilas têm um campo de aplicação bastante vasto, desde a indústria cerâmica, petrolífera, metalúrgica, cosmética e farmacêutica entre outras. Além disso, as argilas podem ser utilizadas como absorventes, permutadores iónicos, agentes descolorantes, catalisadores, entre outras possíveis utilizações.

A sua elevada área superficial juntamente com um conjunto de propriedades específicas permitem a sua aplicação como catalisador.

Como catalisador são utilizadas argilas do grupo esmectites ou montmorilonites, uma vez que estas têm a capacidade de absorver uma grande quantidade de moléculas de água aumentando a distância entre as lâminas [15,16,17].

Uma das principais vantagens destes materiais, para além da grande quantidade disponível no planeta, é o facto de devido à sua estrutura laminar a reacção química ocorrer no plano e não no espaço tridimensional, permitindo velocidades mais rápidas.

Por outro lado, a facilidade de modificar as suas propriedades, adequando-as às respectivas necessidades, é uma mais valia tornando-as um material muito versátil.

Actualmente as argilas comerciais ou seja, as que são utilizadas como matéria-prima, encontram-se entre os recursos minerais mais importantes, tanto ao nível da exploração como ao nível da produção. Cerca de 90% da produção destina-se a materiais de construção e derivados. Os restantes 10% são destinados a outras indústrias nomeadamente indústria do papel, tintas, borracha, absorventes, descolorantes, produtos químicos e farmacêuticos, agricultura, etc.

As bentonites apresentam características texturais que permitem a sua aplicação como suporte de catalisadores. Essas características são: área específica elevada, capacidade de adsorção e homogeneidade na distribuição dos centros activos, o que lhes confere uma enorme importância ao nível industrial. Por exemplo na indústria petrolífera, é usada como adsorvente para eliminar as impurezas em suspensão das diversas fracções resultantes da destilação fraccionada do petróleo. Usa-se como catalisador ou como suporte de catalisadores em reacções de transformação dos derivados do petróleo.

### 1.3 Argilas Pilarizadas

Os sólidos lamelares pilarizados são materiais bidimensionais constituídos por átomos covalentemente ligados entre si nas duas direcções do espaço, formando assim as chamadas lamelas (planos), com ligações muito fracas perpendicularmente. A zona entre as lâminas sendo uma região de interacção fraca é também chamada região interlamelar [18].

As lâminas podem ser electricamente neutras (quando o espaço interlamelar se encontra vazio) ou electricamente carregadas, como é o caso das argilas. Para se conseguir atingir a neutralidade estrutural, os iões de carga oposta que ocupam a zona interlamelar, são solvatados por água ou por outras moléculas polares. Estes iões são também chamados iões de compensação [18].

As áreas superficiais dos sólidos lamelares variam entre 100 e 1000 m<sup>2</sup>/g. Em alguns casos a superfície lamelar só está acessível à água e a outras moléculas de pequenas dimensões capazes de solvatar os iões de compensação.

A eliminação das moléculas de solvatação, pelo método da desgaseificação a temperaturas elevadas, dá origem a um colapso da região interlamelar, principalmente se os iões de compensação tiverem dimensões pequenas em relação ao espaço ocupado. No entanto, se os iões que compensam a carga possuírem dimensões consideráveis estes comportam-se como pilares, ou seja sustentam as lâminas e previnem o colapso das regiões interlamelares, aquando da eliminação do meio de solvatação [18].

Para que os sólidos sejam considerados sólidos lamelares pilarizados têm que possuir as seguintes características:

- As espécies interlamelares devem ser bastante resistentes de forma a promover a expansão vertical das lâminas e prevenir o colapso das mesmas durante a calcinação;
- Os pilares devem conter um espaço considerável entre si de forma a permitir o acesso das moléculas;
- A rigidez das lâminas é um factor importante, para manter a separação dos pilares. Se estas forem flexíveis podem fechar os espaços entre os pilares.

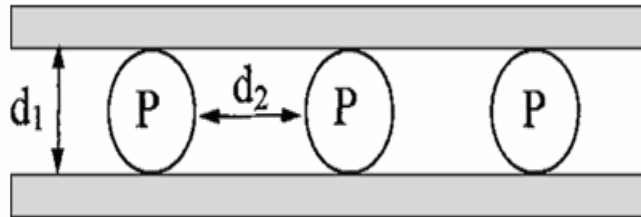


Figura 1.2 - Esquema de um sólido pilarizado [18]

Os materiais argilosos podem ser classificados quimicamente como silicatos de alumínio/magnésio hidratados, (podendo conter também outros elementos como o cálcio, ferro, sódio, potássio entre outros) de estrutura cristalina laminar ou fibrosa.

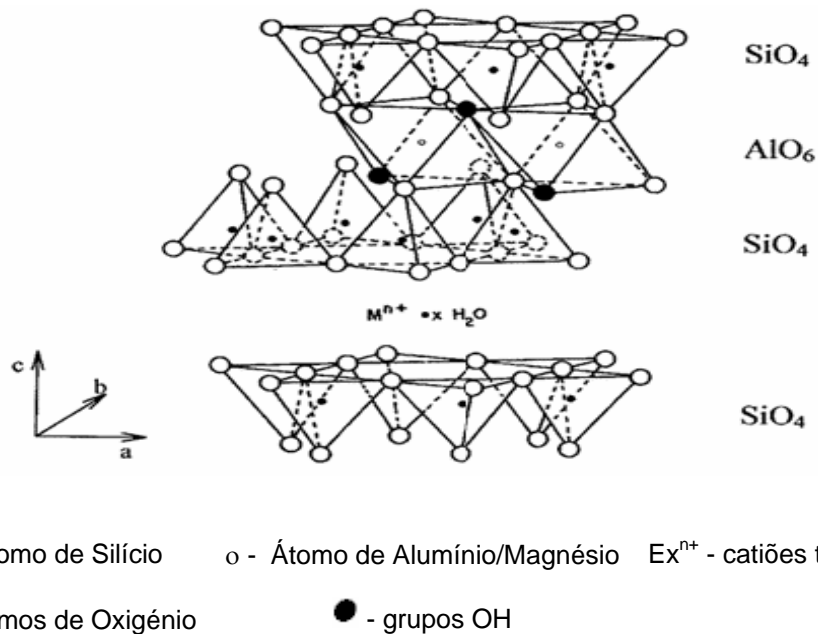


Figura 1.3 - Estrutura da esmectite [18]

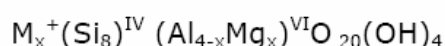
As lamelas são formadas pelo “compartilhamento” de três dos quatro átomos de oxigénio tetraédrico formado pelo  $SiO_4$ , numa estrutura análoga à da grafite. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Alumínio, Magnésio ou Ferro) no centro e seis átomos de oxigénio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através da partilha de átomos de oxigénio.

As esmectites, cuja estrutura está representada na figura 4, são uma das mais importantes classes das argilas do tipo 2:1 ou TOT, que se caracteriza por ser formada por duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros no meio.

A estrutura cristalina da argila pode ser alterada de forma controlada, através de tratamentos com ácidos e/ou lavagens sucessivas, obtendo-se assim um material direccionado para a utilização como catalisador. A maioria das argilas utilizadas é activada por tratamento ácido.

O espaçamento basal das argilas pode ser alterado a partir do processo de pilarização. Quando um material argiloso anidro entra em contacto com a água ou em ambientes contendo humidade, os catiões hidratam-se e o espaçamento basal aumenta; o processo chama-se expansão interlamelar. Nestas condições, existem trocas entre os catiões interlamelares naturais da argila e os catiões que se querem introduzir.

A montmorilonite, que é a argila esmectite mais usada em processos de pilarização, tem a seguinte fórmula molecular:



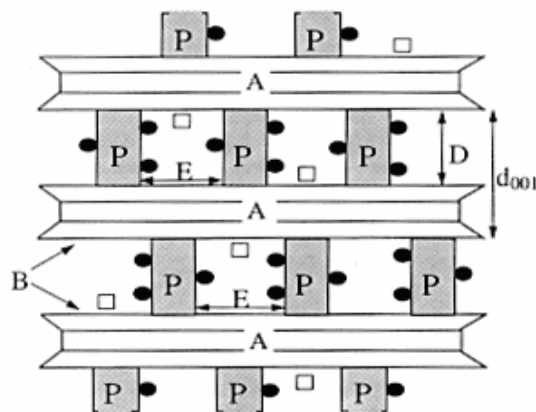
M - catiões interlamelares: Na<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.

x - varia de acordo com a carga da lamela (0,6 < x < 1,2)<sup>4</sup>.

A capacidade de permuta catiónica das argilas montmorilonite varia entre 80 a 150 meq/100g argila.

Entre as lamelas pode existir água de hidratação e catiões de compensação que são passíveis de troca iónica.

O espaçamento interlamelar varia com: a natureza do catião, a quantidade de água disponível e a existência de outras moléculas polares na zona.



- |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| A - lâmina elementar          | B - Espaço interlamelar       |
| P - Agente pilarizante        | D - Distância entre lâminas   |
| $d_{001}$ - Espaçamento basal | E - distância entre pilares   |
| • - Grupo funcional           | □ - Catiões de troca residual |

Figura 1.4 - Esquema de uma argila pilarizada expansível [18]

Os pilares são grandes catiões que foram introduzidos na argila por troca catiónica com os catiões existentes na composição da mesma. Os catiões da argila que fazem parte da composição inicial da argila e que não foram trocados neste processo localizam-se na zona interlamelar.

A pilarização consiste na troca de complexos catiónicos, seguida de calcinação. O objectivo da pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos dos zeólitos, ou seja, maiores que 7 Å e menores que 20 Å.

A primeira síntese de argila pilarizada, termicamente resistente utilizando polioxocatiões como agentes pilarizante foi publicada por Brindley em 1977 [19].

O processo de pilarização depende de vários parâmetros:

- Propriedades da argila, tais como a sua composição e localização das cargas nas lâminas;
- Solução oligomérica;
- O processo de troca catiónica, ou seja a pilarização propriamente dita;
- Tratamentos posteriores, como: secagem lavagem, etc [18].

A figura seguinte representa o processo de pilarização de uma argila.

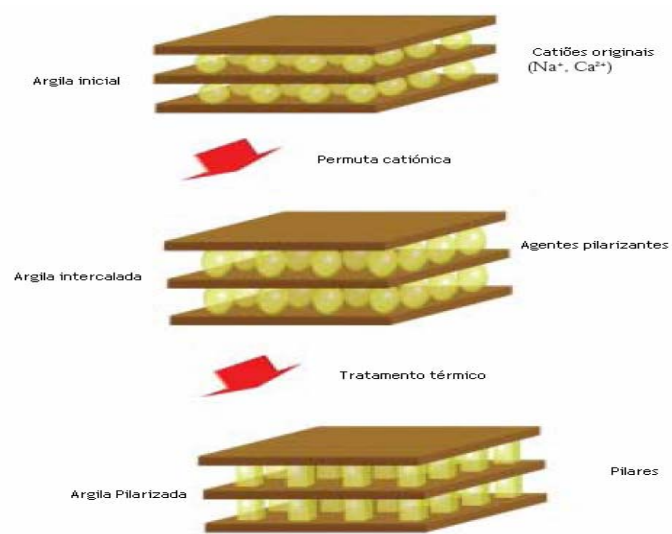


Figura 1.5 - Processo de pilarização das argilas [16]

### 1.3.1 Agentes Pilarizantes

O ião de Keggin  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  é o precursor do agente pilarizante mais comum, sendo formado por um tetraedro de  $AlO_4$  envolvido por doze octaedros de hidróxido de alumínio.

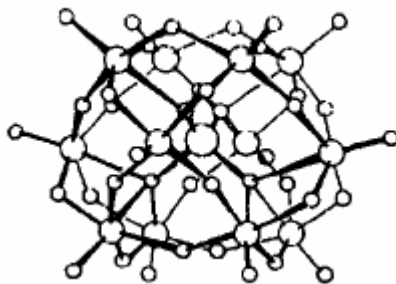


Figura 1.6 - Ião de Keggin (círculos maiores são átomos de alumínio e os mais pequenos oxigênio) [19]

Na argila através da permuta iónica, os iões de Keggin ficam uniformemente distribuídos no espaço interlamelar. Através da calcinação, os catiões transformam-se em pilares de óxido de alumínio, com libertação de prótons. Este processo produz uma argila pilarizada porosa e com carácter ácido.

Têm sido usados na preparação de argilas pilarizadas vários catiões polinucleares.

As variáveis mais importantes que afectam a formação e as propriedades dos catiões polinucleares são:

- Concentração do ião metálico;
- Basicidade ou grau de hidrólise;
- Temperatura do processo;
- Tempo e temperatura de envelhecimento;
- Método utilizado.

Alguns exemplos de agentes pilarizantes são: óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de crómio, óxido de titânio, entre outros. Estes, têm diferentes tamanhos, o que provoca consequentemente diferentes tamanhos de poros produzidos.

Existem também argilas com dois tipos átomos diferentes como agentes pilarizantes. A estrutura do pilar pode ser modificada através da hidrólise de soluções ácidas contendo dois ou mais catiões metálicos [19].

### 1.3.2 Propriedades das Argilas Pilarizadas

Existem vários factores que condicionam a eficácia das argilas pilarizadas, nomeadamente o método de preparação, o agente pilarizante usado e a argila propriamente dita (original).

A escolha do material tem que ter em conta algumas propriedades, nomeadamente a estabilidade térmica, a acidez e as propriedades catalíticas, dependendo assim a escolha da futura aplicação da mesma.

#### 1.3.2.1 Estabilidade Térmica

Visto que, as argilas são compostas por diferentes elementos, a estabilidade integral está dependente das estabilidades individuais dos diversos elementos que a constituem, nomeadamente:

- Estabilidade das lâminas;
- Estabilidade do pilar;
- Estabilidade da união pilar-lâmina;
- Densidade dos pilares no espaço interlaminar.

### 1.3.2.2 Acidez e Propriedades Catalíticas

Geralmente, as argilas possuem acidez do tipo Brønsted e do tipo de Lewis. A acidez de Brønsted resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Esta é induzida através do campo eléctrico dos cations trocados, com os quais as moléculas estão associadas [20].

A acidez de Lewis resulta do baixo rearranjo dos átomos de Mg ou Al na extremidade do cristal e da presença de cations de troca com carácter ácido [20].

As argilas pilarizadas têm uma maior acidez que as argilas ditas originais, uma vez que o próprio processo de pilarização lhes confere um carácter ácido.

O potencial catalítico das argilas está relacionado com a localização e natureza dos centros ácidos das mesmas.

As lamelas das argilas não-pilarizadas têm um carácter ácido fraco, os centros ácidos estão localizados nos cations que podem ser trocados nas lamelas, e também nas extremidades das lamelas ou imperfeições da estrutura cristalina.

Com a introdução dos agentes pilarizantes verifica-se um aumento significativo da acidez. Ming-Yuan et al mostraram que a acidez das argilas é devida aos agentes pilarizantes introduzidos, existindo uma proporcionalidade directa entre a acidez e a densidade do agente pilarizante [21].

Bagshaw e Cooney mostraram que o processo de pilarização leva a um aumento significativo na acidez da argila [22]. Este aumento pode estar relacionado com dois factores: aumento da área específica relativamente à argila original e ao aparecimento de novos centros ácidos nos pilares moleculares introduzidos e nos centros de ligação entre as lamelas e os pilares.

O processo de calcinação também tem influência na acidez da argila pilarizada.

## 1.4 Catalisadores Suportados

A constante evolução ao nível industrial dos processos catalíticos incita à pesquisa e investigação de novos catalisadores, com maior actividade, selectividade e estabilidade.

Para um determinado processo químico existe um número restrito de catalisadores que o podem catalisar.

Os catalisadores devem ter certas propriedades que influenciam o processo catalítico, tais como:

- Actividade adequada, a qual depende das propriedades químicas e estruturais do catalisador, para determinadas condições operatórias (tais como temperatura, caudal, pressão);

- Selectividade elevada, critério de grande peso na escolha do catalisador uma vez que a selectividade do produto depende, não só, da utilização do catalisador mais selectivo, mas também das condições operatórias escolhidas (temperatura, conversão);
- Resistência mecânica que dificulte a formação de finos por abrasão das partículas de catalisador, o que causaria um aumento da perda de carga no reactor;
- Resistência térmica do catalisador, o qual não deve sofrer mudanças de fase (especialmente no caso de sofrer amplitudes térmicas elevadas) e/ou sinterização (formação de partículas de maiores dimensões, por aglomeração de partículas mais pequenas, com correspondente perda de área específica - área por unidade de massa), à qual normalmente corresponde uma diminuição da sua actividade e/ou selectividade;
- Estabilidade que possibilite, principalmente no caso de sistemas que funcionam com reactores de leito fixo, um desempenho relativamente estável ao longo do período de funcionamento. A variação do desempenho catalítico (desactivação) pode ser devida quer à formação de produtos secundários (“coque”, em grande número de processos em que intervêm moléculas orgânicas), quer à adsorção reversível ou irreversível de heteroátomos (enxofre, em catalisadores metálicos suportados, bases, em catalisadores ácidos, vanádio, em catalisadores de “cracking” catalítico) que funcionam como “venenos” do catalisador;
- O custo do catalisador pode ser considerado um factor pouco relevante, no entanto este facto pode ter uma importância considerável na sua utilização ou não, industrialmente (utilização de óxidos metálicos em vez de metais nobres - família da Pt, aumento da dispersão metálica num catalisador suportado).

As principais propriedades dos catalisadores (actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação [4].

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado.

Nos catalisadores suportados dispersa-se a fase activa no suporte por impregnação dos sais precursores. No caso dos zeólitos e das argilas esta impregnação é feita por permuta iónica clássica.

Os catalisadores suportados após impregnação do agente activo possuem uma porosidade proveniente do suporte mas não apresentam o agente activo na forma final. Os

tratamentos térmicos visam obter uma melhor dispersão do agente activo e são fundamentalmente a calcinação e activação [4].

Os suportes utilizados têm que ter determinadas características tais como ter boas propriedades mecânicas como a resistência à abrasão, dureza, elevada estabilidade nas condições operatórias de reacção e de regeneração, elevada área específica, porosidade adequada (volume poroso, dimensão média dos poros e a sua distribuição e um custo baixo). Alguns exemplos de suportes são: alumina, sílica, zeólitos, argilas (o suporte utilizado no presente trabalho), carvões activados, etc.

## Capítulo 2 - Parte Experimental

### 2.1 Equipamento utilizado

A reacção de despolimerização do PMMA foi realizada numa instalação constituída por um reactor de leito fluidizado em sílica, com 200 cm<sup>3</sup> de volume, em linha com um cromatógrafo gás-líquido.



Figura 2.1 - Reactor de leito fluidizado e forno de aquecimento

O aquecimento do reactor de forma a este atingir a temperatura da reacção 320°C, é assegurada por um forno.

Usou-se como gás de fluidização hélio, com um caudal de 125ml/min, controlado através de um caudalímetro.

A montagem inclui três controladores de temperatura, que controlam dois termopares, um localizado dentro do reactor de leito fluidizado (cujas função é controlar a temperatura do mesmo de forma a que esta não ultrapasse 320°C) e outro na linha de alimentação ao cromatógrafo (T=120°C, superior à temperatura de ebulição do MMA, 100°C) cuja função é garantir a inexistência de condensações de MMA na linha. Existe ainda outro termopar dentro do forno, entre a parede deste e o reactor.

Foi verificado que o controlo de temperatura realizado dentro do reactor era mais eficaz, visto existirem oscilações de temperatura no reactor quando o controlador se encontrava ligado ao termopar que estava localizado entre a parede do forno e o reactor. A partir do ensaio 8 o controlo passou a realizar-se através do termopar localizado dentro do reactor.



Figura 2.2 - Controladores de temperatura, caudalímetro e válvulas de gases

Válvulas controlam a passagem do gás de arrastamento pelo reactor e pela coluna cromatográfica (Hélio), sendo também o gás de fluidização.

Em linha com o reactor encontra-se um cromatógrafo gás-líquido *Ceintruments* modelo GC80000 Top, equipado com um detector de ionização de chama. Através de uma válvula pneumática de injeção automática, é injectado o efluente do reactor de 6,15 minutos em 6,15 minutos.

Foi utilizada uma coluna DB-1, 30m x 0,25 mm da marca Restek.

A análise é realizada à temperatura de 60°C usando como gás de arrastamento He.



Figura 2.3 - Cromatógrafo e computador de aquisição de dados

## 2.2 Descrição dos ensaios

Efectuaram-se ensaios com polímero puro (Aldrich) cujo peso molecular é de  $996 \times 10^3$  g/mol e com resíduo de polímero recuperado após utilização, proveniente da indústria Plásticos do Sado S.A. ( $PM = 15 \times 10^5$  g/mol).

Os ensaios catalíticos foram realizados usando 10% de catalisador. Utilizaram-se como catalisadores argilas pilarizadas com metais impregnados.

Todos os ensaios foram realizados a 320°C, com 1g de polímero e 0,1g de catalisador (argila).

A partir do ensaio 24 o catalisador passou a ser activado à temperatura de reacção ( $T=320^\circ\text{C}$ ) durante 12 horas numa mufla. Posteriormente, repetiram-se com catalisadores

activados ensaios que tinham sido realizados com catalisador sem activação, os quais revelaram que a activação do catalisador não alterara o comportamento do catalisador, tendo sido obtidas curvas cinéticas perfeitamente coincidentes. Efectuou-se também um estudo de reprodutibilidade da reacção catalítica de despolimerização.

Foram realizados nas mesmas condições ensaios não catalíticos de despolimerização térmica.

A descrição dos ensaios realizados encontra-se no anexo A.

Foi efectuado um perfil de temperaturas do forno de aquecimento que se encontra no anexo B.

## 2.3 Preparação de catalisadores

Foram utilizados como catalisadores argilas do tipo bentonites provenientes da província de San Juan, Argentina. Estas argilas são compostas principalmente por esmectites com impurezas de quartzo e feldspato, as quais sofreram um processo de pilarização descrito no anexo C e foram posteriormente calcinadas às temperaturas de 300°C, 500°C e 700°C, adquirindo assim, respectivamente as designações de CA\_3, CA\_5 e CA\_7.

As argilas foram recebidas já calcinadas às diferentes temperaturas e foram impregnadas com cinco metais nomeadamente cobre, níquel, lantânio, cério e césio.

A selecção destes metais, não foi feita ao acaso. Relativamente ao cobre e níquel, a escolha baseou-se no facto destes terem um custo relativamente baixo comparativamente a outros metais. Em relação os restantes metais impregnados (Ce, Cs e La) residiu no facto destes fazerem parte da formulação dos catalisadores de *cracking* catalítico, FCC e aumentarem a acidez do catalisador.

Cada argila foi impregnada três vezes, com uma solução do sal metálico e cada impregnação teve a duração de 72 horas a 80°C.

O processo de impregnação dos diversos metais está descrito no anexo D.

Foram preparados quinze catalisadores.

## 2.4 Análise da mistura reaccional

Através da análise dos cromatogramas resultantes da injeção do efluente no cromatógrafo (anexo E) verifica-se que existem três produtos da reacção, sendo o produto que se encontra em maior quantidade o monómero MMA. Os outros dois picos correspondem ao ácido acrílico e ácido metacrílico os quais se encontram em quantidades vestigiárias.

## 2.5 Fluorescência de Raios X

Amostras de resíduo de polímero foram calcinadas a 800°C durante 1 hora de forma a ficarem reduzidas a cinzas; estas foram posteriormente analisadas por fluorescência de Raios X para serem identificados os metais presentes no polímero provenientes dos aditivos e corantes. Foi utilizado um microespectrómetro ARTTAX, Intax GmbH.

A argila calcinada a 700°C foi igualmente analisada a fim de determinar todos os metais presentes na argila mãe pilarizada.

## 2.6 Estudos de termogravimetria

Os estudos de termogravimetria, em atmosfera inerte, foram realizados com o intuito de se averiguar os intervalos de decomposição térmica do polímero puro e do polímero puro com os catalisadores metálicos suportados em argilas pilarizadas.

As curvas de termogravimetria das amostras foram obtidas no equipamento TGA50 SHIMADU utilizando para o efeito uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de azoto até aos 500°C.

## 2.7 Análise textural

A análise textural das amostras foi efectuada por adsorção de azoto a 77K, realizadas num equipamento Micromeritics ASAP 2010. Às isotérmicas resultantes foram aplicados os métodos de t-plot, BET e método BJH. Através destes métodos foram obtidas informações relativas à porosidade, área específica aparente dos catalisadores e distribuição de tamanho de poros.

## 2.8 Ensaio cinéticos

Os dados e observações dos 48 ensaios catalíticos e ensaios em branco efectuados, estão descritos no anexo F.

A descrição dos cálculos através dos quais resultaram as curvas cinéticas encontra-se no anexo G.

## 2.9 Acidez das argilas

Para se determinar o carácter ácido das argilas pilarizadas sem metal impregnado, procedeu-se à medição do PZC das argilas.

Para isso, foi colocada em agitação constante durante 24h com velocidade de agitação de 150 rpm, 1g da argila e 10 ml de água desionizada, após o que se determinou o pH.

## Capítulo 3 - Resultados e Discussão

### 3.1 Caracterização do polímero e despolimerização térmica

#### 3.1.1 Termogravimetria

Na figura seguinte encontram-se os termogramas de decomposição térmica dos polímeros puro e usado.

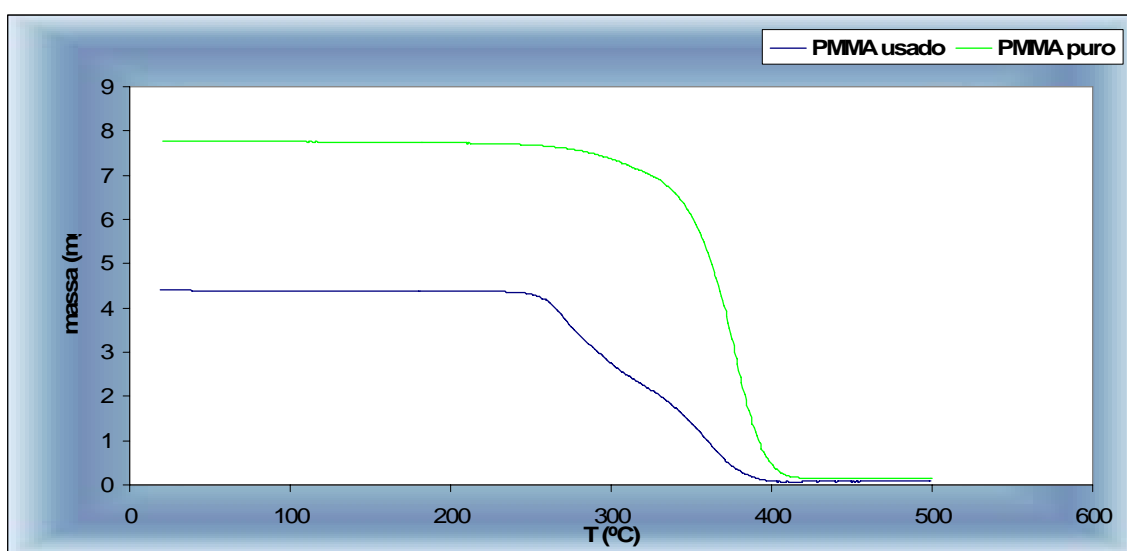


Figura 3.1 - Termogramas de decomposição térmica dos polímeros puro e usado

Pela análise das curvas verifica-se que os intervalos de decomposição de ambos os polímeros são semelhantes (250°C - 400°C). No entanto o PMMA usado inicia o seu processo de perda de massa com uma velocidade de decomposição mais elevada que o polímero puro. O polímero usado perde cerca de 50% do seu peso à temperatura de 324°C, enquanto que o mesmo só acontece ao polímero puro quando este atinge a temperatura de 372°C.

Com o aumento gradual de temperatura verifica-se um aumento na velocidade de decomposição do polímero puro, o que faz com que apesar de ter iniciado a decomposição térmica mais lentamente, este fique totalmente degradado à mesma temperatura do polímero usado (400°C). O facto do polímero usado ter iniciado a sua decomposição térmica mais cedo pode ser explicado pela presença de metais e outros aditivos contidos no mesmo que podem catalisar a reacção de pirólise, uma vez que este provém de resíduos de polímero comercial, algum com corantes ou pigmentos.

A inflexão intermédia observada na curva do termograma do polímero usado, que não se verifica no polímero puro, poderá indicar que o mecanismo de degradação dos polímeros não é exactamente igual. Esta inflexão é referida na literatura como sendo devida a uma mudança de mecanismo de decomposição [24,25].

### 3.1.2 Despolimerização térmica

Para além dos ensaios de referência de despolimerização térmica do PMMA puro e usado a 320°C, foram realizados alguns ensaios a temperaturas diferentes mas num intervalo restrito, dado o objectivo do trabalho ser usar temperaturas o mais baixas possível obtendo-se conversões e selectividades elevadas.

Nas figuras 3.2 e 3.3 encontram-se as curvas cinéticas obtidas nos diferentes ensaios e nas tabelas 3.1 e 3.2 os valores das conversões máximas obtidas e as velocidades iniciais de reacção.

Tabela 3.1 - Conversões máximas obtidas e velocidades iniciais de reacção do polímero puro a diferentes temperaturas

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
PMMA puro 1	316	0,0074	69,1	799,5
PMMA puro 2	320	0,0107	76	873
PMMA puro 3	327	0,0107	80,1	861
PMMA puro 4	349	0,081	88,4	824,1

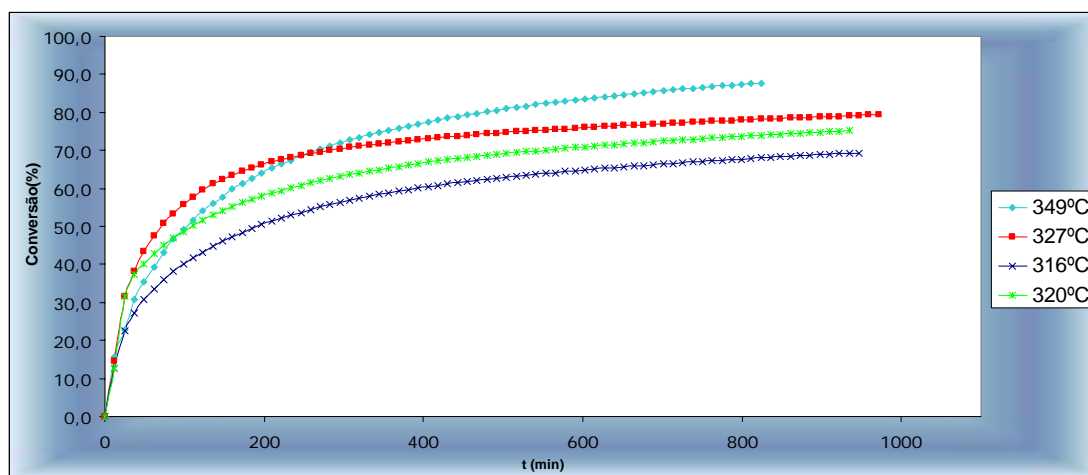


Figura 7 - Curvas cinéticas da despolimerização do polímero puro a diferentes temperaturas

Tabela 3.2 - Conversões máximas obtidas e velocidades iniciais de reacção do polímero usado a diferentes temperaturas

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
PMMA usado 1	320	0,0036	79,9	830
PMMA usado 2	326	0,0039	77,1	850
PMMA usado 3	334	0,0071	84	800
PMMA usado 4	346	0,0115	86,4	800

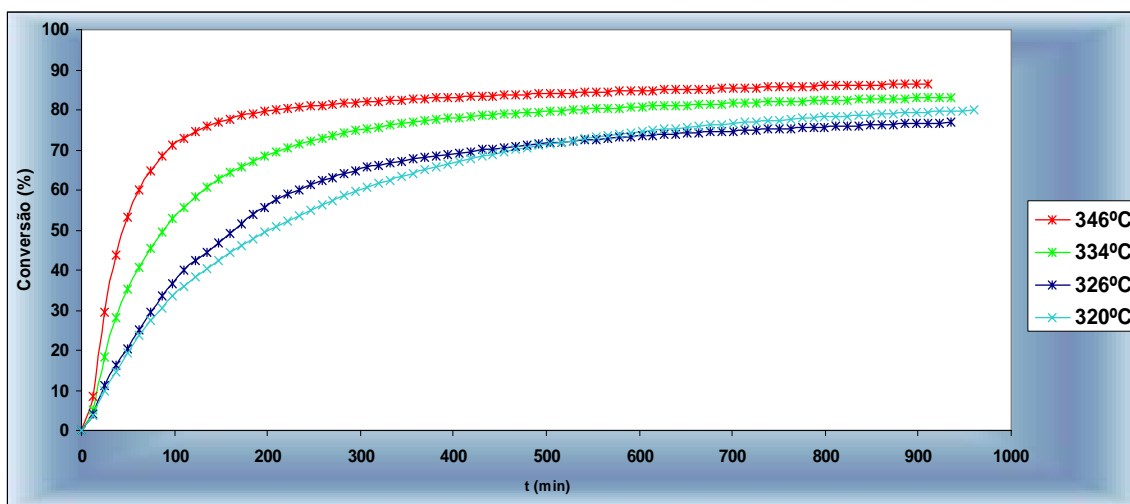


Figura 8 - Curvas cinéticas do polímero usado a diferentes temperaturas

Como esperado, a conversão aumenta com o aumento da temperatura da reacção. No entanto, no intervalo de tempo analisado não se observaram diferenças significativas nas conversões máximas obtidas, e nos tempos correspondentes, sendo estes valores da mesma ordem de grandeza.

No polímero usado os aditivos podem funcionar como catalisadores ou inibidores da reacção de despolimerização.

### 3.1.3 Fluorescência de Raios X do polímero usado

Na figura 34 encontra-se o espectro do polímero usado obtido por análise de fluorescência de Raios X.

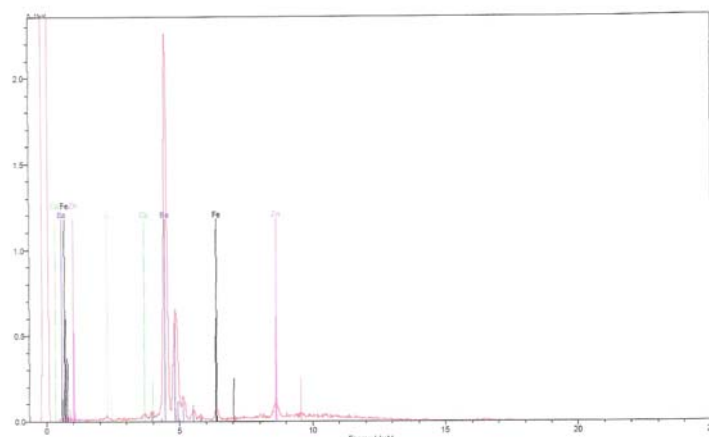


Figura 9 - Espectro de fluorescência de Raios X do polímero usado

Os resultados obtidos através da fluorescência de Raios X identificaram a presença de enxofre (S), zinco (Zn), cálcio (Ca), bário (Ba) e ferro (Fe) na constituição do polímero usado.

## 3.2 Caracterização dos catalisadores

### 3.2.1 Fluorescência de Raios X

Na figura 3.5 encontra-se o espectro da argila CA\_7 obtido por análise de fluorescência de Raios X.

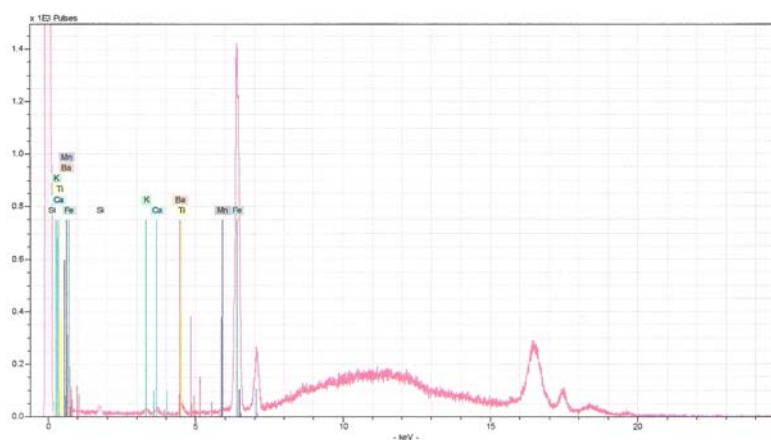


Figura 10 - Espectro de fluorescência de Raios X da argila CA\_7

Os metais existentes na argila após o processo de pilarização e calcinação a 700°C identificados pela fluorescência de Raios X são: alumínio (Al), silício (Si), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe) e bário (Ba).

### 3.2.2 Termogravimetria

Na figura 3.6 apresentam-se os termogramas das argilas pilarizadas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C.

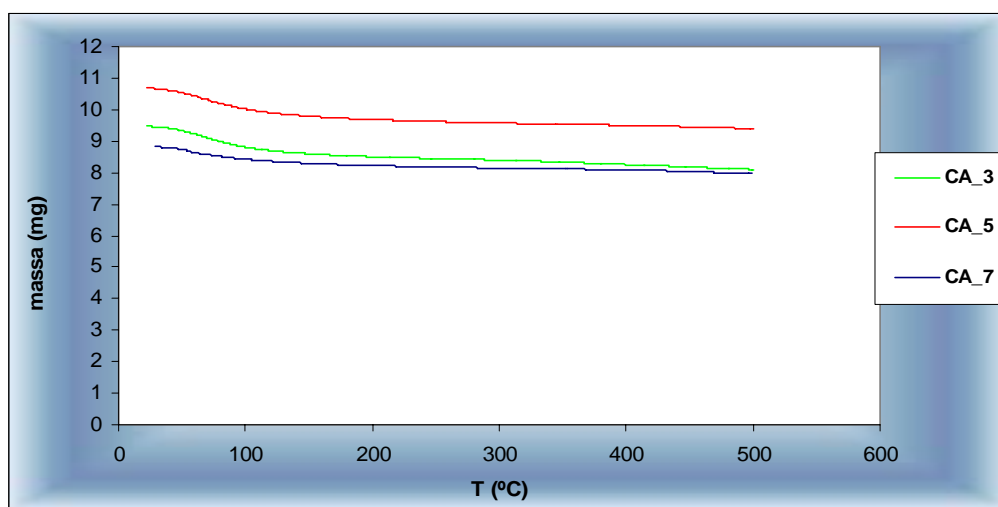


Figura 11 - Termogramas das argilas CA\_3, CA\_5 e CA\_7

Através da análise dos termogramas dos três catalisadores base utilizados (argilas pilarizadas sem metais impregnados) no presente trabalho, verifica-se que ocorre apenas uma perda de água inicialmente contida na sua estrutura. As argilas apresentam um comportamento perfeitamente estável até 500°C.

Seguidamente são apresentados os termogramas que resultam da despolimerização térmica do polímero puro catalisada pelas argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C e não sujeitas ao processo de impregnação de metais. Assim como o termograma de despolimerização térmica do polímero puro sem catalisador.

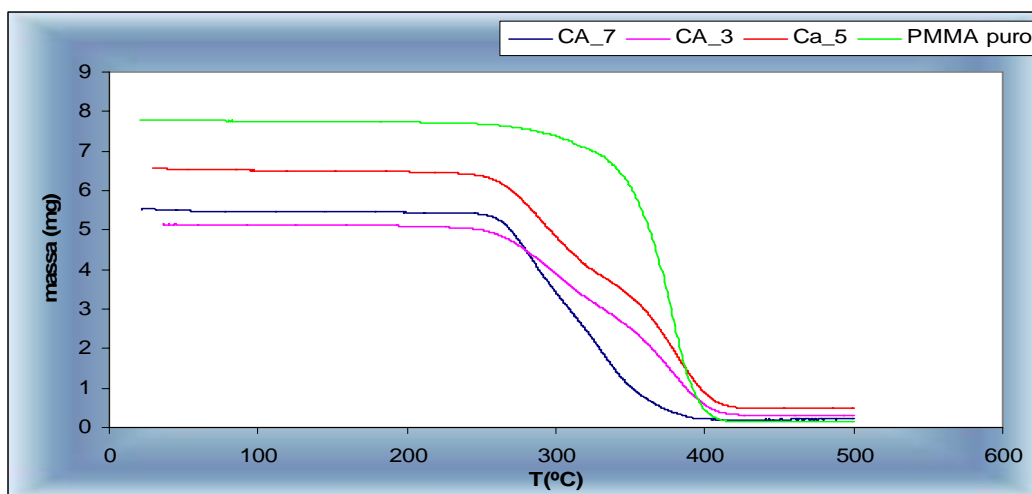


Figura 12 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300, 500 e 700°C não sujeitas ao processo de impregnação de metais

Analisando as curvas dos termogramas da decomposição térmica do PMMA com as argilas calcinadas às diferentes temperaturas, verifica-se que o intervalo de temperatura de decomposição destas é inferior ao observado para o PMMA puro, o que indica um efeito catalítico das três argilas.

Verifica-se ainda que as curvas de decomposição térmica do PMMA quando catalisada pelas três argilas apresentam uma inflexão intermédia o que pressupõe que existe uma mudança no tipo de mecanismo de decomposição [24,25].

### 3.2.3 Difrração de Raios X

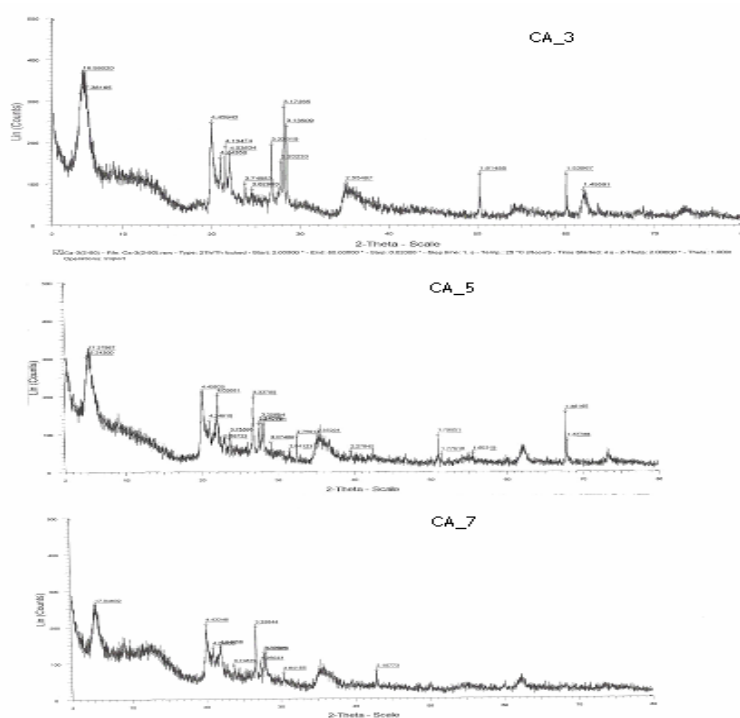


Figura 13 - Difractogramas de Raios X das argilas CA\_3, CA\_5 e CA\_7

A análise de difracção de Raios X das argilas sugere que há abatimento da estrutura da argila após a calcinação a 500°C e 700°C. Este abatimento é muito mais pronunciado para argila calcinada a 700°C.

### 3.2.4 Acidez do catalisador

As argilas foram pilarizadas com uma solução de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O aumento da temperatura de calcinação promove a diminuição da concentração do ião  $(\text{OH})^-$  presente na estrutura da argila, ou a alteração do estado de oxidação do alumínio [22].

Através dos valores de PZC medidos indicados na tabela 3.3, verifica-se que a acidez da argila diminui com o aumento da temperatura de calcinação, o que sugere que os centros ácidos das argilas são destruídos com o aumento da temperatura.

Tabela 3.3 - Valores de PZD das argilas CA\_3, CA\_5 e CA\_7

Argila	PZC
CA_3	5,32
CA_5	5,73
CA_7	7,70

### 3.2.5 Análise textural

Os resultados da caracterização textural encontram-se na tabela 3.4. Todas as amostras apresentam micro, meso e macroporos. As isotérmicas são do tipo II com histerese do tipo H3 típica de agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros tipo fenda.

Tabela 3.4 - Caracterização textural dos catalisadores (argilas pilarizadas com metais impregnados)

Argilas	S <sub>aparente BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>externa</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CA_3	179	35	144	0,066
CA_3Ni	95	18	77	0,038
CA_3Cu	17	19	0	0
CA_3Ce	121	19	102	0,05
CA_3Cs	36	20	15	0,007
CA_3La	14	12	2	0,001
CA_5	149	44	105	0,049
CA_5Ni	23	15	8	0,004
CA_5Cu	42	25	17	0,008
CA_5Ce	74	16	58	0,027
CA_5Cs	14	14	1	0
CA_5La	17	11	6	0,003
CA_7	67	20	47	0,021
CA_7Ni	51	31	20	0,009
CA_7Cu	41	21	20	0,009
CA_7Ce	29	14	15	0,007
CA_7Cs	21	18	3	0,001
CA_7La	32	14	17	0,008

A interpretação dos resultados da análise textural efectuada às argilas com e sem impregnação dos metais às diversas temperaturas de calcinação, permite verificar que:

- O aumento da temperatura de calcinação da argila mãe de 300°C para 700°C diminui significativamente a área superficial, de 179 para 67 m<sup>2</sup>/g. O volume dos microporos diminui igualmente de forma acentuada sugerindo abatimento da estrutura. Os dados obtidos por DRX confirmam estes resultados.
- Com a impregnação dos metais nas argilas pilarizadas e calcinadas, a área específica de BET diminuiu significativamente. Verifica-se que há uma diminuição significativa do volume microporoso, sugerindo que os metais se encontram nos microporos. Para a argila CA\_3 a área externa mantém a mesma ordem de grandeza relativamente à amostra não impregnada.
- O volume de microporos nulo observado nos catalisadores CA\_3Cu e CA\_5Cs pode significar que grande parte do metal impregnado no catalisador ficou retida nos microporos tornando-os inacessíveis.
- À medida que a temperatura de calcinação aumenta, verifica-se um aumento da percentagem de área externa em relação à área microporosa, devido ao aumento da quantidade de de meso e macroporos.

### 3.3 Ensaio catalíticos

#### 3.3.1 Ensaio de despolimerização acompanhados por termogravimetria

Estes ensaios foram efectuados em condições dinâmicas, enquanto que os cinéticos foram isotérmicos. Neste caso, apenas se realizou uma avaliação qualitativa da actividade catalítica e uma definição precisa do intervalo de decomposição térmica do polímero.

Seguidamente na figura 3.9 e tabela 3.5 são apresentados os termogramas que resultam da despolimerização do PMMA puro catalisado pela argila calcinada a 300°C e impregnada com metais, assim como os intervalos de decomposição térmica do polímero.

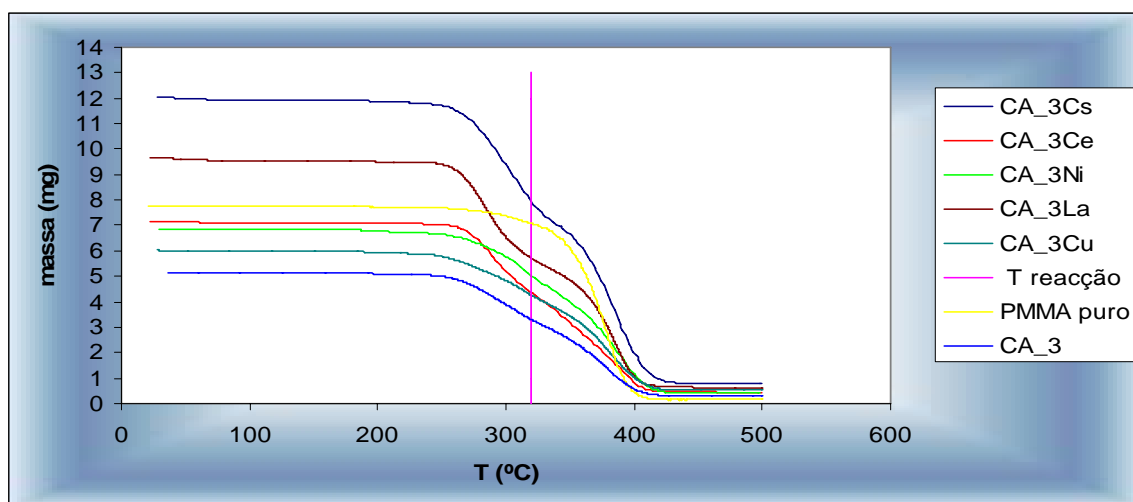


Figura 14 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300°C e impregnadas com metais

Tabela 3.5 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 300°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais

Ensaio	Intervalo de Decomposição Térmica (°C)
CA_3	232,2 - 427
CA_3Cs	220,4 - 434,9
CA_3La	221 - 433
CA_3Ce	250 - 422
CA_3Ni	210 - 422
CA_3Cu	208 - 431,2
PMMA puro	250 - 400

Analisando as curvas dos termogramas das argilas calcinadas a 300°C, verifica-se que as argilas impregnadas com níquel, cobre e a que não sofreu impregnação, têm um andamento semelhante entre si e diferente das dos outros três catalisadores. Este facto pode significar que com os dois conjuntos distintos de catalisadores a reacção de despolimerização ocorre através de mecanismos diferentes.

As reacções com as argilas CA<sub>3</sub>Ni, CA<sub>3</sub> e CA<sub>3</sub>Cu têm uma velocidade de decomposição térmica inferior aos restantes catalisadores, mas a decomposição tem início a uma temperatura mais baixa quando comparada com a dos restantes. Relativamente aos três outros catalisadores (CA<sub>3</sub>Ce, CA<sub>3</sub>Cs e CA<sub>3</sub>La) verifica-se um comportamento semelhante em termos da velocidade de decomposição. No entanto, o lantânio e o cério promovem o início da reacção a uma temperatura mais baixa que a decomposição do polímero puro, o que não acontece com o cério.

Seguidamente são apresentados os termogramas que resultam da despolimerização do PMMA puro catalisado pela argila calcinada a 500°C e impregnada com metais, bem como os intervalos de decomposição térmica do polímero.

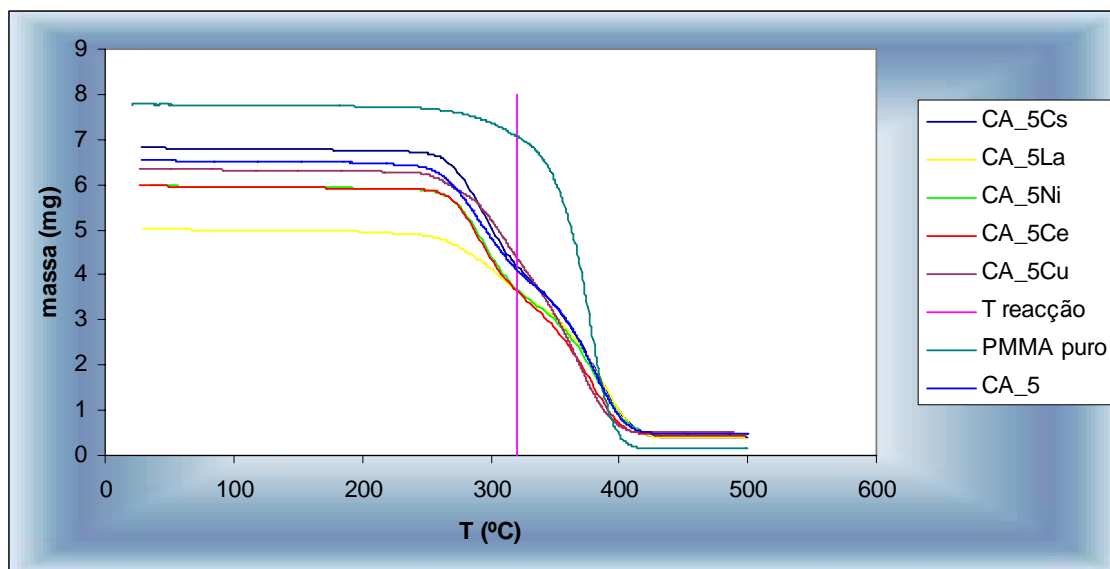


Figura 15 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 500°C e impregnadas com metais

Tabela 3.6 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 500°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais

Ensaio	Intervalo de Decomposição Térmica (°C)
CA_5	241 - 422
CA_5Cs	250 - 427
CA_5La	230 - 427
CA_5Ce	250 - 419
CA_5Ni	236 - 424
CA_5Cu	241 - 421
PMMA puro	250 - 420

Através da análise dos termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 500°C e impregnadas com metais, verifica-se que as curvas de decomposição térmica do polímero puro com catalisadores têm um andamento semelhante entre si, e diferente do polímero puro. Nas curvas de decomposição visualiza-se nitidamente a inflexão que pressupõe uma mudança de mecanismo de decomposição nas argilas, o que não se verifica no termograma do polímero puro.

Embora o CA\_5La e o CA\_5Cu iniciem a decomposição com uma velocidade menor que com os restantes catalisadores, a degradação completa ocorre praticamente à mesma temperatura que os restantes catalisadores. Com excepção do CA\_5Cs e do CA\_5Ce a decomposição térmica começou a ter início a uma temperatura mais baixa que a do polímero puro, o que pressupõe actividade catalítica.

Em seguida encontram-se os termogramas resultantes da despolimerização térmica do polímero puro catalisada com argilas calcinadas a 700°C e impregnadas com metais, assim como os intervalos de decomposição térmica do polímero.

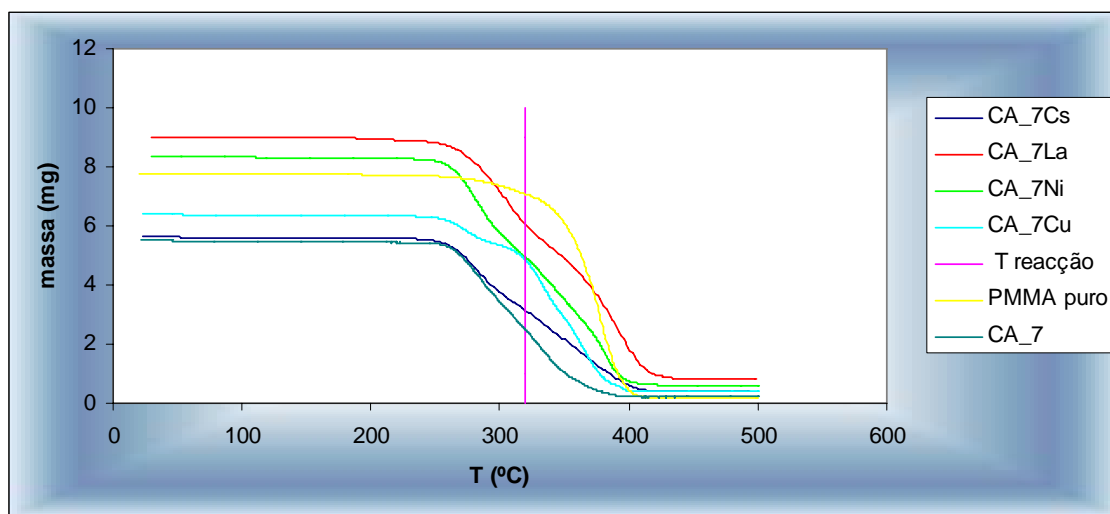


Figura 16 - Termogramas resultantes da despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 700°C e impregnadas com metais

Tabela 3.7 - Intervalos de despolimerização do PMMA puro com argilas calcinadas a 700°C e posteriormente impregnadas com os diversos metais

Amostras	Intervalo de Decomposição Térmica (°C)
CA_7	240 - 400
CA_7Cs	230 - 425
CA_7La	230 - 427
CA_7Ni	225 - 430
CA_7Cu	230 - 413
PMMA puro	250 - 420

Analisando os termogramas resultantes da despolimerização térmica do polímero puro catalisada com argilas calcinadas a 700°C, verifica-se que o polímero com o catalisador CA\_7Cu tem uma velocidade inicial menor que o polímero com os restantes catalisadores, e sem catalisador. Verificam-se nitidamente as inflexões das curvas dos catalisadores CA\_7Cu, CA\_7Ni e CA\_7La, o que pode sugerir uma mudança de mecanismo de degradação.

### 3.3.2 Ensaios cinéticos de despolimerização

Estes ensaios foram efectuados em condições estáticas de temperatura, pelo que foi possível efectuar uma análise quantitativa das reacções quer em termos de evolução da conversão ao longo do tempo, como em termos de velocidade inicial.

#### 3.3.2.1 Argila sem metais impregnados

Seguidamente apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero puro e as argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C.

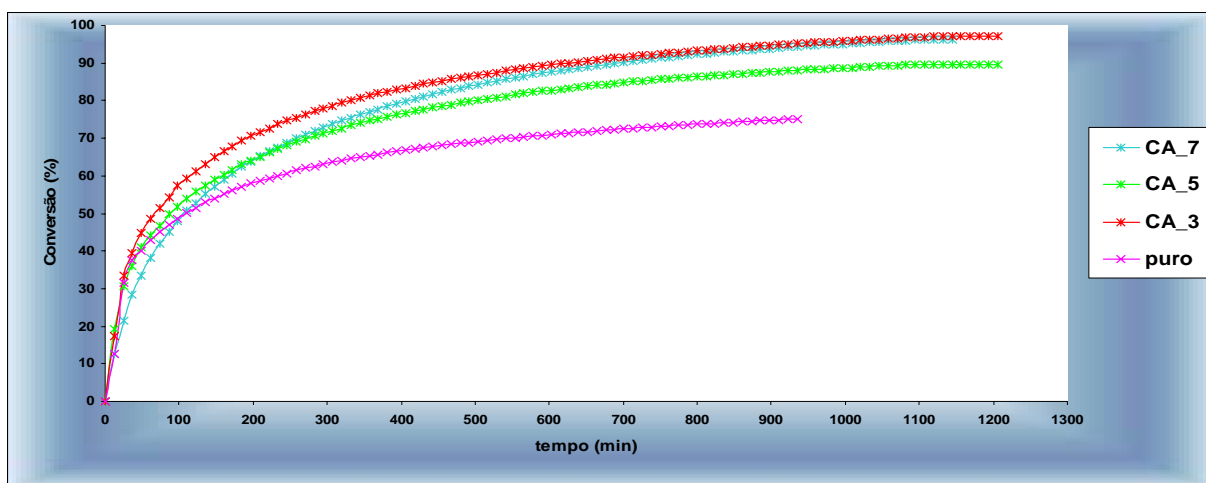


Figura 17 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios efectuados com polímero puro e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C

Tabela 3.8 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
Ca_3	317	0,0136	97,2	1070,1
Ca_5	320	0,0125	89,7	1094,7
Ca_7	320	0,0067	96,7	1045,5
PMMA puro	320	0,0107	76,0	873,3

A análise dos termogramas dos ensaios catalíticos efectuados com as três argilas sem metais impregnados permitiu verificar que com todas elas a despolimerização do PMMA puro se inicia a uma temperatura inferior à do ensaio em branco. A velocidade inicial mais elevada e a menor temperatura de decomposição, foram obtidas com o catalisador CA\_3. Estes

resultados são confirmados pelos resultados dos ensaios isotérmicos a 320°C, em que se verifica que as três argilas não impregnadas apresentam actividade catalítica. A argila CA\_3, é a que apresenta maior velocidade inicial que conduz a uma conversão mais elevada, 97,2%. Esta situação poderá dever-se ao facto de a argila CA\_3 ser a mais ácida.

Seria de esperar que actividade catalítica da argila CA\_7 fosse inferior à da CA\_5 uma vez que é mais básica. Até 50% de conversão, verificou-se que era menos activa mas para tempos superiores a duas horas de reacção há uma inversão que se poderá dever a formação de coque na argila CA\_5.

Comparando as áreas externas das amostras, não se observam diferenças significativas, sugerindo que a reacção ocorre essencialmente nos centros ácidos situados nos meso e macroporos onde a acessibilidade das moléculas de polímero é maior.

Seguidamente apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero usado e as argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C.

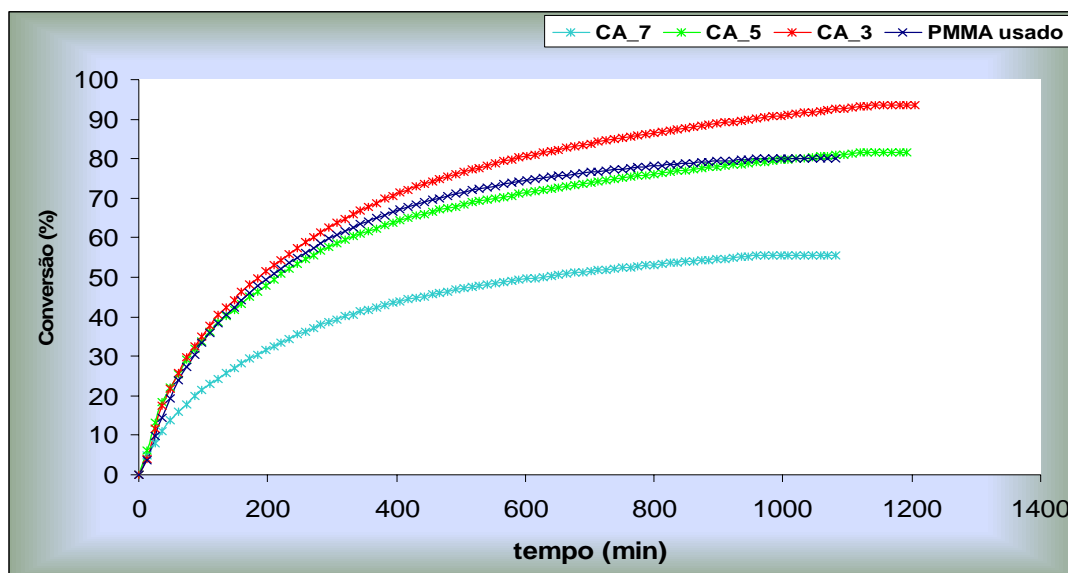


Figura 18 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios efectuados com polímero usado e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C

Tabela 3.9 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C

Ensaio	T(°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
Ca_3	317	0,0049	93,5	1143,9
Ca_5	324	0,0051	81,9	1119,3
CA_7	320	0,0029	55,3	971,7
PMMA usado	320	0,0036	79,9	922,5

Através da visualização das curvas cinéticas obtidas com polímero usado, verifica-se que apenas a argila CA\_3 tem actividade catalítica. Os metais contidos nos aditivos, que fazem parte da constituição do polímero usado, inibem a actividade catalítica das argilas CA\_5 e CA\_7. Analisando as características texturais verifica-se que a área e o volume de microporos diminui com o aumento da temperatura de calcinação sugerindo um abatimento da estrutura.

A velocidade inicial superior observada para a argila CA\_3 está de acordo com os resultados obtidos por termogravimetria, visto que o intervalo de decomposição da argila CA\_3 tem início a uma temperatura inferior, pelo que o seu efeito catalítico começa a ser evidenciado mais cedo quando comparado com as argilas calcinadas a 500°C e 700°C.

### 3.3.2.2 Argila CA\_3 com metais impregnados

Seguidamente apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero puro e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados.

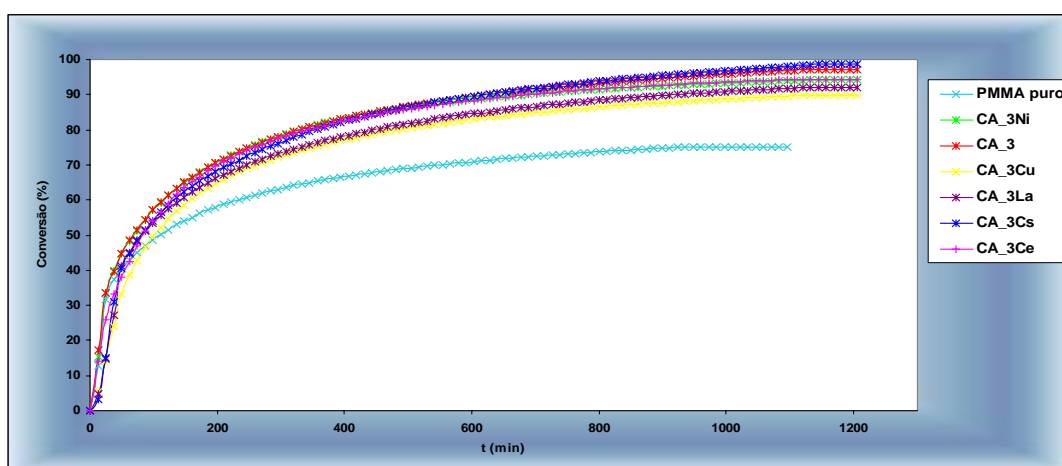


Figura 19 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados

Tabela 3.10 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 300°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min)	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_3Ni	317	0,0141	94,2	1033,2
CA_3Cs	320	0,0105	98,7	1070,1
CA_3La	321	0,0099	92,2	1082,4
CA_3Ce	321	0,0105	94,2	996,3
CA_3Cu	324	0,0066	89,9	984
Ca_3	317	0,0136	97,2	1070,1
PMMA puro	320	0,0107	76	873,3

A análise das curvas cinéticas e dos valores de conversão obtidos com polímero puro para as argilas calcinadas a 300°C, permite concluir que todos os catalisadores têm efeito catalítico quando comparado com o ensaio em branco do polímero puro sozinho. Comparando a argila original com os catalisadores suportados não há uma diferença muito significativa nos resultados, embora o Cs permita atingir conversões mais elevadas. De acordo com estes resultados e tendo em consideração as características texturais verifica-se que ambos os sistemas catalíticos mantêm a área externa que está associada aos meso e macroporos por isso a acessibilidade do polímero parece ser a mesma para todos os sistemas. No entanto, como não se sabe a composição dos metais nas argilas não se pode comparar a sua actividade catalítica.

Através da termogravimetria, verifica-se que a decomposição do PMMA puro com a argila CA\_3 se inicia a 232,2°C enquanto que a temperatura de decomposição ocorrida na presença da argila CA3\_Cs é de 220°C o que está de acordo com o comportamento observado nos ensaios isotérmicos.

A variação da selectividade dos catalisadores, para o monómero MMA, ao longo da reacção de despolimerização está representada na Figura 3.15.

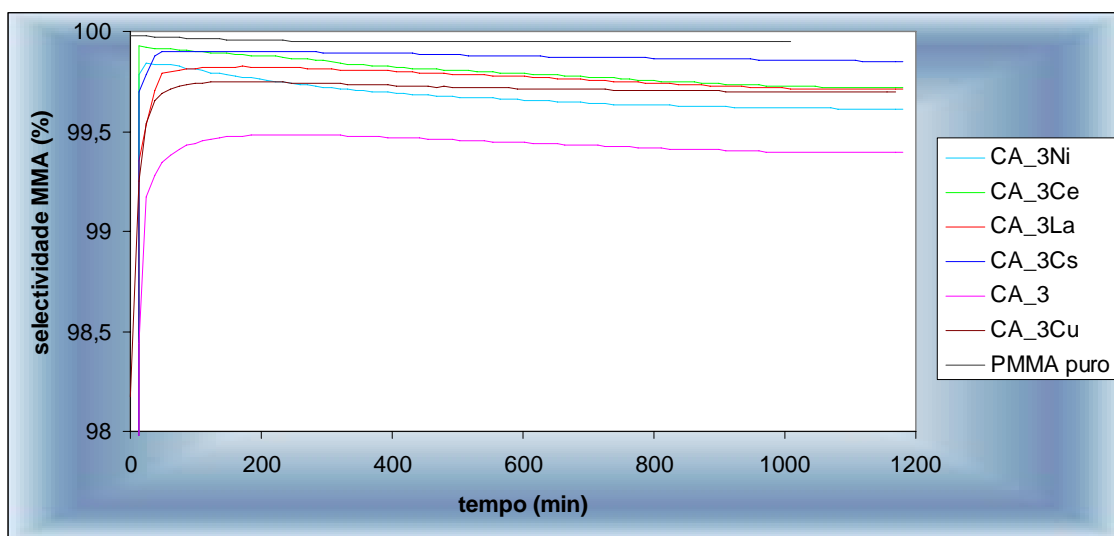


Figura 20 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_3 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro

Pela análise das curvas verifica-se que a selectividade é praticamente de 100% para todos os ensaios, existindo uma pequena variação inferior a 1%. O ensaio de referência (PMMA puro sem catalisador) é o que atinge a selectividade máxima, 99,9%. As melhores conversões dos ensaios cinéticos foram obtidas com este grupo de catalisadores suportados nas argilas calcinadas a 300°C.

Seguidamente apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero usado e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados.

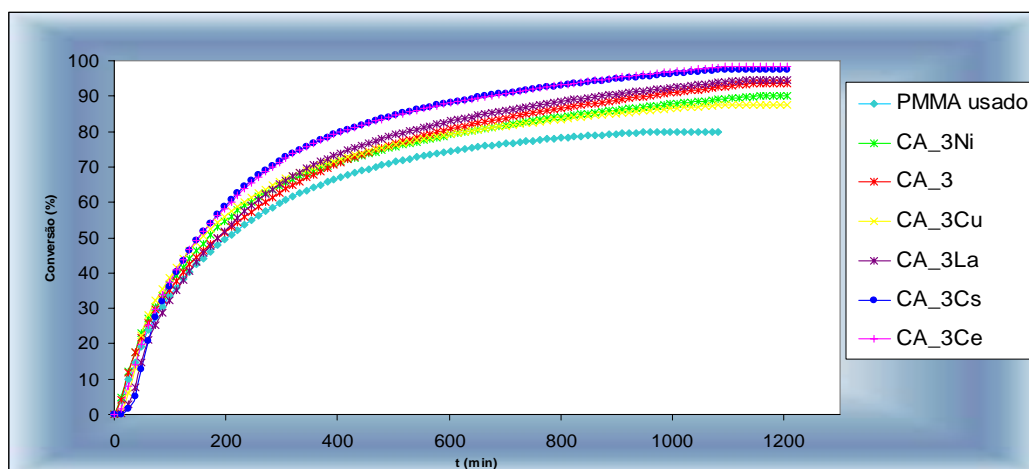


Figura 21 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 300°C com metais impregnados

Tabela 3.11 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 300°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_3Ni	318	0,0048	89,9	1131,6
CA_3Cs	320	0,0055	97,4	1020,9
CA_3La	320	0,005	94,7	1131,6
CA_3Ce	319	0,0044	98,9	1107
CA_3Cu	320	0,0059	87,9	1094,7
Ca_3	317	0,0049	93,5	1143,9
PMMA usado	320	0,0036	79,9	922,5

A observação da figura 26 e a análise dos valores da tabela 3.11 permitem verificar que todas as amostras exibem efeito catalítico, comparativamente à degradação térmica do polímero usado.

Uma vez que não temos dados relativamente à composição do metal presente nas argilas torna-se difícil comparar a actividade catalítica dos metais

Para a amostra CA\_3Cu, através da análise textural verifica-se que praticamente todo o metal está localizado nos microporos visto que a área e o volume de microporos é nula, pelo que as cadeias de polímero não conseguem ter acesso ao metal. Logo, a reacção está a ser catalisada apenas pela argila não impregnada, visto que os centros ácidos contidos no metal

se encontram inacessíveis às cadeiras de polímero. Os catalisadores com maior actividade são o CA\_3Cs e CA\_3Ce, visto que são os que atingem as maiores conversões 97,4% e 98,9%, respectivamente. Apesar do céσιο se encontrar nos microporos, verifica-se actividade catalítica elevada provavelmente porque alguma fracção deste metal poderá estar localizada também nos macro e mesoporos.

A amostra impregnada com níquel apesar de manter a área externa acessível tem uma actividade catalítica inferior à argila original provavelmente porque a presença de aditivos pode inibir o efeito catalítico ou poderá haver formação de coque. Os catalisadores de níquel são bons catalisadores de desidrogenação e por isso promovem a formação de coque.

Todas as amostras após a reacção, mostraram a presença de coque. A formação de coque é tanto maior quanto maior a força ácida dos centros.

Seguidamente apresentam-se os resultados das curvas de selectividade dos catalisadores, para o monómero, ao longo da reacção de despolimerização.

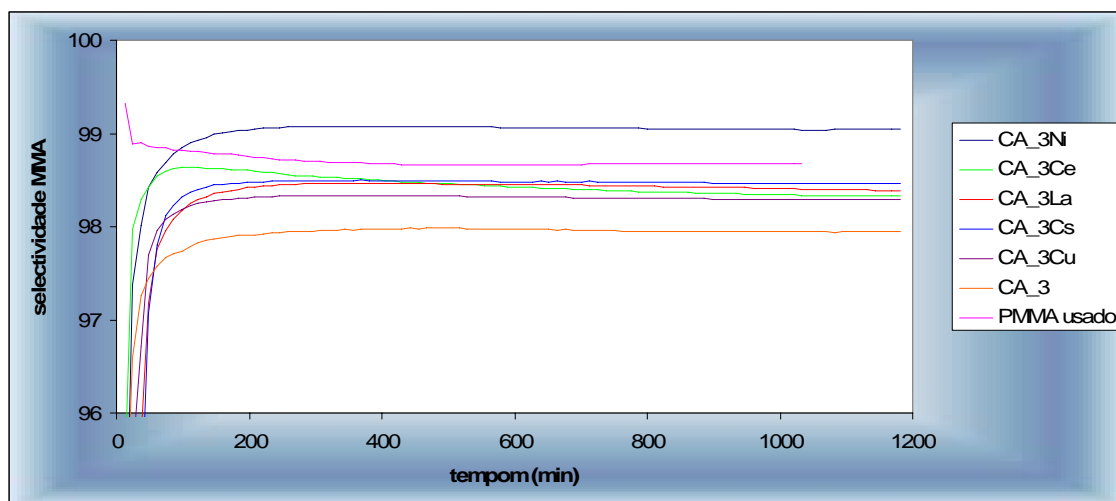


Figura 22 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_3 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero usado

Da observação da figura 3.17, verifica-se que a selectividade para MMA dos ensaios catalíticos com polímero usado diminui quando comparada com a selectividade para MMA nos ensaios com o polímero puro, o que pressupõe que os aditivos e outros metais quando contidos no polímero usado promovem a formação de outros produtos de reacção. Verifica-se que reacção é catalisada com o CA\_3Ni, se obtém uma maior selectividade relativamente ao polímero usado.

No entanto, os valores de selectividade são bastante elevados, situando-se entre 97,94% e 99,04%.

### 3.3.2.3 Argila CA\_5 com metais impregnados

Apresentam-se em seguida os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero puro e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados.

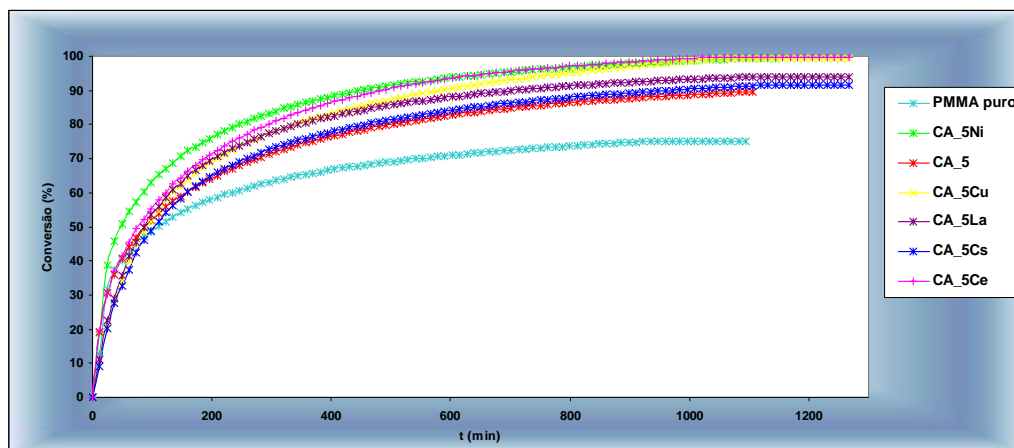


Figura 23 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados

Tabela 3.12 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 500°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_5Ni	321	0,0128	99,4	1094,7
CA_5Cs	324	0,0077	91,5	1094,7
CA_5La	320	0,008	94	1033,2
CA_5Ce	321	0,0099	100	1033,2
CA_5Cu	319	0,0078	99,4	1094,7
Ca_5	320	0,0125	89,7	1094,7
PMMA puro	320	0,0107	76	873,3

Pela análise das curvas cinéticas é possível verificar que todos os catalisadores têm efeito catalítico, visto que em termos de conversão final, com todos os catalisadores foram obtidos melhores resultados que o atingido no ensaio não catalítico.

Verifica-se também que todos os catalisadores com metais impregnados têm melhor comportamento que a argila original (CA\_5).

Os catalisadores mais activos são o CA\_5Ni, CA\_5Ce e CA\_5Cu e o CA\_La, visto que atingem as melhores conversões finais. Com o CA\_5Ce a conversão completa é atingida uma hora antes que com o CA\_5Ni e CA\_5Cu.

Através do estudo termogravimétrico verifica-se que o catalisador CA\_5Ni, inicia a sua decomposição térmica a uma temperatura mais baixa que os catalisadores impregnados com cobre e cério, pelo que a molécula de PMMA tem acesso mais cedo aos centros activos da argila. Relativamente ao CA\_5Ce, verifica-se uma diminuição acentuada na área externa, não se observando uma diminuição drástica da área microporosa sugerindo que o catalisador se encontra sobretudo nos meso e macroporos onde a acessibilidade do polímero é maior.

Na argila CA\_5Cs observa-se uma diminuição muito significativa na área microporosa. A actividade catalítica desta amostra é igual à da argila original porque o metal está todo dentro dos microporos onde a acessibilidade é reduzida.

Na figura 3.19 estão representadas as curvas de selectividade dos catalisadores, para o monómero, ao longo da reacção de despolimerização catalisada pela argila CA\_5 com metais impregnados.

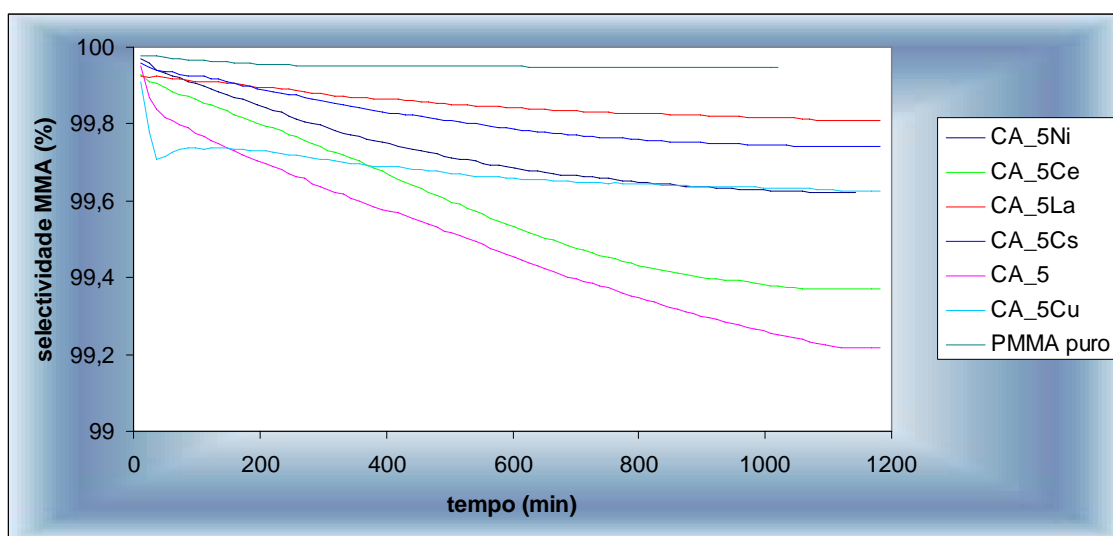


Figura 24 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_5 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro

Através da análise das curvas de selectividade verifica-se a selectividade do MMA não varia significativamente nos ensaios catalíticos, sendo superior a 99%

Apresentam-se na figura 3.20 os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero usado e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados.

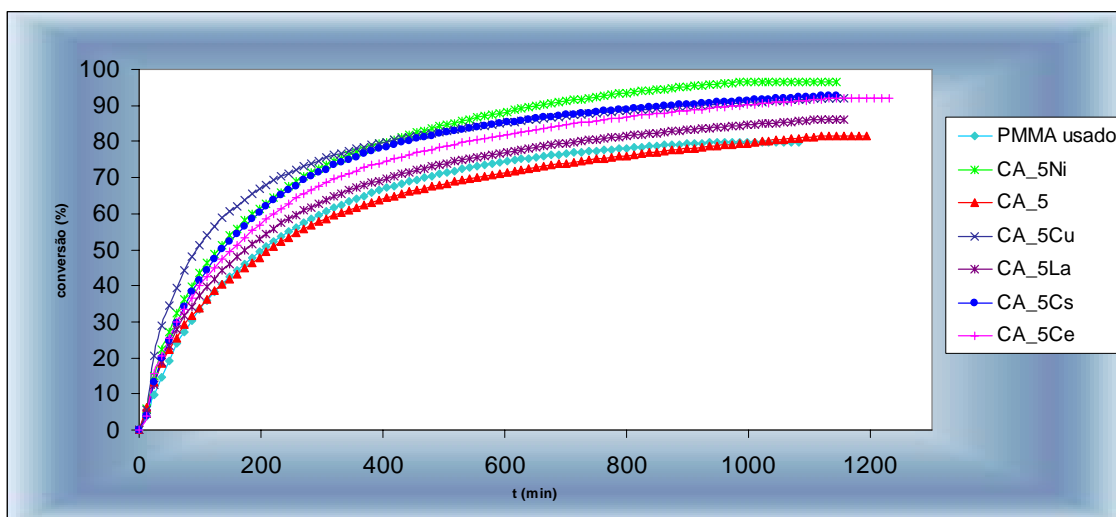


Figura 25 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados

Tabela 3.13 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 500°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_5Ni	320	0,0062	96,9	971,7
CA_5Cs	320	0,0053	93	1107
CA_5La	320	0,0053	86,1	1119,3
CA_5Ce	321	0,0055	91,8	1107
CA_5Cu	316	0,0082	92	1107
Ca_5	324	0,0051	81,9	1119,3
PMMA usado	320	0,0036	79,9	922,5

Observando as curvas cinéticas dos ensaios catalíticos do PMMA usado com as argilas pilarizadas a 500°C, conclui-se que todos têm actividade catalítica exceptuando a argila que não sofreu impregnação.

Estes resultados confirmam que os aditivos presentes no polímero usado (cuja análise elementar qualitativa demonstrou a existência de Zn, Ca, Ba e Fe) podem actuar como catalisadores. Também a presença de enxofre, encontrada no resíduo de PMMA pode inibir a acção catalítica, dado ser um veneno dos catalisadores.

O polímero usado sem catalisador, tem maior actividade catalítica do que a argila original.

Tendo em conta este facto torna-se difícil analisar os resultados obtidos.

Em seguida, na figura 3.21 estão descritas as curvas de selectividade para o MMA dos ensaios catalíticos com o polímero usado e a argila calcinada a 500°C com metais impregnados.

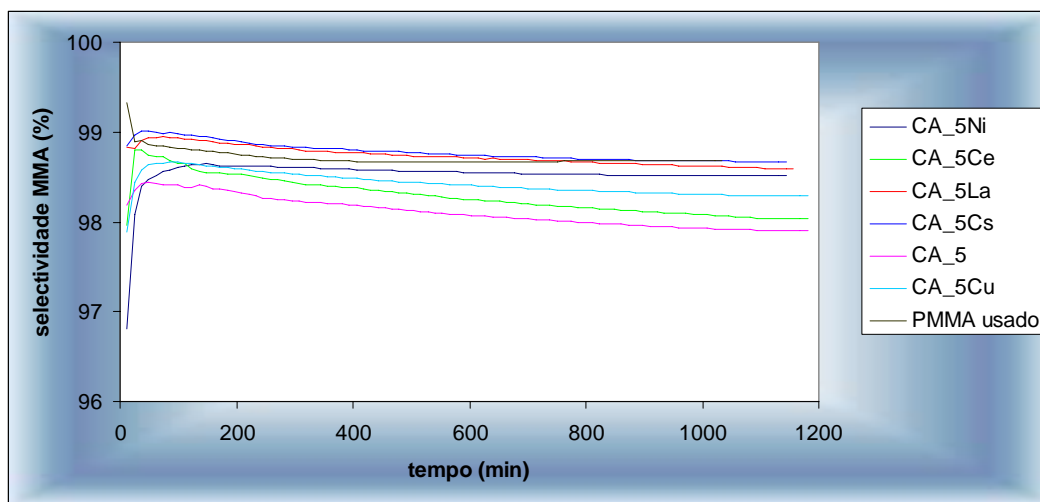


Figura 26 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_5 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero usado

Analisando as curvas de selectividade do MMA nos ensaios catalíticos com polímero usado verifica-se, tal como aconteceu no caso das argilas calcinadas a 500°C que a selectividade do MMA não sofreu grandes oscilações variando entre os 98% e 99%. No entanto verifica-se que a reacção quando catalisada com o CA\_5Cs e CA\_5La é ligeiramente mais selectiva que o ensaio de referência.

#### 3.3.2.4 Argila CA\_7 com metais impregnados

Seguidamente apresentam-se os resultados dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero usado e a argila calcinada a 700°C com metais impregnados.

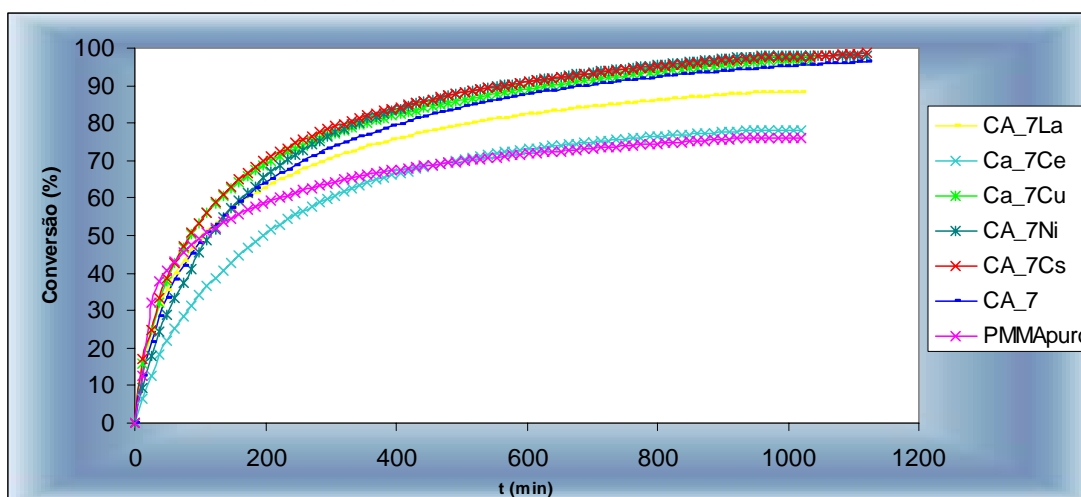


Figura 27 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e a argila calcinada a 700°C com metais impregnados

Tabela 3.14 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero puro e argila calcinada a 700°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_7Ni	323	0,005	98,4	934,8
CA_7Cs	323	0,009	98,4	971,7
CA_7La	319	0,0087	88,2	910,2
CA_7Ce	322	0,0046	78,4	897,9
CA_7Cu	319	0,0088	97,3	971,7
PMMA puro	320	0,0107	76	873,3
Ca_7	320	0,0067	96,7	1045,5

Pela análise das curvas cinéticas obtidas a partir dos ensaios catalíticos efectuados com o polímero puro e as argilas, verifica-se todos os catalisadores têm efeito catalítico exceptuando a argila impregnada com cério e lantânio, visto que a conversão final obtida é inferior à da argila original. Este facto sugere uma diminuição significativa da acidez .

Os catalisadores com maior efeito catalíticos são o CA\_7Ni (98,36%), Ca\_7Cu (97,26%) e a argila sem metal impregnado designada CA\_7 (96,7%), cujas conversões finais obtidas são muito próximas. Estas amostras permitem atingir conversões elevadas num curto período de tempo. Este facto parece dever-se ao facto da argila calcinada a 700°C ter muito mais meso e macroporos permitindo um acesso mais rápido aos centros activos.

Na figura 33 são apresentadas as curvas de selectividade para o MMA, dos catalisadores calcinados a 700°C utilizados na despolimerização catalítica do polímero puro.

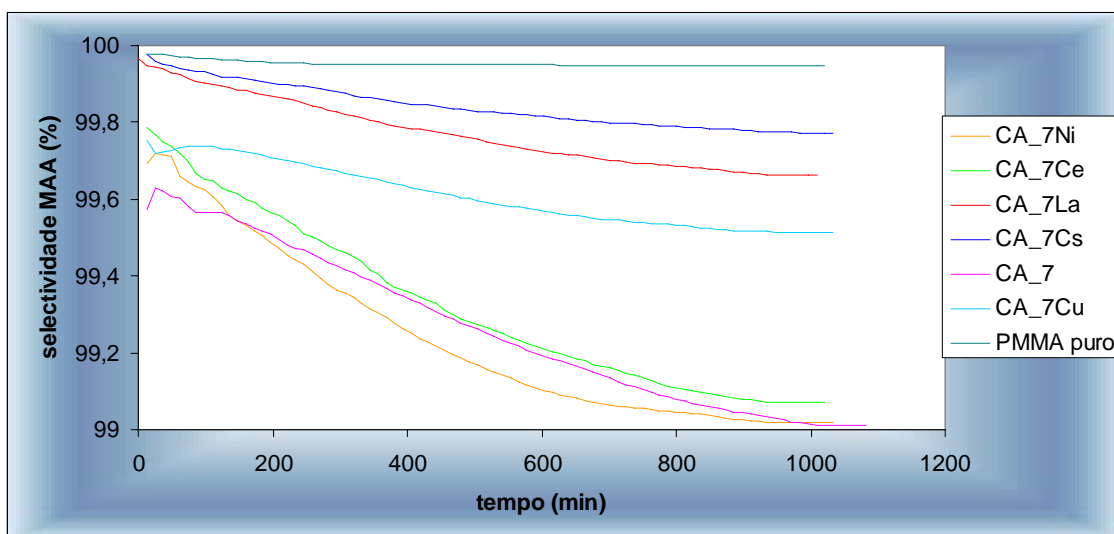


Figura 28 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_7 com metais impregnados nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro

Analisando as curvas de selectividade do MMA nos ensaios catalíticos com polímero puro, verifica-se que em termos comparativos a selectividade do MMA não sofreu grandes oscilações variando entre os 99% e os 100%.

Em seguida apresentam-se os resultados referentes aos ensaios catalíticos com polímero usado para a argila CA\_7.

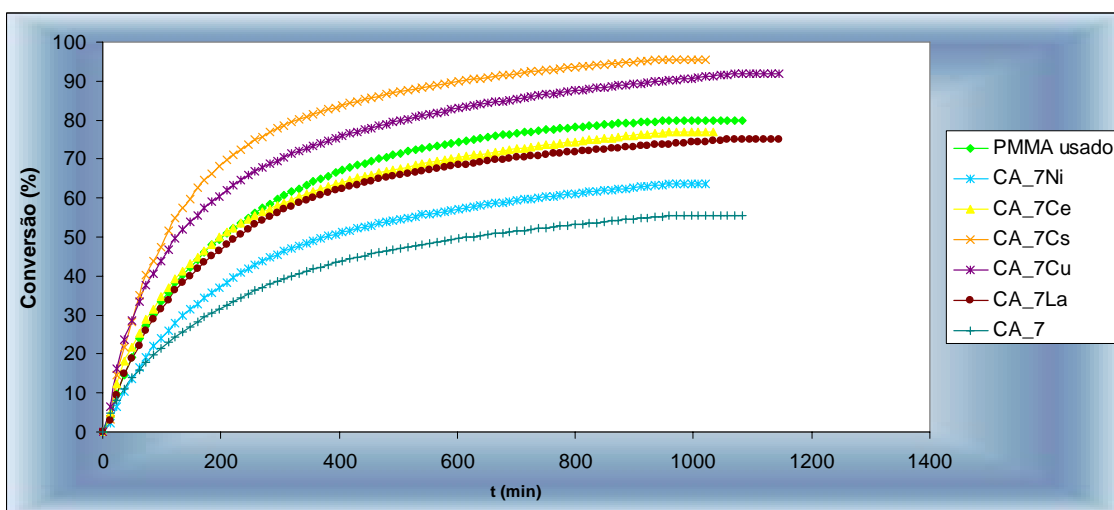


Figura 29 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e a argila calcinada a 700°C com metais impregnados

Tabela 3.15 - Resultados dos ensaios catalíticos efectuados com polímero usado e argila calcinada a 700°C com metais impregnados

Ensaio	T (°C)	Velocidade inicial (mol/min.g <sub>cat</sub> )	Conversão máxima (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)
CA_7Ni	320	0,0029	63,6	947,1
CA_7Cs	319	0,0062	95,7	873,3
CA_7La	320	0,0041	75,5	1020,9
CA_7Ce	319	0,005	77,1	934,8
CA_7Cu	324	0,065	91,9	1057,8
CA_7	320	0,0029	55,3	971,7
PMMA usado	320	0,0036	79,9	9922,5

Tal como no ensaio com a argila CA\_5, verifica-se que o polímero usado tem aditivos que catalisam a reacção pelo que torna-se complicado analisar os resultados.

Seguidamente apresentam-se as curvas de selectividade dos catalisadores calcinados a 700°C para o MMA, na reacção de despolimerização do polímero usado.

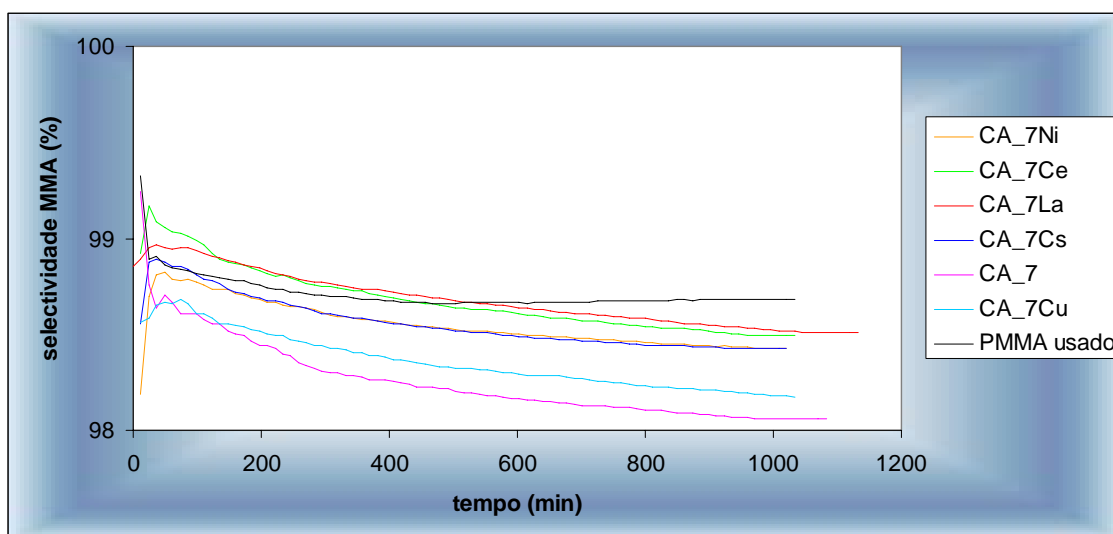


Figura 30 - Curvas de selectividade para o MMA da argila CA\_7 com metais impregnado nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero usado

Analisando as curvas de selectividade verifica-se que a variação não é significativa visto que varia entre os 98% e 99% para todos os catalisadores e na reacção não catalítica.

### 3.3.3 Velocidades iniciais resultantes dos ensaios cinéticos de despolimerização

Como já foi referido anteriormente nos ensaios cinético de despolimerização catalítica e nos ensaios de referência foram determinadas as velocidades iniciais.

Os gráficos das figuras 3.26, 3.27 e 3.28 fazem uma análise comparativa dos valores calculados.

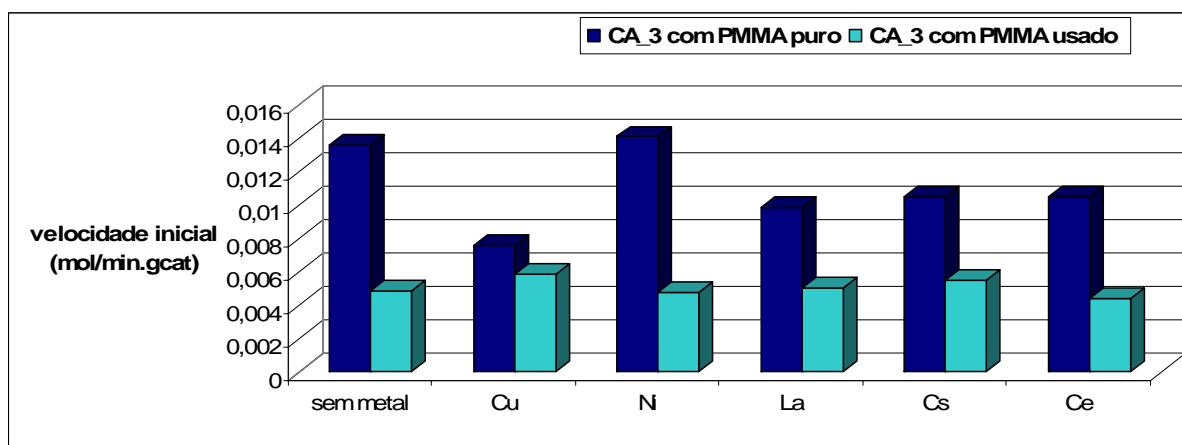


Figura 31 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_3 com metais impregnados

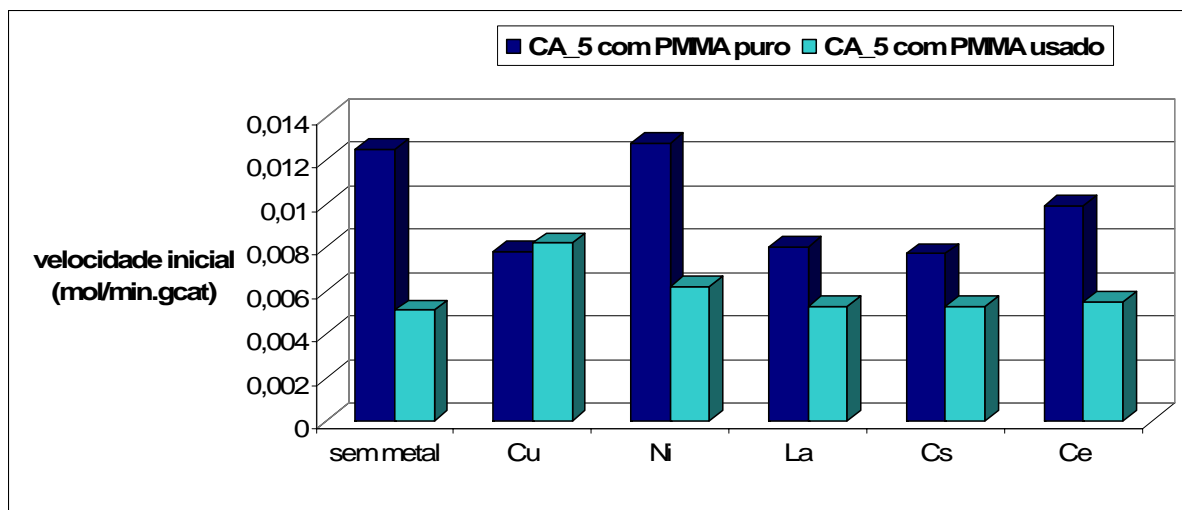


Figura 32 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_5 com metais impregnados

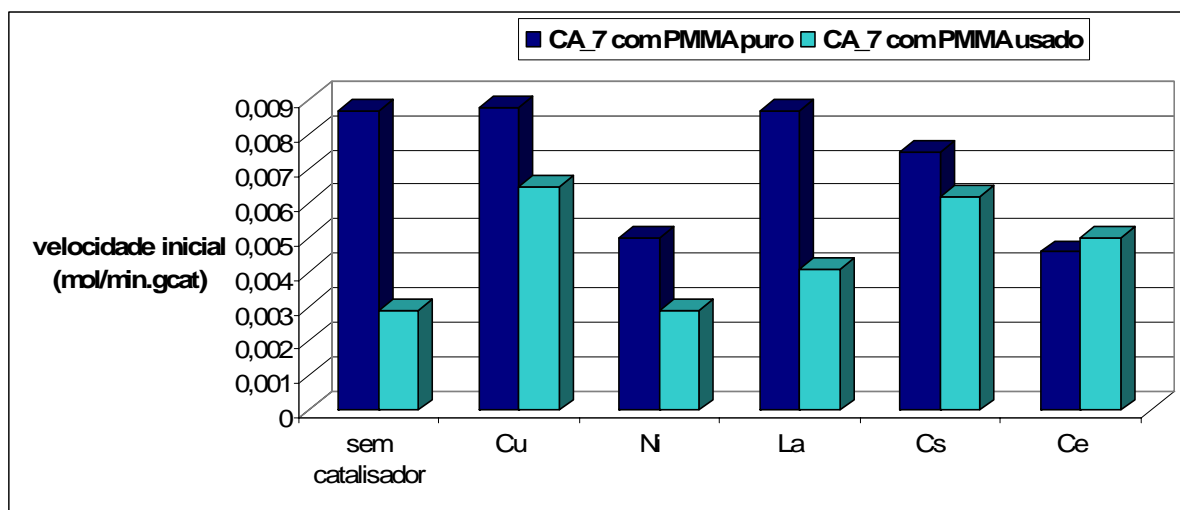


Figura 33 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_7 com metais impregnados

Através dos gráficos verifica-se que existem diferenças significativas em termos de velocidade inicial quando foi utilizado polímero puro e polímero usado.

A velocidade inicial diminui significativamente nos ensaios com polímero usado. Este facto poderá dever-se aos metais presentes na constituição do polímero usado, que por interacção com os centros ácidos das argilas inibem a reacção de quebra das cadeias.

Verifica-se que, a inibição por parte dos metais contidos no PMMA usado é mais acentuada nas argilas impregnadas com uns metais do que com outros. Verifica-se que o cobre e o céσιο não sofrem uma inibição tão forte como o caso da argila sem metal impregnado, e impregnado com níquel. No caso das argilas impregnadas com cobre, verifica-se que embora a sua velocidade inicial tenha sofrido uma diminuição nos ensaios efectuados com polímero usado, esta não foi tão significativa como por exemplo no caso do níquel, em que a sua velocidade inicial baixou para um terço da obtida nos ensaios com o polímero puro.

### 3.3.4 Selectividade dos catalisadores para o monómero MMA nos ensaios de despolimerização

Nas figuras seguintes é efectuada uma análise comparativa relativamente às selectividades para o monómero MMA em reacções com o mesmo catalisador em que foi utilizado polímero puro ou usado.

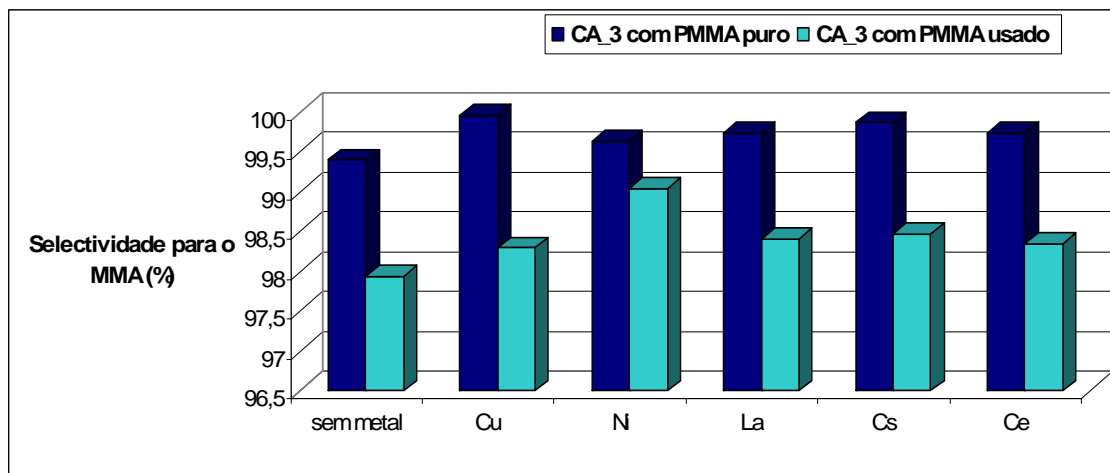


Figura 34 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_3 com metais impregnados

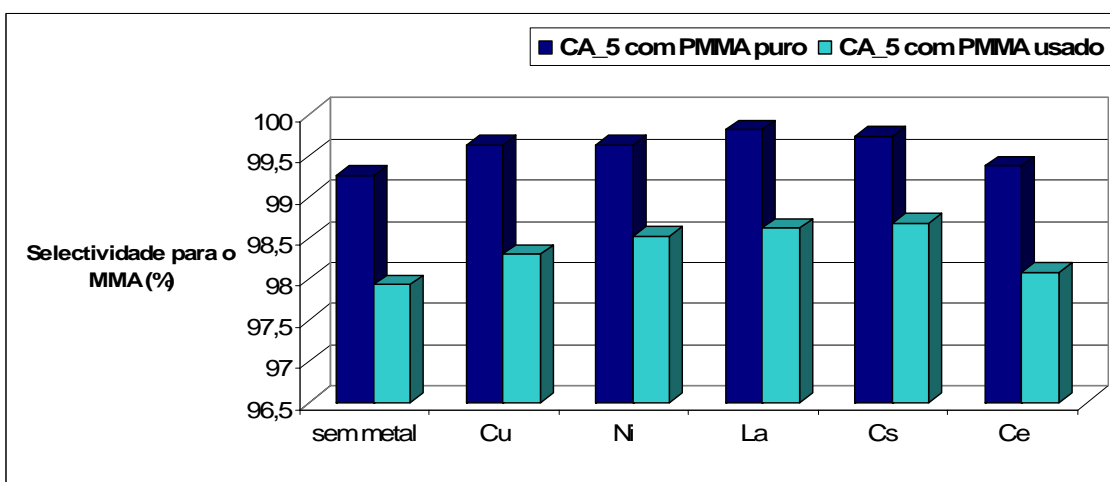


Figura 35 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_5 com metais impregnados

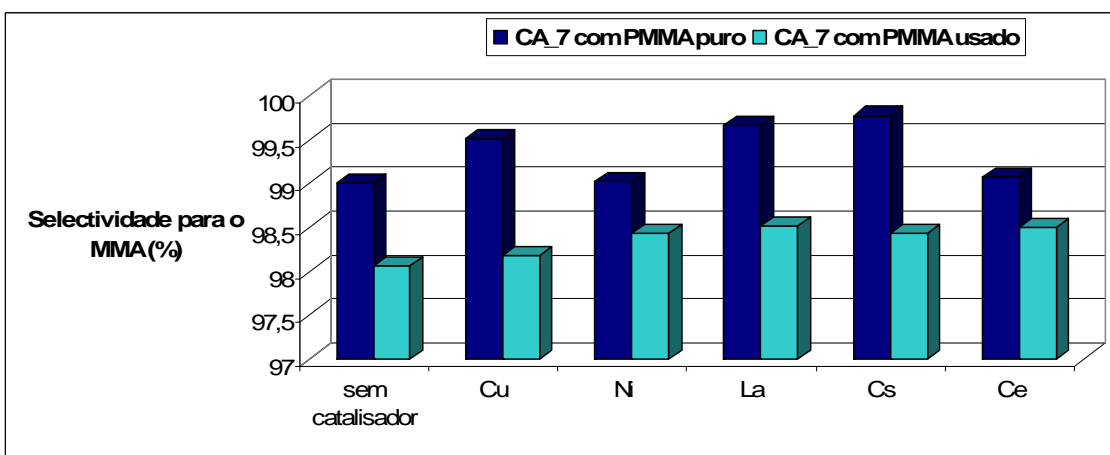


Figura 36 - Selectividade para o MMA na reacção de despolimerização catalítica dos polímeros puro e usado com a argila CA\_7 com metais impregnados

Pela análise das figuras 3.29, 3.30 e 3.31 verifica-se que a selectividade para o MMA nos ensaios com o polímero puro baixa ligeiramente com o aumento da temperatura de calcinação. No caso dos ensaios com polímero usado este facto já não se verifica, sendo no entanto os valores de selectividade inferiores aos obtidos com o polímero puro, pelas razões previamente discutidas.

### 3.4 Breve análise de reprodutibilidade

Nas figuras 3.32 e 3.33 encontram-se as curvas cinéticas resultantes da repetição dos ensaios com o polímero puro e os catalisadores CA\_7Cs e CA\_7Ni.

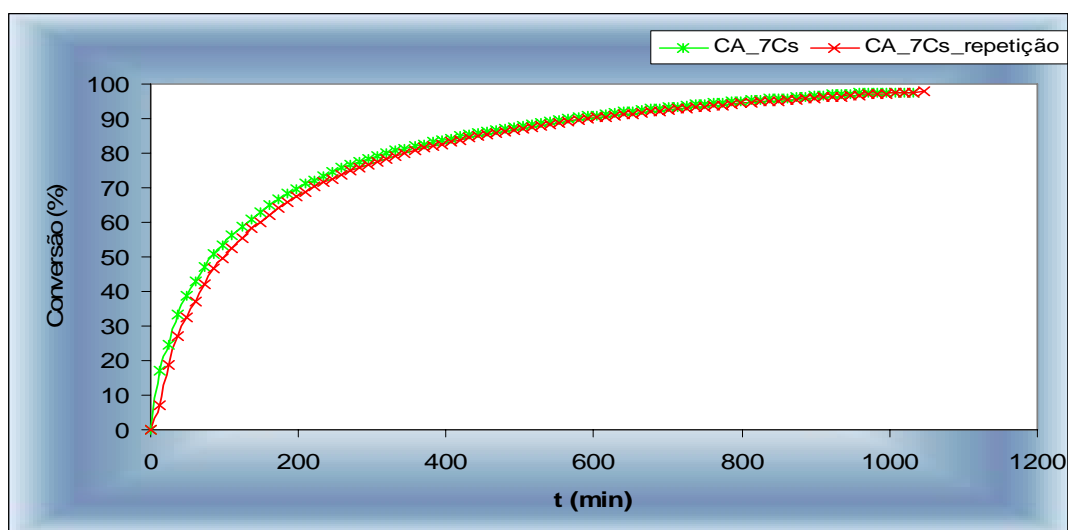


Figura 37 - Curvas cinéticas resultantes da repetição dos ensaios com o polímero puro com CA\_7Cs

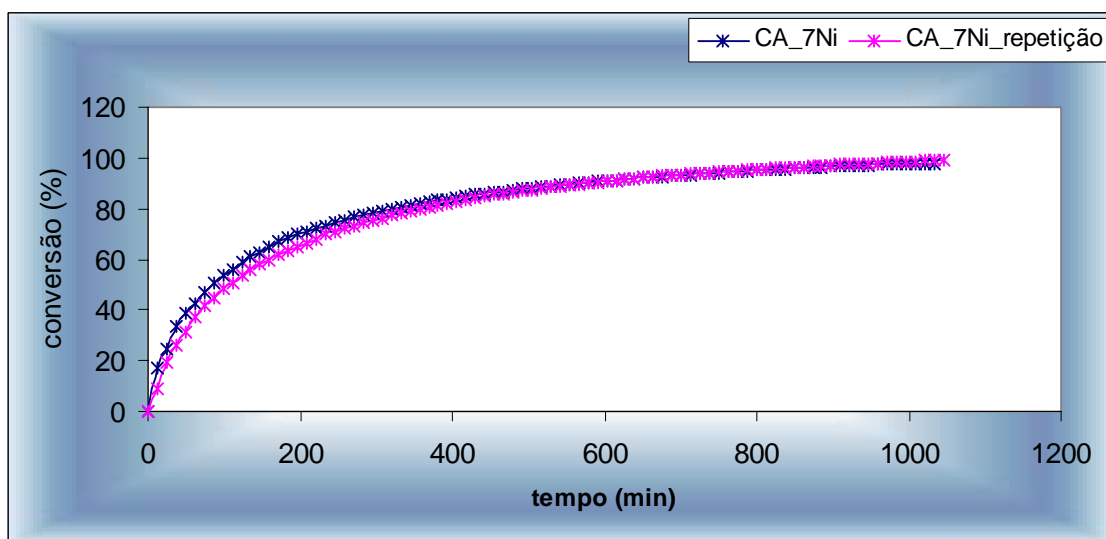


Figura 38 - Curvas cinéticas resultantes da repetição dos ensaios com o polímero puro com CA\_7Ni

Esta repetição de ensaios revelou que existe reprodutibilidade nos resultados, visto que não existem alterações no andamento das curvas cinéticas da despolimerização do PMMA puro com o catalisador.

Já não foi possível realizar ensaios de reprodutibilidade com o polímero usado, devido a dificuldades de operação da instalação.

## Capítulo 4 - Conclusão

Do presente trabalho pode-se concluir que, as argilas pilarizadas promovem um efeito catalítico considerável na reacção de despolimerização do PMMA à temperatura de 320°C pelo que, a sua utilização se torna uma alternativa à despolimerização térmica não catalítica, a qual ocorre normalmente a temperaturas mais elevadas.

Foram efectuados 48 ensaios, nos quais foram testados como catalisadores argilas pilarizadas calcinadas a três temperaturas diferentes, 300°C, 500°C e 700°C as quais sofreram um processo de impregnação de cinco metais diferentes. Efectuaram-se ensaios com polímero puro e com resíduo de polímero proveniente da indústria de reciclagem.

Verificou-se que, as argilas calcinadas que não sofreram impregnação têm um efeito catalítico considerável já por si, visto que a pirólise de polímero puro na presença destes materiais atinge conversões da ordem de 90%, comparativamente ao valor de 76% obtido na sua ausência.

Relativamente ao resíduo de polímero, as conversões máximas atingidas apresentam maiores oscilações, no entanto verifica-se que a conversão diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

De todos os catalisadores, a argila calcinada a 300°C e não impregnada é a que conduz a melhores resultados em termos de conversão máxima, 97,2% no ensaio com polímero puro e 93,5% no ensaio com polímero usado. Verifica-se que são atingidas selectividades bastante elevadas, na gama dos 98-99,2%, formando-se quantidades vestigiárias de ácido acrílico e de ácido metacrílico. Constata-se que a reacção é mais selectiva para o MMA nos ensaios catalíticos com polímero puro, o que pressupõe que os metais contidos nos aditivos do resíduo de polímero promovem o aparecimento de outros produtos de reacção embora em pequenas quantidades.

Analisando cada um dos grupos de argilas calcinadas a diferentes temperaturas individualmente, verifica-se que no caso das argilas calcinadas a 300°C os catalisadores com maior actividade foram, nos ensaios com o polímero puro, a argila não impregnada com metal (CA\_3) e a impregnada com céσιο (CA\_3Cs), com conversões de 97,2% e 98,7% respectivamente, e selectividades para o monómero acima dos 99%. No caso dos ensaios catalíticos com polímero usado os catalisadores com melhores resultados em termos de conversões máximas são as argilas impregnadas com os metais céσιο (CA\_3Cs) e cério (CA\_3Ce). Relativamente à selectividade para o monómero, esta baixou muito ligeiramente em relação aos ensaios com polímero puro, ficando-se pela gama dos 98,5 - 99%.

Nos ensaios catalíticos em que foram utilizadas argilas pilarizadas calcinadas a 500°C verifica-se que os catalisadores com maior actividade catalítica nos ensaios com polímero puro foram o CA\_5Ni e CA\_5Ce, com os quais se obtiveram conversões muito elevadas, 99,4% e 100% respectivamente e com uma selectividade para o MMA acima dos 99,2%. Relativamente

aos ensaios em que foi utilizado resíduo de polímero verifica-se que os catalisadores que se destacam por obterem maior efeito catalítico são as argilas impregnadas com níquel (CA\_5Ni) e cobre (CA\_5Cu), alcançando conversões elevadas. Em termos de selectividade para o monómero, esta varia entre os 98-99%.

Relativamente aos ensaios catalíticos em que foram testadas argilas pilarizadas e calcinadas a 700°C, verifica-se que nos ensaios com polímero puro os catalisadores que atingiram conversões máximas mais elevadas foram as argilas impregnadas com níquel (CA\_7Ni), cobre (CA\_7Cu) e a argila não impregnada (CA\_7), com as conversões máximas de 98,4%, 97,3% e 97,6% respectivamente; em termos de selectividade para o monómero são obtidos valores bastante elevados, que variam na gama dos 99-100%. Nos ensaios em que foi utilizado resíduo de polímero as argilas pilarizadas impregnadas com cério (CA\_7Cs) e cobre (CA\_7Cu) foram as que atingiram conversões máximas mais elevadas (95,7 e 91,9% respectivamente), embora inferiores às atingidas nos ensaios com o polímero puro.

Nos ensaios catalíticos com polímero puro catalisados com as argilas calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C o catalisador que promove maior efeito catalítico é a argila calcinada a 300°C e não impregnada (CA\_3), com uma conversão máxima de 97,2%. Embora existam catalisadores que atingem uma conversão máxima ligeiramente superior, este é o melhor catalisador devido ao facto de, conseguir uma conversão máxima elevada, ter uma velocidade inicial de despolimerização a 320°C superior à dos restantes catalisadores e uma selectividade para o monómero que quase atinge os 100%.

Verifica-se que a velocidade inicial da reacção de despolimerização diminui com o aumento da temperatura de calcinação, assim como a conversões máximas atingidas.

Relativamente aos ensaios em que foi utilizado resíduo de polímero constata-se que as conversões máximas atingidas, bem como a selectividade para o monómero e a velocidade inicial da reacção de despolimerização atingem valores mais baixos que nos ensaios catalíticos em que foi utilizado PMMA puro. Esta situação pressupõe que os aditivos e metais contidos nos resíduos promovem uma ligeira inibição da reacção, traduzida na diminuição da conversão máxima, embora os resultados finais sejam bastante elevados. Um exemplo deste facto é o caso das argilas calcinadas a 500°C visto que, o catalisador CA\_5Ni atinge uma conversão máxima de 99,4% com o polímero puro e 96,7% quando se utilizou resíduo de polímero, assim como baixaram a selectividade para o monómero e a velocidade inicial de despolimerização.

Assim, os melhores catalisadores que resultam dos ensaios com resíduo de polímero são as argilas calcinadas a 300°C e impregnadas com cério e cério, que obtêm conversões máximas de 98,9% e 97,4% o que pressupõe que o cério e o cério são os que sofrem menos inibição do seu efeito catalítico quando interagem com os metais contidos nos aditivos do resíduo de polímero.

A actividade catalítica depende essencialmente da acidez e da acessibilidade do polímero aos centros activos. De acordo com a caracterização textural a localização dos centros ácidos nos meso e macro poros tem uma influência significativa.

A formação de coque também parece ter um papel importante no comportamento dos catalisadores.

Em consequência, conclui-se que as argilas pilarizadas têm um efeito catalítico considerável visto que, à temperatura de 320 °C, mais baixa que as utilizadas na pirólise térmica do resíduo de PMMA (iguais ou superiores a 450 °C), se conseguem atingir conversões bastante elevadas, sendo o produto da reacção na maioria o monómero MMA, com uma selectividade que atinge os 97-99%. Assim, este processo, associado a uma considerável poupança de energia torna-se uma alternativa bastante viável à despolimerização térmica de resíduos de polimetacrilato de metilo.

### **Trabalho Futuro:**

Este trabalho consistiu numa primeira abordagem ao estudo do efeito da utilização de argilas pilarizadas, com e sem metais impregnados, na reacção de despolimerização de resíduos de PMMA. A fim de se poder interpretar de forma mais aprofundada os resultados obtidos e compreender melhor o comportamento dos catalisadores estudados, será necessário completar a sua caracterização, o que incluirá determinar a sua composição e a acidez, identificar as fases após a calcinação, medir a dispersão dos catalisadores na argila.

Será também importante realizar estudos de desactivação dos melhores catalisadores, bem como analisar a formação de coque observada nas reacções realizadas com polímero usado.

## Bibliografia

- [1] L.C.E. Struik, L.A.A. Schöen, *Macromolecular Symposia*, 2000, 152, 1.
- [2] <http://www.ceset.unicamp.br/ite/Artigos/3fec2416.pdf>
- [3] <http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>
- [4] J.L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1987.
- [5] <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html>
- [6] [www.ecosci.jp/fiber/polymer\\_j.html](http://www.ecosci.jp/fiber/polymer_j.html)
- [7] <http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/pmma.htm>
- [8] K.Smolders, J. Baeyens, *Waste Management*, 2004, 24,849.
- [9] W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85, 1045.
- [10] G. Grause, M. Predel, W. Kaminsky, *J. Anal.Appl. Pyrolysis*, 2006, 75, 236.
- [11] W. Kaminsky, J. Franck, *J. Anal.Appl. Pyrolysis*,1991, 19,311.
- [12] W. Kaminsky, C. Eger, *J. Anal.Appl. Pyrolysis*, 2001, 58-59, 781.
- [13] E. Falabella Souza-Aguiar, A. Figueiredo Costa, I.M.F.L. Fonseca, A.M.M. Ramos, J. Vital, M.B.B. de Almeida, *Processo Para a Despolimerização de Polímeros Acrílicos Via Pirólise Catalítica*, Patente Brasileira INPI 0000220401925436, depósito efectuado pela PETROBRAS em 10/03/2005.
- [14] A.M.Ramos, I.M. Fonseca, J. Vital, *Catayitic Depolymerisation of Polymethylmethacrylate Over La, Ce and Cs Supported on Mesoporous Materials*, 4<sup>th</sup> Internacional Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg, Alemanha, 5-8 Junho, 2005.
- [15] [http://tesisenxarxa.net/TESIS\\_UC/AVAILABLE/TDR-1026105172303//1de5.VKcap1.pdf](http://tesisenxarxa.net/TESIS_UC/AVAILABLE/TDR-1026105172303//1de5.VKcap1.pdf)

- [16] G. Fetter, P. S. Castillo, *Materiales Avanzados*, 2005, 4, 19.
- [17] C. N. Costa, "Capítulo 4 - Produtos de alteração das rochas" in apontamentos da disciplina de Fundamentos de Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, FCT - UNL, 2006/2007.
- [18] S. B. C. Pergher, A. Corma, Vicente Fornes, *Química Nova*, 1999, 22, 693.
- [19] F. J. Luna, U. Schuchardt, *Química Nova*, 1999, 22(1), 104.
- [20] S. B. C. Pergher, A. Corma, Vicente Fornes, *Química Nova*, 1999, 22, 649.
- [21] H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catal. Today*, 1988, 2, 321.
- [22] S. A. Bagshaw, R. P. Cooney, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1101.
- [23] <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/45816/1/Capt%204%20Preparação%20de%20Catalisadores.doc>
- [24] G. X. Xi, S. L. Song, Q. Liu, *Thermochimica Acta*, 2005, 433, 63.
- [25] B. J. Holland, J. N. Hay, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77, 435.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### Descrição dos ensaios de referência (brancos) e ensaios catalíticos

A massa utilizada em cada ensaio catalítico foi de 1g de polímero e 0,1g de catalisador.

Antes da introdução do polímero e catalisador dentro do reactor, o reactor foi pesado vazio já lubrificado com silicone de alto vácuo na zona do esmerilado para prevenir a possível saída de vapores resultantes da despolimerização. Por fim colocou-se a mistura de polímero e catalisador dentro do reactor com a maior precaução possível de forma a não existirem perdas significativas.

O reactor foi colocado na montagem, com o termopar e o tubo de alimentação do gás de fluidização e arrastamento introduzidos dentro do reactor.

O termopar é controlado controlador que garante que a temperatura dentro do reactor é de aproximadamente 320°C.

Procedeu-se à abertura das diversas válvulas e ligação dos controladores e equipamento pela seguinte ordem:

- Abertura da válvula do gás de arrastamento do reactor (He), a qual deveria apresentar um valor aproximado de 125 ml/min;
- Aquecimento do forno até aos 320°C, quando a temperatura é atingida desliga-se o forno por breves instantes de forma a se poder elevar o forno e o termopar que se encontra dentro do forno até ao reactor. Revestimento do reactor com lã de rocha de forma a garantir um bom isolamento e para que não haja perdas de calor;
- Accionaram-se o controlador de temperatura que está a controlar o termopar que está dentro do reactor, o controlador da linha de alimentação e o termopar que mede a temperatura dentro do forno;
- Iniciou-se a aquisição de dados no cromatógrafo estabelecendo a ligação que acciona a válvula de injeção automática que funciona a ar, quando o reactor atinge a temperatura de 320°C; As amostras são injectadas automaticamente de 6,15 minutos em 6,15 minutos.
- Registaram-se as temperaturas iniciais e finais de todos os termopares e do caudal de fluxo do gás de arrastamento;

O ensaio terminou quando através do software se visualizou que já não existiam picos de monómero nos cromatogramas adquiridos

Após cada ensaio, a coluna cromatográfica foi condicionada a 300°C, a fim de impedir que algum MMA que tenha ficado adsorvido na coluna possa polimerizar durante as análises posteriores.

## Anexo B

### Perfil de Temperaturas do Forno de Aquecimento

Tabela B.16 - Altura do termopar, caudal e temperaturas do forno e do reactor

Posição	Altura dos termopar ao fundo do forno (cm)	T <sub>forno</sub> (°C)	T <sub>reactor</sub> (°C)	caudal gás (ml/min)
1	4	320,6	325	124
2	5,5	320	331	122/123
3	7	321	345	122/123
4	8,5	321,1	334	121/122

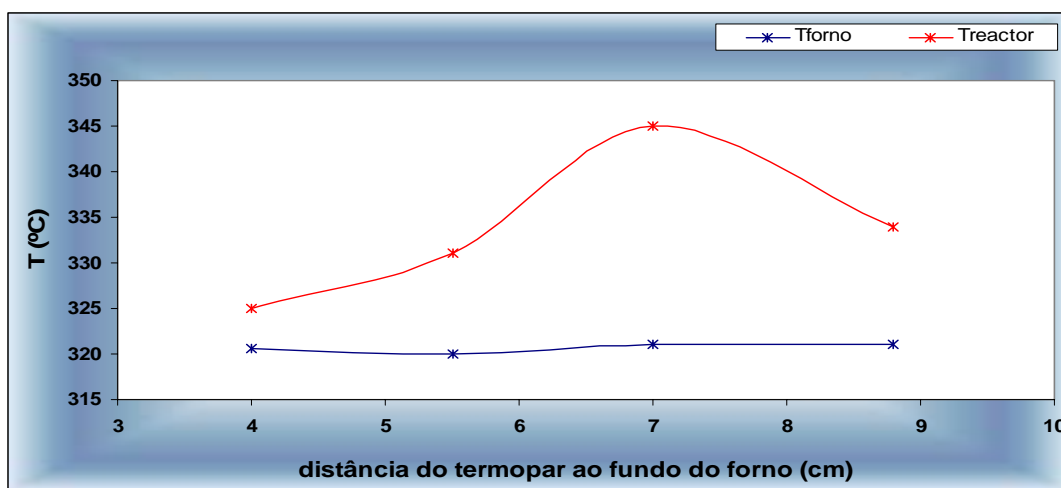


Figura B.1 - Distância entre o termopar e o fundo do forno em função da temperatura (°C)

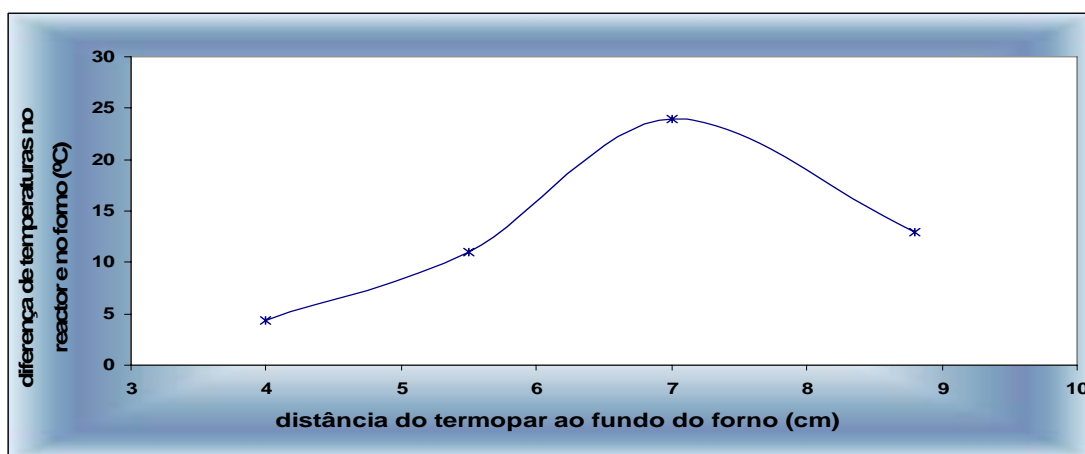


Figura B.2 - Distância entre o termopar e o fundo do forno em função da diferença de temperatura entre o forno e o reactor

## Anexo C

### Processo de pilarização das argilas

- Preparação de uma solução de hidróxido de alumínio (0,1 M em Al), através de diluição de uma solução comercial concentrada (6,0 M) de hidróxido de alumínio.

Esta solução foi colocada em repouso sete dias à temperatura ambiente, seguindo-se:

- Dissolução da argila bentonite em água destilada (10% em peso), com agitação constante;
- Adição da solução de hidróxido de alumínio (0,1 M) à argila. A mistura foi colocada em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente, ao fim das quais foi filtrada e lavada várias vezes de forma a remover o excesso de electrólito;
- Os sólidos foram posteriormente calcinados a 300 °C, 500 °C e 700°C.

A calcinação foi efectuada numa mufla, em atmosfera de ar, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura pretendida, permanência durante cinco horas, e arrefecimento até à temperatura ambiente com a mesma velocidade.

## Anexo D

### Preparação das argilas impregnadas com metais

O processo descrito em seguida corresponde à impregnação de um dos cinco metais numa das argilas calcinadas descritas no anexo anterior. O processo foi repetido de forma análoga para cada argila cinco vezes, visto que foram impregnados cinco metais diferentes.

- Preparação de uma solução 0,1 M de concentração através de um dos sais descritos na tabela 16;
- Adição de 100 ml da solução do respectivo metal a 2g de argila num balão de fundo redondo em banho de óleo à temperatura de 80°C com agitação;
- Ao fim de 72 horas, centrifugação da suspensão e nova adição de 100 ml de solução do metal (0,1M), repetindo o procedimento mencionado no passo anterior;
- Processo de impregnação efectuado três vezes ao fim das quais as argilas são secas na estufa, e introduzidas na mufla em atmosfera de ar (programa de temperatura igual ao efectuado aquando da calcinação sem metal impregnado) para nova calcinação de forma a estabilizar a estrutura e dar origem à formação de óxidos metálicos.

Tabela D.1 - Sais utilizados na impregnação dos metais das argilas CA\_3, CA\_5 e CA\_7

Sais utilizados	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Marca
Nitrato de Cério (III) Hexahidratado	CeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .6H <sub>2</sub> O	434,23	Fluka
Acetato de Lantânio Hidratado	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> LaO <sub>6</sub> .aq	316,04 + aq (5-15 %)	Fluka
Acetato de Césio	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> C <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	191,96	Fluka
Nitrato de Níquel (II) Hexahidratado	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81	Merck
Acetato de Cobre (II)	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu. H <sub>2</sub> O	199,65	Merck

Tabela D.2 - Temperaturas de calcinação das argilas após o processo de impregnação dos metais

Argilas com Metais Impregnados	Temperatura de calcinação (°C)
CA_3Cu;CA_3La;CA_3Ce;CA_3Cs CA_3Ni	270 °C
CA_5Cu;CA_5La;CA_5Ce;CA_5Cs; CA_5Ni;CA_7Cu;CA_7La;CA_7Ni	450°C
CA_7Ce;CA_7Cs	600°C

## Anexo E

Cromatogramas dos ensaios em branco de PMMA puro, PMMA usado e do ensaio catalítico com o catalisador CA\_5La.

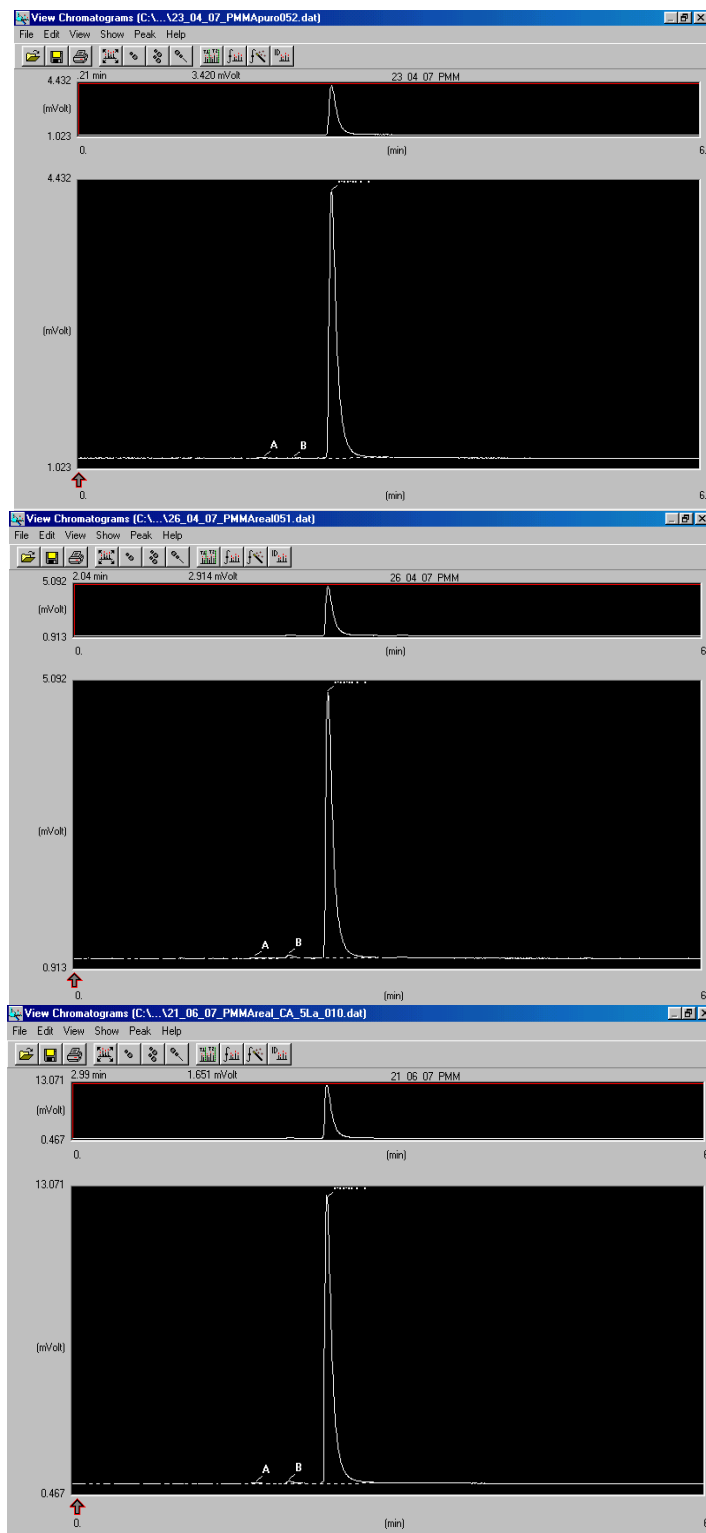


Figura E.1- Cromatogramas de ensaios em branco de PMMA puro, PMMA usado e ensaio catalítico com o catalisador CA\_5La. A - ácido metacrílico ; B - ácido acrílico

## Anexo F











## Anexo G

### Cálculos para a determinação das curvas cinéticas

As curvas cinéticas foram calculadas a partir das áreas dos picos dos cromatogramas resultantes das injeções automáticas do efluente do reactor, através do software Chrom-Card A/D.

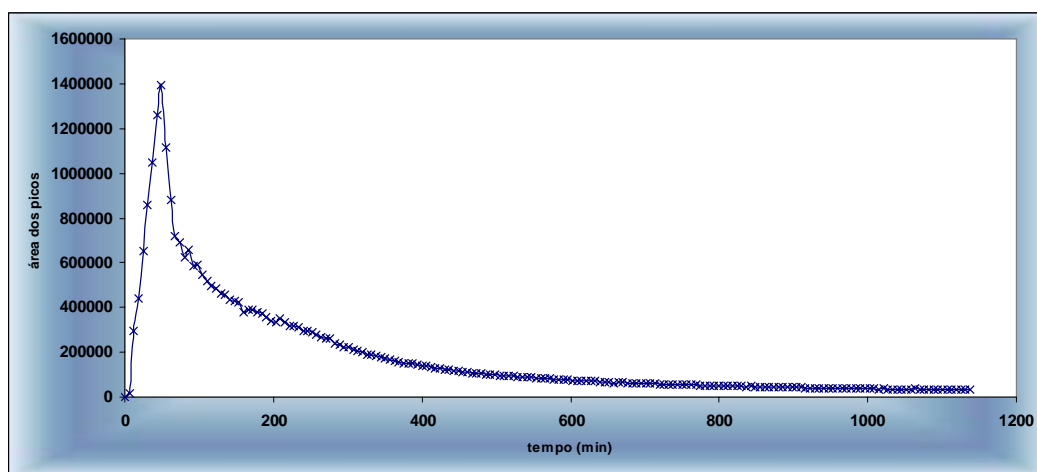


Figura G.1 - Áreas do pico de MMA em função do tempo

Tendo em conta que a área dos picos equivale ao número de moles de MMA, corrigido com um factor de resposta dado pelo detector do cromatógrafo. Sabendo FC o factor de correcção (determinado com base no peso molecular do PMMA), esta correlação pode ser descrita através da seguinte fórmula:

$$A_{\text{picos}} = FC \times \text{número de moles de MMA injectadas}$$

É possível assim determinar o número de moles de MMA injectadas no cromatógrafo ao longo do tempo do ensaio, sabendo que:

$$C_{MMA} = \frac{n_{\text{moles}} \text{ MMA}}{\text{volume\_de\_injecção}}$$

Sendo o volume de injeção de 0,01 dm<sup>3</sup>.

O caudal molar pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$F = C_{MMA} \times Q_{He}$$

Em que  $Q_{He}$  é o caudal do gás de arrastamento (regulado para aproximadamente 125 ml/min)

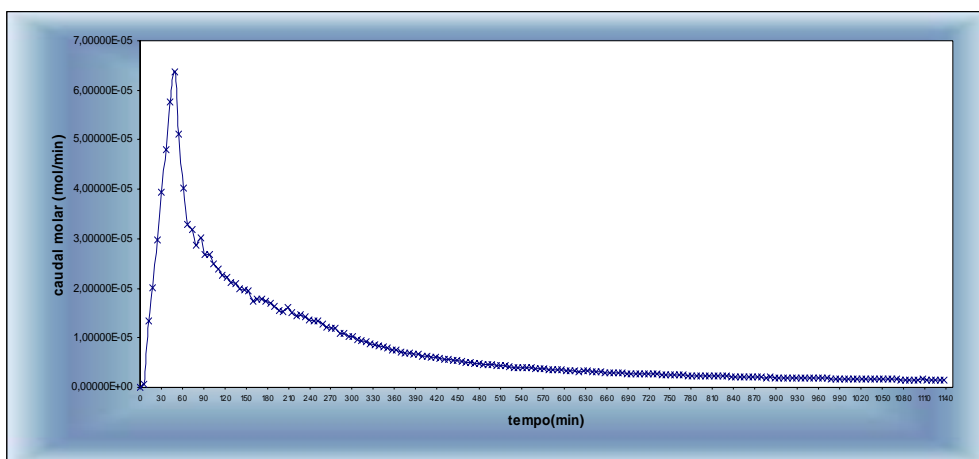


Figura G.2 - Caudal molar em função do tempo

Aplicando a Regra de Simpson aos valores de caudal molar, transforma-se uma curva diferencial numa curva cumulativa, em que:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{3} \left[ f(x_0) + 2 \sum_{j=1}^{\frac{n-1}{2}} f(x_{2j}) + 4 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} f(x_{2j-1}) + f(x_n) \right]$$

Onde,

$$x_j = a + ih$$

$$i = 0, 1, \dots, n-1, n$$

$$h = \frac{(b-a)}{n}$$

$$x_0 = a$$

$$x_n = b$$

O valor de  $h$  é constante e corresponde ao intervalo de tempo entre cada injeção efectuada automaticamente no cromatógrafo que é de 6,15 min.

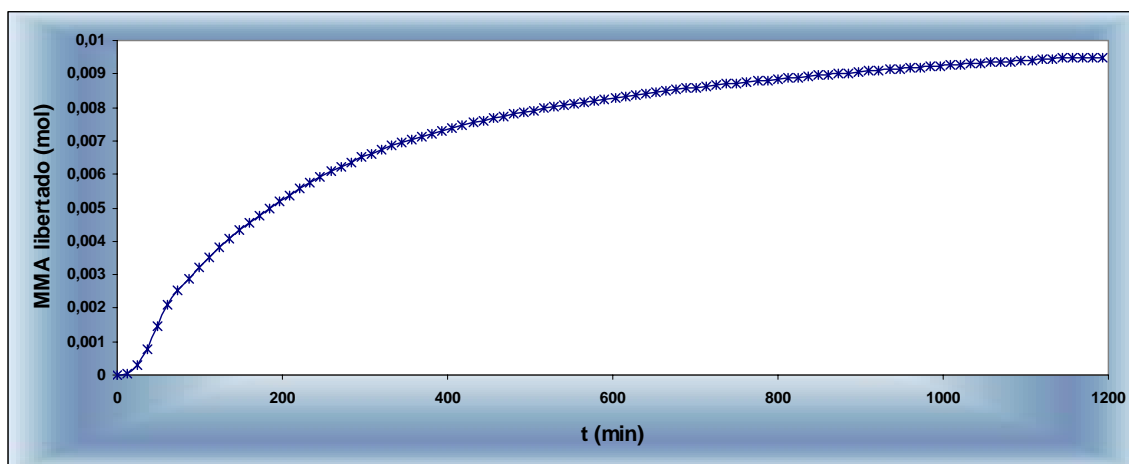


Figura 39 - Massa de monómero libertado ao longo do tempo

Calculou-se o número de moles de monómero presentes inicialmente no reactor, tendo em conta que antes da introdução no reactor foi pesada a massa do polímero utilizada e sabendo que a massa molar do MMA é de 100,12 g/mol.

Assim é possível o cálculo da conversão uma vez que é conhecido o número de moles iniciais e o número de moles injectadas ao longo do tempo.

A conversão é obtida através da seguinte expressão:

$$conversão(\%) = \frac{n^{\circ} \text{ moles}_{\text{ injectadas}}}{n^{\circ} \text{ moles}_{\text{ iniciais}}} \times 100$$

## Anexo H

### Distribuição do tamanho de poros das argilas CA\_3, CA\_5 e CA\_7

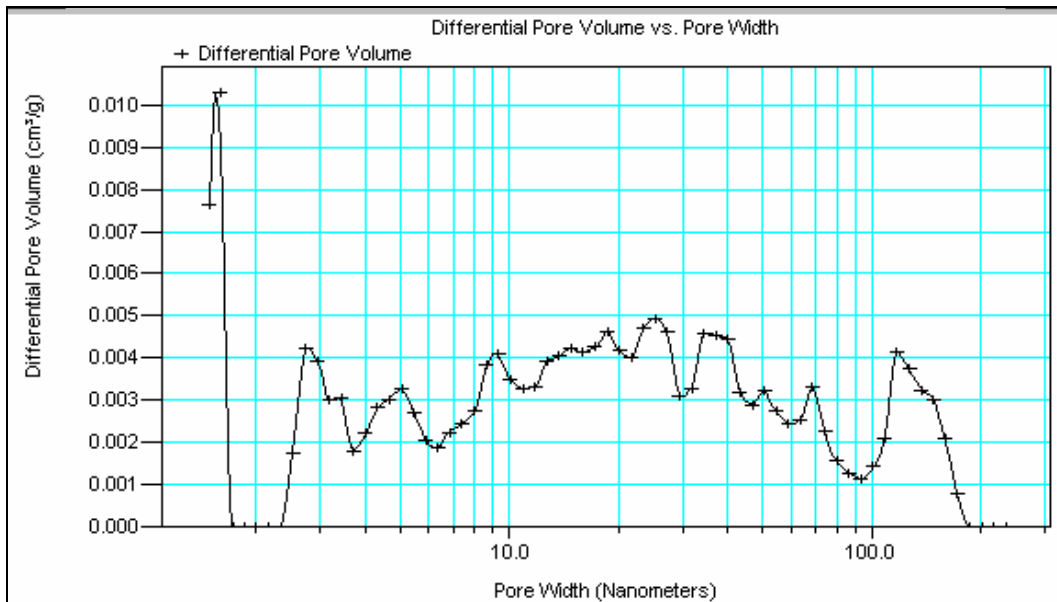


Figura H.1 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 300°C (CA\_3)

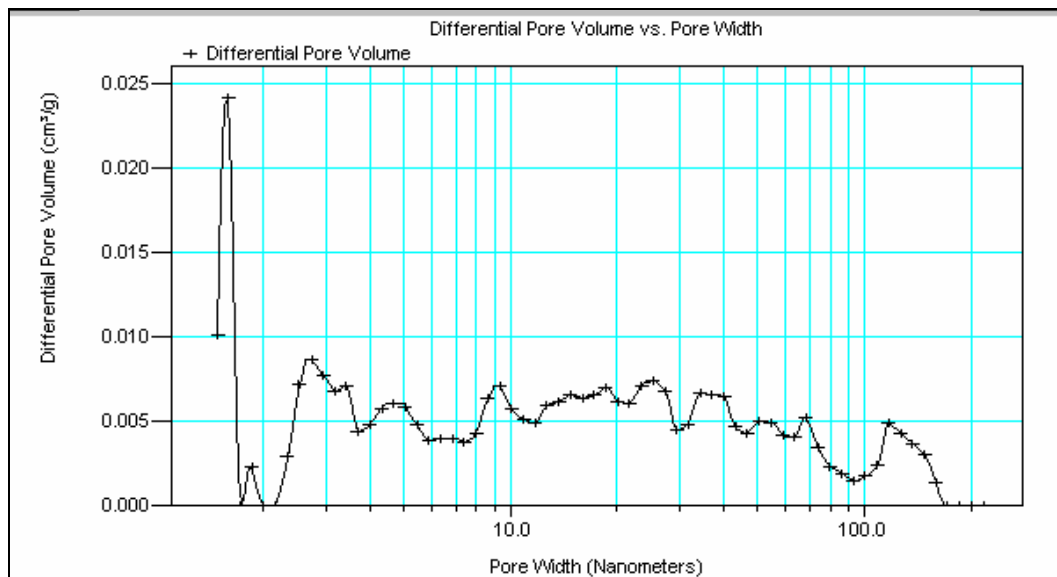


Figura H.2 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 500°C (CA\_5)

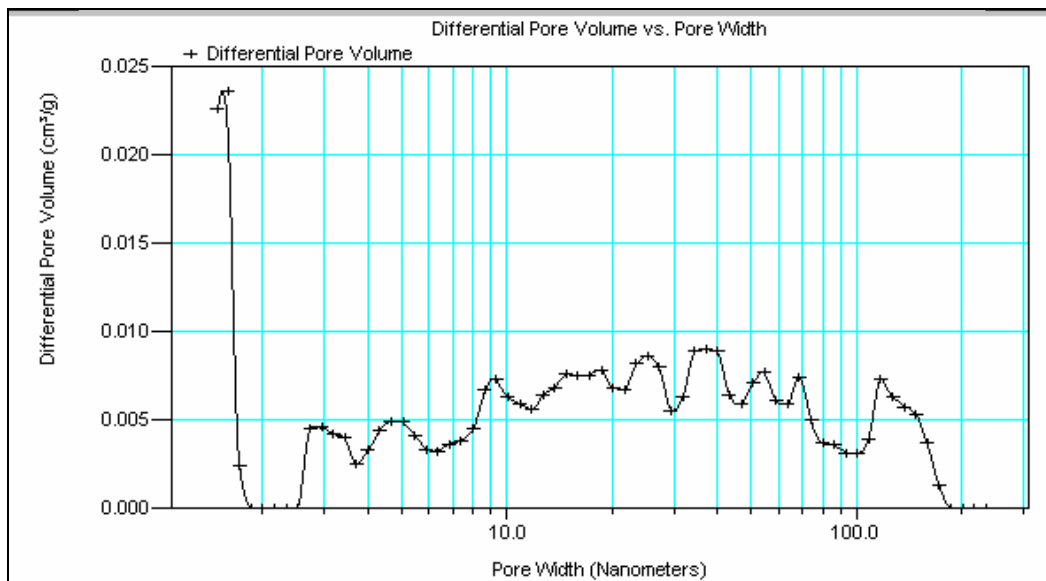


Figura H.3 - Distribuição do tamanho de poros da argila calcinada a 700°C (CA\_7)

