

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Reciclagem Química de Polietileno utilizando Sílica Mesoporosa tipo SBA-15
avaliada por Termogravimetria e Espectrometria de Massas

Glauber José Turolla Fernandes

Tese de Doutorado
Natal/RN, março de 2010

Glauber José Turolla Fernandes

**RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO UTILIZANDO SÍLICA MESOPOROSA
TIPO SBA-15 AVALIADA POR TERMOGRAVIMETRIA E ESPECTROMETRIA DE
MASSAS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo.

NATAL, RN

2010

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Fernandes, Glauber José Turolla.
Reciclagem química de Polietileno utilizando Sílica Mesoporosa tipo
SBA-15 avalizada por Termogravimetria e Espectrometria de Massas /
Glauber José Turolla Fernandes. – Natal, RN, 2012.
113 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa
de Pós-Graduação em Química.

1. Polietileno - Reciclagem - Tese. 2. Reciclagem química- Tese. 3.
Sílica mesoporosa - Tese. 4. Reciclagem de poliolefinas- Tese. 5.
Química - Dissertação. I. Araújo, Antônio Souza de. II. Universidade
Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 678.742.5-27.33

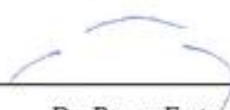
GLAUBER JOSÉ TUROLA FERNANDES

RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIETILENO UTILIZANDO SÍLICA
MESOPOROSA TIPO SBA-15 AVALIADA POR TERMOGRAVIMETRIA E
ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 31 de março de 2010.

Comissão Examinadora:



Dr. Roger Frety – CNRS/França



Dra. Solange Assunção Quintella – UFC



Dr. Francisco Laerte de Castro – CT-Gás



Dra. Regina Célia Oliveira Brasil Delgado – UFRN



Dr. Antonio Souza de Araujo (orientador) – UFRN

Aos meus grandes Amores, razões do meu viver,
minha esposa Anna Carolina e meu filho Gabriel
José.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar mais uma vida de trabalho em prol do crescimento moral e intelectual.

À minha amada esposa, Anna Carolina, pela compreensão, incentivo, amor e carinho constantes.

Ao meu querido filhinho Gabriel, pelo seu sorriso que me motiva e inspira.

Aos meus queridos pais, Valter, Marlene (in memoriam) e irmãos, Júnior e Clovis, pelo amor, amizade e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo, pela amizade, dedicação e profissionalismo, com os quais coordenou a realização deste trabalho, contribuindo de forma significativa para minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior, por sua amizade, incentivo e pelas contribuições a este trabalho.

Ao meu amigo Dr. Francisco Laerte de Castro, pelo companheirismo, incentivo, e pelas discussões produtivas ao longo destes anos.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica e do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN, em especial aos colegas Edjane e Marcílio, por sua colaboração com os ensaios de TG-MS e a Amanda Duarte Gondim pela revisão do texto.

Ao Conselho Operacional do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGÁS-ER, na pessoa do Diretor de Tecnologias, Pedro Neto Nogueira Diógenes pela confiança depositada e pelo apoio indispensável à realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental do CTGÁS-ER, pelo apoio e incentivo ao longo do trabalho.

Aos funcionários da UFRN, pela atenção e serviços prestados.

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

"A imaginação é mais importante que o conhecimento."

Albert Einstein

RESUMO

A reciclagem química de poliolefinas tem sido foco de crescente atenção, devido ao seu uso potencial como combustível e como fonte de produtos químicos. O aproveitamento de resíduos plásticos contribui para a solução dos problemas de poluição. O uso de catalisadores adequados pode facilitar a degradação térmica de polímeros sintéticos, que pode ser avaliada por termogravimetria e espectrometria de massas. Este trabalho teve como objetivo avaliar uma alternativa de reciclagem química de polietileno de baixa densidade (PEBD) sobre sílica mesoporosa tipo SBA-15 e AISBA-15 utilizando termogravimetria e espectrometria de massas. Os materiais mesoporosos tipo SBA-15 e AISBA-15 foram sintetizados através do método hidrotérmico partindo de tetraetilortosilicato – TEOS, pseudoboemita, ácido clorídrico - HCl e água destilada. Como direcionador estrutural foi utilizado Pluronic P123 (copolímero tribloco). As sínteses foram realizadas durante um período de três dias. As melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico (P123) foram otimizadas por análise térmica (TG/DTG) e através de análises por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) se verificou que tanto o método de síntese hidrotérmico, como também as condições de calcinação baseadas nos estudos cinéticos por termogravimetria (TG) foram promissores à produção de materiais mesoporosos com alto grau de ordenação hexagonal. Os estudos de decomposição e evolução de gases foram realizados em uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas. A análise geral das amostras com o método de Scan Analog foi realizada a 10°C/min até 500°C para não deteriorar o capilar com temperaturas muito altas. Assim, com os resultados foi possível observar os sinais massa-carga mais evidentes e, empregando o método MID, foi obtida a curva de evolução desses sinais. A adição de catalisadores produziu uma diminuição na temperatura de degradação do polímero proporcional à acidez do catalisador. Os resultados obtidos, mostraram que os materiais mesoporosos contribuíram para a formação de compostos de menor massa molecular e maior valor agregado no processo de degradação catalítica do PEBD, representando uma alternativa de reciclagem química destes resíduos sólidos.

Palavras Chave: Reciclagem química. Polietileno. Sílica mesoporosa.

ABSTRACT

The chemical recycling of polyolefins has been the focus of increasing attention owing to its potential application as a fuel and as source chemicals. The use of plastic waste contributes to the solution of pollution problems. The use of catalysts can enhance the thermal degradation of synthetic polymers, which may be evaluated by Thermogravimetry (TG) and mass spectrometry (MS) combined techniques. This work aims to propose alternatives to the chemical recycling of low-density polyethylene (LDPE) on mesoporous silica type SBA-15 and AISBA-15. The mesoporous materials type SBA-15 and AISBA-15 were synthesized through the hydrothermal method starting from TEOS, pseudoboehmite, hydrochloric acid – HCl and water. As structure template was used Pluronic P123. The syntheses were accomplished during the period of three days. The best calcination conditions for removal of the organic template (P123) were optimized by thermal analysis (TG/DTG) and through analyses of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), nitrogen adsorption and scanning electron microscopy (SEM) was verified that as much the hydrothermal synthesis method as the calcination by TG were promising for the production of mesoporous materials with high degree of hexagonal ordination. The general analysis of the method of Analog Scan was performed at 10°C/min to 500 °C to avoid deterioration of capillary with very high temperatures. Thus, with the results, we observed signals mass/charge more evident and, using the MID method, was obtained curve of evolution of these signals. The addition of catalysis produced a decrease in temperature of polymer degradation proportional to the acidity of the catalyst. The results showed that the mesoporous materials contributed to the formation of compounds of lower molecular weight and higher value in the process of catalytic degradation of LDPE, representing an alternative to chemical recycling of solid waste.

Keywords: Chemical recycling. Polyethylene. Mesoporous silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática da estrutura molecular do PEAD.....	22
Figura 2	Ciclo de vida do plástico: processos de reciclagem.....	24
Figura 3	Tipos de seletividade de forma para as peneiras moleculares.....	28
Figura 4	Rendimento dos produtos gasosos e líquidos provenientes da degradação do PEAD.....	31
Figura 5	Distribuição dos produtos da fase líquida obtidos a partir da degradação PEAD.....	31
Figura 6	Distribuição estrutural relativa de peneiras moleculares em função do tamanho do poro.....	35
Figura 7	Representação das estruturas (A) hexagonal, (B) cúbica e (C) lamelar.....	37
Figura 8	Estrutura do P123.....	37
Figura 9	Estrutura tridimensional dos micro e mesoporos da SBA-15.....	37
Figura 10	Esquema de formação da SBA-15.....	38
Figura 11	Difração de raios X em um cristal.....	43
Figura 12	Parâmetros cristalográficos do material.....	47
Figura 13	Difratograma de raios-X da SBA-15.....	48
Figura 14	Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	49
Figura 15	Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.....	51
Figura 16	Desenho esquemático de uma termobalança.....	57
Figura 17	Processo esquemático de espectrometria de massas.....	59
Figura 18	Exemplo de análise com o método <i>Scan Analog</i>	60
Figura 19	Exemplo de análise com o método <i>Scan Bargraph</i>	61
Figura 20	Exemplo de análise com o método <i>MID</i>	61
Figura 21	Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15.....	65
Figura 22	Termobalança.....	70
Figura 23	Termobalança acoplada ao espectrômetro de massas.....	71
Figura 24	Curvas TG/DTG da amostra SBA-15 não calcinada obtidas em diferentes razões de aquecimento (β).....	73
Figura 25	Curvas TG/DTG da amostra AISBA-15 com Si/Al = 50 não calcinada obtidas em diferentes razões de aquecimento (β).....	74

Figura 26	Difratograma de raios-X da amostra SBA-15 calcinada.....	76
Figura 27	Difratograma de raios-X da amostra AISBA-15 com Si/Al =50 calcinada	77
Figura 28	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do SBA-15.	79
Figura 29	Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do AISBA-15 com razão Si/Al = 50.....	79
Figura 30	MEV da amostra SBA-15 obtida com ampliação de 5000x.....	81
Figura 31	MEV da amostra SBA-15 obtida com ampliação de 15000x.....	82
Figura 32	MEV da amostra AISBA-15 com Si/Al = 50 obtida com ampliação de 5000x	83
Figura 33	MEV da amostra AISBA-15 co Si/Al = 50 obtida com ampliação de 15000x	84
Figura 34	Espectro de infravermelho para SBA-15 nas formas sintetizada, lavada e calcinada.....	86
Figura 35	Espectro de infravermelho para AISBA-15 com Si/Al = 50, nas formas sintetizada, lavada e calcinada	87
Figura 36	Curvas TG/DTG do PEBD para a degradação térmica do polímero.....	91
Figura 37	Curvas TG/DTG do PEBD+SBA-15 para a degradação térmica do polímero ...	92
Figura 38	Curvas TG/DTG do PEBD+Al-SBA-15 para a degradação térmica do polímero	93
Figura 39	Comportamento de fragmentacao do PEBD.....	95
Figura 40	Comportamento de fragmentacao do PEBD + SBA-15.....	96
Figura 41	Comportamento de fragmentacao do PEBD + Al-SBA-15.....	97
Figura 42	Ocorrência iônica de alcanos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15.....	99
Figura 43	Ocorrência iônica de alcenos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15.....	100
Figura 44	Ocorrência iônica de aromáticos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15.....	101
Figura 45	Ocorrência iônica de alcanos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Craqueamento catalítico de PEAD.....	29
Tabela 2	Craqueamento catalítico de PP.....	30
Tabela 3	Tipos de radiações utilizadas na difração de raios X.....	45
Tabela 4	Regiões do espectro infravermelho.....	54
Tabela 5	Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para as amostras SBA-15 e AISBA-15 com diferentes razões Si/Al, para taxa de aquecimento de 10°C.min-1.....	75
Tabela 6	Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos SBA-15 e AISBA-15...	80
Tabela 7	Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais SBA-15 e AISBA-15.....	89

LISTA DE SIGLAS

ALPO	Aluminofosfato
ASTM	Do inglês: <i>American Standards Technical Methods</i>
ATR	Reflexão total atenuada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de raios-X
DSC	Do inglês: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	Do inglês: <i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	Diferencial termogravimetria
EPA	Do inglês: <i>Environmental Protection Agency</i>
EGA	Do inglês: <i>Envolved gás analysis</i>
FTIR	Do inglês: <i>Infrared with Fourier Transformed</i>
HY	Zeólita protonada
IUPAC	Do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ICTAC	Do inglês: <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
LCT	Do inglês: <i>Liquid Cristal Template</i>
MCI	Microscopia de Campo Iônico
MCM	Do inglês: <i>Mesoporous Composition of Matter</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MID	Do inglês: <i>Multiple ion detection</i>
MO	Microscopia Ótica
PEBD	Polietileno de baixa densidade
P123	Copolímero tribloco (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)
PEMRG	Do inglês: <i>Plastic Europ Market Reserch Group</i>
PP	Polipropileno
SAPO	Silicoaluminofosfato
SBA	Do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i>
SCAN	Método de análise por espectrometria de massas
TEOS	Tetraetilortosilicato

TG	Termogravimetria
TG/MS	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas
TMAS	Tetrametilamônio-silicato
WTE	Do inglês: <i>Waste- to- energy</i>
WFD	Do inglês: <i>Waste Framework Directive</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
1.1 INTRODUÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 POLÍMEROS.....	20
2.1.1 Polímeros de alta densidade – PEBD	21
2.1.2 Métodos de reciclagem de polímeros	22
2.1.2.1 Degradação catalítica do polietileno.....	25
2.2 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES.....	27
2.2.1 Demanda de plásticos e geração de resíduos	32
2.3 MATERIAIS POROSOS.....	34
2.4 PENEIRAS MOLECULARES.....	35
2.4.1 Síntese do Material mesoporoso tipo SBA-15	37
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS.....	39
2.5.1 Análise termogravimétrica	39
2.5.2 Difração de raios X	40
2.5.2.1 Lei de BRAGG.....	42
2.5.2.2 Difração de raios X pelo método do pó.....	44
2.5.2.3 Parâmetros da cela unitária por difração de raios X.....	45
2.5.3 Adsorção de nitrogênio	48
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
2.5.5 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho	53
2.6 TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG E DTG).....	55
2.7 ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	58
2.7.1 Métodos de análise	60
2.8 ANÁLISE DE GÁS GERADO (<i>EGA – ENVOLVED GAS ANALYSIS</i>)	62

2.8.1 Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas	63
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	64
3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA SÍLICA MESOPOROSA DO TIPO SBA-15.....	64
3.1.1 Metodologia de síntese da SBA-15	65
3.1.3 Lavagem, secagem e calcinação	66
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	66
3.2.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho	66
3.2.2 Difração de raios X	67
3.2.3 Análise termogravimétrica	67
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	68
3.2.5 Determinação da área superficial	68
3.3 RECICLAGEM QUÍMICA.....	69
3.3.1 Preparação das amostras	69
3.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) ...	69
3.3.3 Análise termogravimétrica (TG) acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS.....	72
4.1.1 Análise térmica	72
4.1.2 Difratometria de raios X	76
4.1.3 Adsorção de nitrogênio	77
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura	80
4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho	85
4.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	90
4.3 TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	94
4.3.1 Método de análise <i>Scan</i>	94
4.3.2 Método de análise <i>Mid</i>	98
5 CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A partir da segunda metade do século vinte, a degradação ambiental, ao lado da estagnação econômica, se tornou um dos grandes problemas mundiais. A degradação ambiental vem se acumulando e, se deixada em segundo plano, comprometerá o crescimento econômico. Em tal contexto, a proteção ambiental não é uma preocupação supérflua para os países industrializados, nem para os países em desenvolvimento.

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) denomina reciclagem de materiais sólidos como sendo “coleta, processamento, comercialização e uso de materiais considerados lixo”, na qual tal material é utilizado diversas vezes para um mesmo fim e/ou equivalente. De forma geral, a reciclagem de resíduos sólidos baseia-se na conversão de tais materiais em produtos com algum tipo de utilidade (FOOK et al., 1995).

O crescente uso dos polímeros, impulsionado pela diversidade de propriedades e características, tem conduzido cada vez mais à utilização destes materiais e contribuído, intensivamente, para o agravamento da degradação do ecossistema, devido ao seu elevado tempo de degradação (FOOK et al., 1995).

A ASTM (American Society for Testing of Materials) definiu quatro tipos diferentes de métodos para reciclagem de resíduos plásticos. A reciclagem primária pode ser aplicada a plásticos livres de impurezas. Neste método, o resíduo plástico é usado em processos de manufatura de materiais poliméricos da mesma maneira que plásticos virgens são utilizados. Quando o resíduo plástico é constituído do mesmo homopolímero contendo alguma impureza, a reciclagem secundária pode ser aplicada para produzir bens, com propriedades mecânicas inferiores (ex. sacos plásticos) que as daqueles produzidos por meio da reciclagem primária. Na reciclagem terciária ou reciclagem química, resíduos plásticos são convertidos em produtos químicos básicos ou combustíveis, sendo tal procedimento utilizado quando os rejeitos apresentam quantidades significativas de impurezas. Empregando a reciclagem terciária, óleo combustível e gás de síntese (SCOTT et al. 1990; ISHIHARA et al. 1989) têm sido produzidos a partir de resíduos plásticos. Técnicas “*waste-to-energy*” (WTE) constituem a reciclagem de resíduos plásticos quaternária. Neste tipo de reciclagem, o lixo plástico é queimado para produzir energia.

Para que um esquema de reciclagem possa ser economicamente viável, os custos da coleta e separação do lixo plástico devem ser recuperados ao longo do processo de conversão. Contudo, o desenvolvimento de novos processos e materiais catalíticos com propriedades físico-químicas adequadas pode reduzir fortemente os custos, além de restringir a distribuição dos produtos formados a compostos com alto valor agregado, tornando, assim, a reciclagem terciária economicamente viável, em um futuro próximo.

Desta forma, vários autores têm reportado importantes trabalhos sobre o processo de craqueamento de polímeros sob a ação de diferentes catalisadores ácidos, entre eles, AlCl_3 , sílica-alumina amorfa, e as zeólitas HY, MCM-41 e ZSM-5 (IVANOVA et al. 1990).

A degradação térmica e a degradação catalítica são as duas principais rotas de reciclagem química dos resíduos plásticos (MANOS et al., 2000a, 2000b). A degradação térmica apresenta, pelo menos, três problemas que limitam o seu uso: (1) deve ser realizada em temperaturas elevadas ($>500^\circ\text{C}$); (2) os produtos dela obtidos apresentam uma ampla distribuição de massas moleculares – o que requer tratamento dos gases de combustão a fim de controlar a emissão de produtos tóxicos (principalmente as dioxinas e furanos); e (3) Os produtos obtidos da degradação térmica de poliolefinas (o principal componente do resíduo plástico) normalmente apresentam baixa seletividade para formação de produtos de maior valor econômico.

A degradação catalítica, por outro lado, não necessita enfrentar estes problemas. Utilizando um catalisador com propriedades adequadas é perfeitamente possível: (1) reduzir a temperatura da reação; (2) restringir a distribuição dos produtos; e (3) otimizar a produção de produtos de maior valor econômico (OHKITA et al., 1993; AGUADO, 2008a, 2008b).

Há diversas obras especializadas sobre o uso de catalisadores ácidos na degradação de poliolefinas para produzir combustíveis. A maioria delas dedica-se ao estudo dos catalisadores sílica-alumina (OHKITA et al., 1993; UEMICHI et al., 1990) e zeólitas (MANOS et al., 2000a, 2000b; AGUADO, 2008a, 2008b).

Zeólitas microporosas, tais como a zeólita ZSM-5, têm apresentado importante ação catalítica devido as suas peculiares estruturas de poros e forte acidez intrínseca. Todavia, como resultado do pequeno tamanho de poro, tais materiais microcristalinos não são capazes de catalisar processos que envolvam substâncias de elevado peso molecular (CORMA e KURMA, 1998). Por outro lado, peneiras moleculares mesoporosas, tais com a MCM-41, demonstram menor ação catalítica devido ao caráter amorfo de sua rede cristalina, mesmo tendo alta estabilidade térmica e forte acidez superficial. Portanto, materiais zeolíticos com

distribuição bimodal de poros podem potencializar sua eficiência, uma vez que estes combinam os benefícios de ambos os regimes de poros.

Grande parte das embalagens modernas e dos materiais combustíveis encontrados em nosso cotidiano é de natureza polimérica. Por isso, tem-se verificado nos últimos anos a criação de leis e normas rigorosas para a destinação dos resíduos poliméricos, bem como o aumento significativo em pesquisas sobre novos processos de reciclagem do “lixo plástico”. O elevado consumo e a grande aplicabilidade do polietileno em diferentes campos o tornam um interessante material de estudo. Entre suas vantagens, o polietileno pode combinar baixa flexibilidade sem o uso de plastificantes, alta tensão de cisalhamento, elevada resistência à umidade e a agentes químicos e baixa tendência à propagação de cortes (BILLMEYER, 1984).

Entre 1945 e 1950, cientistas começaram a ter interesse na química da degradação polimérica (FETTES, 1965). Esse interesse tem aumentado, continuamente, nos últimos tempos devido ao melhor conhecimento da estrutura molecular dos polímeros e pela vasta utilização e aplicação dos materiais sintéticos.

Como todos os materiais orgânicos sintéticos e naturais, o polietileno se decompõe termicamente (BELTRAME et al., 1989), justificando a investigação de seu processo de degradação catalítica.

Especial atenção tem sido dada a degradação de resíduos de polímeros sintéticos devido ao seu uso potencial como combustível e em química fina (POLLER, 1980). Além disso, a reciclagem do lixo plástico pode contribuir para solucionar os eventuais problemas de poluição causados por estes materiais, visto que atualmente os plásticos originários da indústria petroquímica são degradáveis apenas em longo prazo. Nem a luz e os microorganismos afetam estes materiais, cuja duração média é da ordem de meio século. (LANGLEY-DANYSZ, 1990).

A utilização de catalisadores adequados pode acelerar a degradação térmica dos polímeros sintéticos podendo esta ser monitorada via termogravimetria. (UEMACHI et al., 1983, 1984).

A degradação de polímeros em presença de catalisadores pode levar à formação de dióxido de carbono, reduzindo acentuadamente a concentração de monóxido de carbono (óxidos metálicos, por exemplo NiO) (FERNANDES et al., 1995) e hidrocarbonetos, predominantemente na faixa de C₅-C₉ (Zeólita sintética HZSM-5) (ARAÚJO et al., 1995).

A utilização de catalisadores específicos na degradação de polímeros pode proporcionar a obtenção de hidrocarbonetos de interesse industrial e comercial,

especificamente na faixa de combustíveis (gases leves, gasolina e óleo diesel). Zeólitas, após troca iônica, podem funcionar como adsorventes, catalisadores ou suportes, por exibirem uma apreciável área superficial e propriedades de seletividade de forma.

Materiais com uma alta área superficial, grande acessibilidade para o sistema de poros, e com propriedades catalíticas, vêm sendo estudados para substituir, em um futuro próximo, os tradicionais catalisadores das indústrias de petróleo e petroquímicas. A descoberta de materiais mesoporosos da família M41S possibilitou novas perspectivas para a preparação de catalisadores com poros uniformes, na região dos mesoporos, que podem ser facilmente acessados por moléculas de alto peso molecular que estão presentes no petróleo cru e na produção de química fina (CORMA e KUMAR, 1998). Devido ao grande interesse por estes materiais, houve um avanço no desenvolvimento de metodologias para a preparação de peneiras moleculares mesoporosas, incluindo os mecanismos de síntese, modificações pós-síntese, além de novos métodos de caracterização.

Um material mesoporoso contendo apenas sílica na sua constituição, sintetizado na Universidade de Santa Bárbara - Califórnia, apresentando características apreciáveis está sendo usado como suporte para suportar metais de transição. Devido ao seu grande potencial de aplicação, a utilização deste novo material tem se expandido significativamente nos mais diversos campos. SBA-15 como foi denominado este novo material, foi sintetizado hidrotêrmicamente em meio ácido. O produto final obtido apresentava uma estrutura altamente ordenada, com uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0nm de diâmetro e elevada área superficial ($>800\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, este material mostrou uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica devido à maior espessura das paredes de seus poros (ZHAO et al., 1988a, 1988b). São essas as características que tornam estes materiais alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento. Desta forma, SBA-15 têm sido intensamente estudados em diversas aplicações principalmente na área de catálise (TAGUCHI & SCHUTH, 2005).

Neste trabalho estudamos a degradação catalítica de polietileno de alta densidade (PEBD) empregando as sílicas mesoporosas ou peneiras moleculares SBA-15 e ALSBA-15. O principal objetivo deste trabalho foi verificar a contribuição destes materiais para a obtenção de frações de menor massa molecular e, portanto maior valor agregado na degradação catalítica, em comparação à degradação térmica do polímero.

Para isso promoveu-se a síntese hidrotérmica da SBA-15 e ALSBA-15, sua caracterização por diversos métodos físico-químicos de análise (difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, área superficial através de

adsorção de N₂ por método BET, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica). As degradações térmica e catalítica foram promovidas e monitoradas por termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS).

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e AISBA-15 apresentam tipicamente alta área superficial e diâmetro de poros bem largos adequando-se dessa forma aos diâmetros cinéticos de grandes moléculas. Essas características estruturais são fundamentais para maximizar a acessibilidade aos sítios ativos, contribuindo para a atividade e seletividade catalíticas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo da reciclagem química do polietileno de baixa densidade (PEBD) via degradação catalítica utilizando sílica mesoporosa tipo SBA-15 e AISBA-15, monitorada por termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS), para avaliar a obtenção de frações de menor massa molecular e maior valor agregado em comparação à degradação térmica do polímero.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar hidrotermicamente as sílicas ordenadas mesoporosas SBA-15 e AISBA-15;
- Caracterizar os materiais sintetizados por vários métodos físico-químicos de caracterização de materiais;
- Promover e monitorar as degradações térmica e catalítica do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) na presença de SBA-15 e AISBA-15 através da termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massas moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontra, repetidas, unidades químicas simples conhecidas como monômeros ou simplesmente meros (MANO, 1985).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e, também, quanto ao seu comportamento mecânico. Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. Quanto ao método de preparação, são divididos em linhas gerais, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são subtraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H₂O, KCl. As características de fusibilidade, que impõe diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados de termoplásticos. Por outro lado, os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos. De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grandes grupos: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras. Em sua aplicação, esses termos envolvem a expressão resina.

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

O termo plástico vem do grego e significa “adequado à moldagem”. Plásticos são materiais que contêm, como componente principal, um polímero orgânico sintético. Eles se caracterizam porque, embora sólidos à temperatura ambiente, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou

conjunta de calor e pressão. Esse ingrediente polimérico essencial é a resina sintética. (MANO, 1985).

2.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um termoplástico de grande importância industrial, obtido pelo processo de poliadicação e que possui as seguintes características:

- Monômero: etileno $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, p.e.= -104°C
- Preparação: $n\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ via poliadicação
- Obtenção: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
- Peso molecular: 5×10^{10} , linear;
- Densidade: 0,92-0,94; ramificado
- Cristalinidade: até 60%
- $T_m = 120^\circ\text{C}$; $T_g = -20^\circ\text{C}$
- Propriedades: Material termoplástico. Boas Propriedades mecânicas. Resistência química excelente.
- Aplicações: Filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos. Utensílios domésticos e brinquedos.

O polietileno de baixa densidade é obtido por mecanismo via radical livre; é ramificado e com baixa cristalinidade. A versatilidade de emprego do PEBD em filmes e sacos plásticos para embalagem e transporte dos mais diversos materiais traz como consequência o problema da poluição ambiental. Sua estrutura molecular está representada na **Figura 1**.

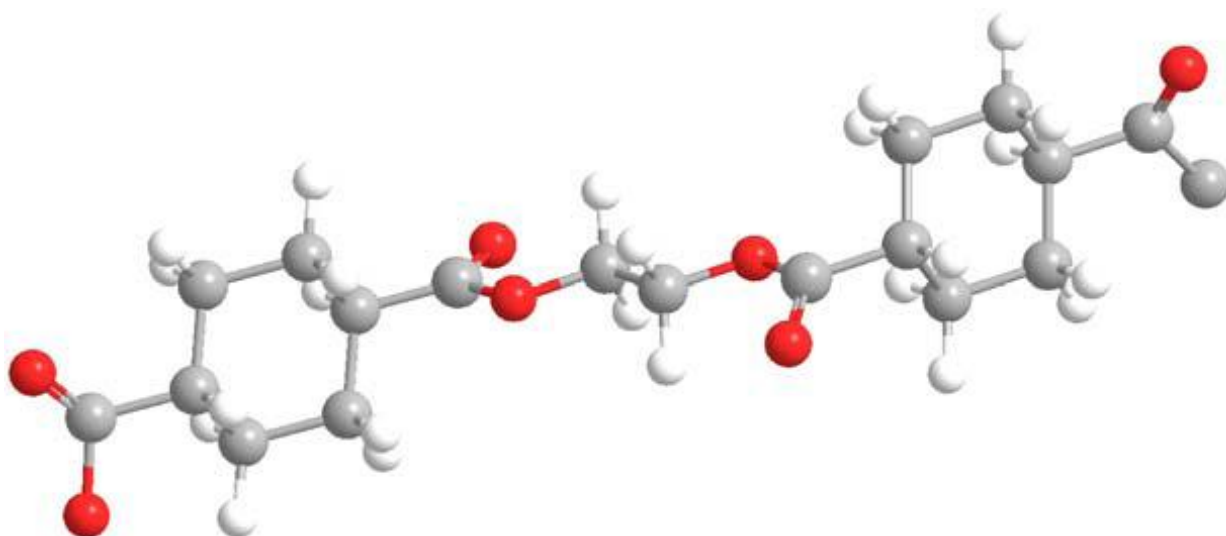


Figura 21: Representação esquemática da estrutura molecular do PEBD

2.1.2 Métodos de reciclagem de polímeros

A ASTM (American Society for Testing of Materials) definiu quatro tipos diferentes de métodos para reciclagem de resíduos plásticos. A reciclagem primária pode ser aplicada a plásticos livres de impurezas. Neste método, o resíduo plástico é usado em processos de manufatura de materiais poliméricos da mesma maneira que plásticos virgens são utilizados. Quando o resíduo plástico é constituído do mesmo homopolímero contendo alguma impureza, a reciclagem secundária pode ser aplicada para produzir bens, com propriedades mecânicas inferiores (ex. sacos plásticos) as daqueles produzidos por meio da reciclagem primária. Na reciclagem terciária, resíduos plásticos são convertidos em produtos químicos básicos ou combustíveis, sendo tal procedimento utilizado quando os rejeitos apresentam quantidades significativas de impurezas e múltiplos. Empregando a reciclagem terciária, óleo combustível e gás de síntese (SCOTT et al., 1990; ISHIHARA et al., 1989) têm sido produzidos a partir de resíduos plásticos. Técnicas “waste-to-energy” (WTE) constituem a reciclagem de resíduos plásticos *quaternária*. Neste tipo de reciclagem, o lixo plástico é queimado para produzir energia.

Vários métodos para reciclagem de resíduos poliméricos têm sido propostos, entre os quais a degradação térmica ou pirólise é um caminho promissor, possuindo grande potencial de aplicação. Pela pirólise, materiais poliméricos usados podem ser convertidos a compostos

de pesos moleculares menores, os quais podem ser utilizados como fonte de matéria-prima para a indústria química. Poliolefinas, tais como: polietileno, polipropileno, poliisobutileno e poliestireno, possuem vantagens particulares para o processo de pirólise e têm sido estudadas por muitos autores. A pirólise ou degradação catalítica de poliolefinas é de grande interesse (KAMINSKI et al., 1979; POLLER, 1980; McCaffrey et al. 1995). Um dos objetivos da adição do catalisador é reduzir a temperatura da decomposição, juntamente com a modificação dos produtos. Os catalisadores mais frequentemente usados neste processo são as zeólitas (SIMARD et al., 1995; FARNETH et al., 1995). A atividade destas varia com as diferenças nas suas estruturas, composição e pré-tratamento.

Tem-se estudado a possibilidade de transformar resíduos plásticos em fonte de matéria-prima para refinarias ou unidades petroquímicas. Pode-se verificar, na **Figura 2**, o ciclo de vida do plástico com seus respectivos processos de reciclagem.

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

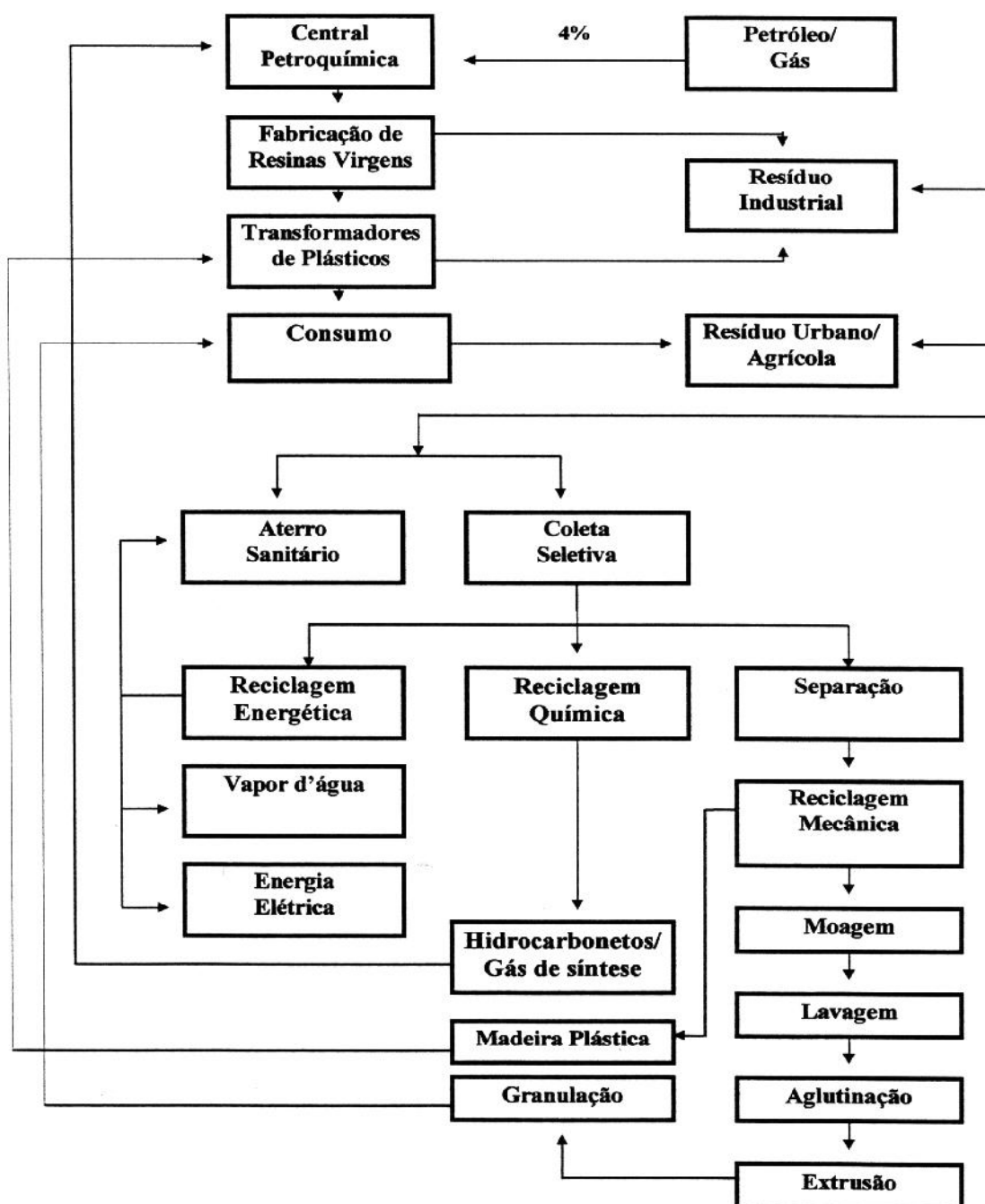


Figura 22: Ciclo de vida do plástico: processos de reciclagem.

Os plásticos, principalmente polietileno, polipropileno e poliestireno, são materiais ricos em carbono, assim como o carvão mineral e o petróleo. Portanto, a possibilidade de converter plásticos residuais em combustíveis gasosos e líquidos é uma excelente alternativa para reciclagem química destes polímeros. Além disso, os plásticos são estáveis à temperatura ambiente, não necessitando de cuidados especiais de armazenagem para processamento. Os

processos para obtenção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento do petróleo e liquefação de carbono já foram amplamente estudados. Entretanto, poucas pesquisas têm sido realizadas sobre a degradação catalítica de polímeros.

As tecnologias usadas em processos de degradação são ainda muito recentes, contudo, o grande desafio é a reciclagem de uma mistura de vários tipos de plásticos de diferentes naturezas. A pirólise de polietileno é um processo relativamente fácil para obtenção de hidrocarbonetos gasosos e líquidos (SCOTT et al., 1990). A degradação ou despolimerização de polietileno tem sido executada por via térmica (SEOUD et al., 1995) e catalítica (VENKTESH et al., 1995).

A utilização de catalisadores adequados pode acelerar a degradação térmica dos polímeros sintéticos, podendo esta ser monitorada via termogravimetria (UEMACHI et al., 1983; FERNANDES Jr. et al., 1997). O uso da sílica-alumina pode formar 52% de gás mais óleo, a 320 °C (ISHIHARA et al., 1990). O óxido de zircônio sulfatado pode formar cerca de 80% de hidrocarbonetos líquidos a 420-450 °C, após 3 horas de reação (XIAO et al., 1995). Suportando níquel ou platina sobre este material, pode-se obter 99% de conversão e cerca de 30% de produtos gasosos (XIAO et al., 1995).

A degradação de polímeros na presença da zeólita sintética HZSM-5 pode levar à formação de hidrocarbonetos, predominantemente na faixa de C₅-C₆ (ARAÚJO et al., 1995) e na presença de óxido de níquel pode formar dióxido de carbono, reduzindo acentuadamente a concentração de monóxido de carbono (FERNANDES Jr et al., 1995).

2.1.2.1 Degradação catalítica do polietileno

A crise energética durante a década de 70 conduziu a um vasto interesse no desenvolvimento de novas fontes de energia. Resíduos plásticos foram apontados como fonte potencial de combustível visto seus elevados conteúdos energéticos e sua crescente abundância. Ultimamente, a motivação em encontrar novos métodos terciários de reciclagem tem derivado do desejo de diminuir o impacto ambiental do lixo plástico. Pesquisas nos últimos vinte anos sugerem que a degradação catalítica é um método promissor para a conversão de resíduos plásticos em hidrocarbonetos leves (SEOUD et al., 1995; FERNANDES Jr et al., 1997).

A degradação do polietileno foi escolhida por este ser o mais abundante polímero encontrado no lixo plástico. No final dos anos 70 e no início dos anos 80 o craqueamento do polietileno foi investigado empregando-se sílica-alumina, carbono ativado, Pt/sílica-alumina e Pt/alumina (SERRANO et al., 1998; UEMICHI, 1983). A degradação catalítica foi conduzida em um reator de leito fixo a temperaturas entre 452 e 526 °C. Com exceção do catalisador de Pt/alumina, a maioria dos produtos coletados durante o craqueamento eram menores que C₁₂. Quando o catalisador Pt/alumina foi usado, uma fração significativa (28%) de produtos com alto ponto de ebulição (>C₂₂) foi detectada. Por sua vez, a maioria dos produtos voláteis obtidos com o uso da sílica-alumina foram isoalcanos C₃-C₅. O carvão ativado produziu alcanos leves (C₁-C₅) e aromáticos (C₆-C₈) como produtos primários. Em 1987, durante a degradação ou o craqueamento do polietileno em condições brandas, observou-se que o uso de sílica-alumina como catalisador possibilitou a diminuição das cadeias do polímero e o aumento de suas ramificações (UEMICHI et al., 1984; ISHIARA et al., 1990). Nestes estudos, as reações catalíticas foram conduzidas em um reator de batelada, a temperaturas entre 160 e 320°C. Como esperado, o tempo de residência mais elevado que o observado para reatores de leito fixo promoveu maior formação de hidrocarbonetos mais leves nas mesmas temperaturas. Quando a zeólita NaY foi utilizada para craquear o polietileno no reator de batelada a temperaturas entre 180 e 300°C, os produtos voláteis principais foram isobutano e isopentano (75-93%), formados em concentrações quase equimolares.

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

Recentemente, o modelo cinético de Flynn e Wall (FERNANDES Jr. et al., 1997b) tem sido utilizado com sucesso para o monitoramento da degradação catalítica de materiais poliméricos (FLYNN e WALL, 1969). Com o emprego deste modelo, observou-se que a zeólita HZSM-5 provocou a redução da energia de ativação relativa à degradação térmica do polietileno em 60,6% (FLYNN e WALL, 1969) aumentando a formação de produtos leves (C₅-C₉) quando comparado à degradação do polímero sem o catalisador (FERNANDES Jr. et al., 1997b).

2.2 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES

Uma das principais características da estrutura zeolítica é a uniformidade do tamanho dos poros, e isso é em virtude destes apresentarem um elevado grau de cristalinidade. A abertura destes canais porosos, que podem variar entre 0,4 – 2,0 nm (ROUQUEROL et al. 1994), confere uma propriedade de peneiramento molecular que permite a seletividade baseado no diâmetro cinético das moléculas, ou seja, permitindo que moléculas pequenas o suficiente entrem nos canais e sofram reações, e excluindo moléculas maiores. A **Figura 3** a seguir demonstra alguns tipos de seletividade inerente a essa classe de catalisadores.

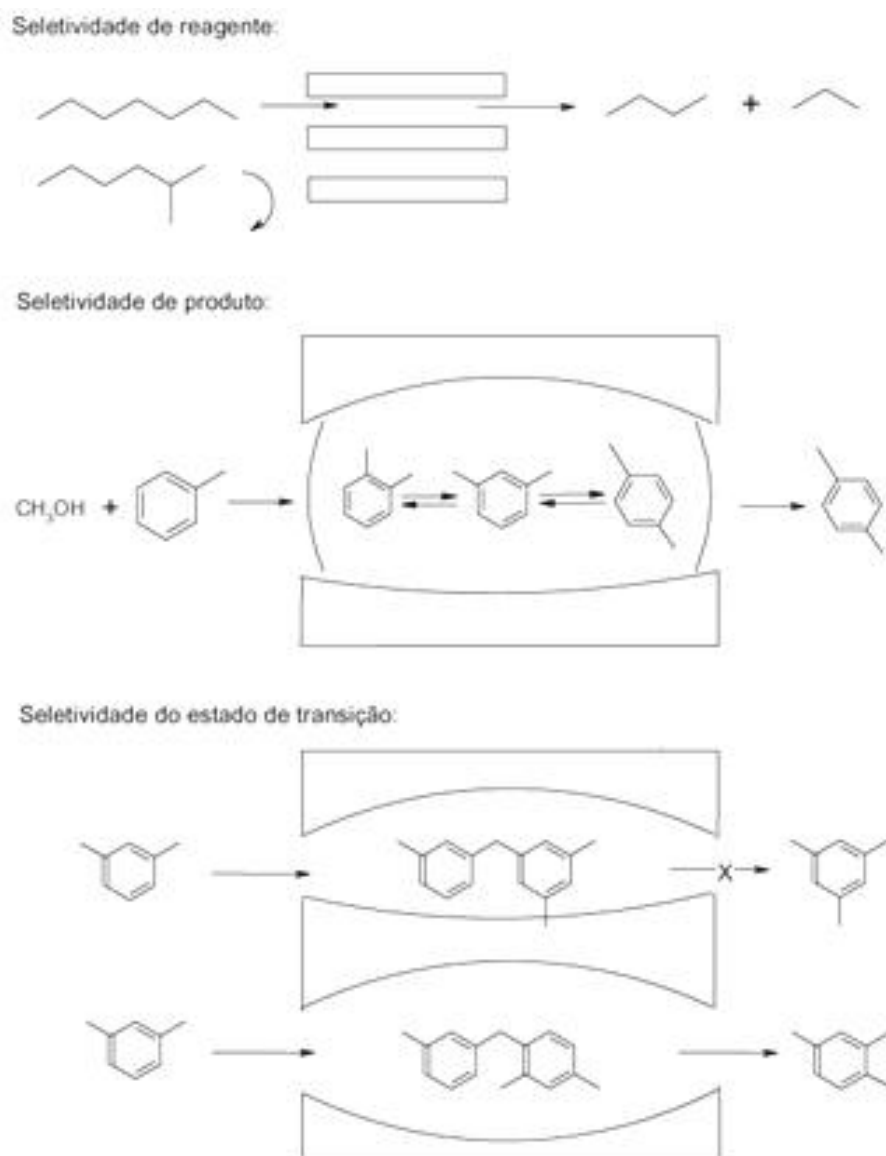


Figura 23: Tipos de seletividade de forma para as peneiras moleculares. Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

Tais propriedades dão destaque nos processos em que os envolve. Sua estrutura de poros regular e bem definida que pode ser do tipo unidimensional, bidimensional ou tridimensional em combinação com os sítios ativos dentro (no interior dos poros) e fora (na superfície) da estrutura cristalina permite um grau de controle sobre reações catalíticas, que não é obtido com a γ -alumina e outros catalisadores não cristalinos por serem sólidos amorfos, possuindo assim uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variável. O sítio ativo mencionado corresponde a pontos específicos onde ocorrem as reações químicas, e isto

advêm da presença do alumínio que confere a propriedade ácida de Bronsted e/ou de Lewis ao catalisador.

Aguado e colaboradores (2008a), ao avaliarem diferentes tipos de sólidos ácidos microporosos, mesoporosos e sílica amorfa na degradação de polietileno de alta densidade (PEAD), observaram que acidez e diâmetro dos poros são características significativas na conversão e seletividade desta reação. Foi observado que apesar do AIMCM-41 apresentar poros maiores do que a HZSM-5, este mostrou-se um menor grau de conversão do que a HZSM-5 no craqueamento do PEAD (**Tabela 1**). Isso em virtude de sua acidez ser bem inferior a HZSM-5. Este fato é confirmado a partir dos dados apresentados em uma tabela no seu trabalho, onde observamos que a temperatura de dessorção de NH_3 para HZSM-5 ocorre em maior temperatura. A partir disto, pode-se concluir que os sítios ácidos dessa zeólita são de maior força.

Tabela 1: Craqueamento catalítico de PEAD (400°C, 0,5 h, plástico/catalisador, 18 m/m).

Catalisador	Seletividade dos Produtos (%)					
	Conv. (%)	C ₁ -C ₄ Paraf.	C ₂ -C ₄ Olef.	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₂₂	C ₂₃ -C ₄₀
MCM-41	35,2	14,6	20,0	52,6	12,6	0,2
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	9,2	15,9	19,6	50,1	13,1	1,3
ZSM-5	96,4	13,2	38,9	46,3	1,5	0,1

Fonte: AGUADO, 2008a.

Entretanto, ao avaliarem esses mesmos catalisadores no craqueamento do Polipropileno (PP), o AIMCM-41 apresentou um maior grau de conversão, cerca de 99%, enquanto que a HZSM-5 foi de apenas 11,3% (**Tabela 2**). Aguado e colaboradores atribuíram esse fenômeno a efeitos de impedimentos estéricos proveniente das moléculas volumosas do PP, que não são capazes de se difundir para o interior dos poros da HZSM-5 e ali sofrerem reações de craqueamento. Somente os sítios ácidos localizados na superfície externa desta zeólita, são acessíveis as moléculas de PP. Contudo, são relatados em seu trabalho um número pequeno destes sítios na superfície externa.

Lee e colaboradores (2008) ao realizarem um estudo semelhante de degradação de PEAD sobre zeólitas betas com diferentes tamanhos de cristalitos verificaram que esse fator é

de grande importância na atividade e seletividade dos produtos. Uma zeólita com tamanho de cristalitos menor possui uma superfície externa maior. Com isso é observado que nanocristais de zeólitas leva um aumento na população de centros ácidos na superfície externa, que são acessíveis as macromoléculas do polímero.

Tabela 2: Craqueamento catalítico de PP (400°C, 0,5 h, plástico/catalisador, 36 w/w)

Catalisador	Seletividade dos Produtos (%)					
	Conv. (%)	C ₁ -C ₄ Paraf.	C ₂ -C ₄ Olef.	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₂₂	C ₂₃ -C ₄₀
MCM-41	99,2	3,9	10,7	65,0	20,0	0,4
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	47,9	4,0	9,8	51,5	34,1	0,6
ZSM-5	11,3	22,3	27,0	50,0	0,7	0,0

Fonte: AGUADO, 2008a

A partir disto, eles verificaram que apesar da HBETA nanocristalina (HBeta-Al) possui uma acidez menor em relação a HZSM-5 também estudada em seu trabalho, o diâmetro de poro maior que a HZSM-5 e tamanho de cristalitos menor, proporcionaram um menor grau de craqueamento no interior dos poros que resultou numa conversão de hidrocarbonetos de cadeia mais longa em comparação com a HZSM-5 (**Figura 4**), bem como um rendimento semelhante (**Figura 5**) a HZSM-5.

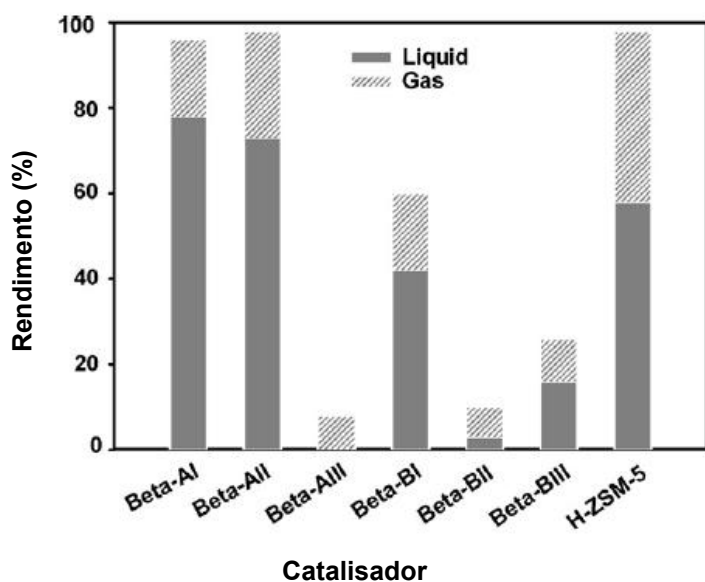


Figura 24: Rendimento dos produtos gasosos e líquidos proveniente da degradação do PEAD sobre 3 pares de zeólita H-beta com razões Si/Al similares, mas diferentes tamanhos de cristalitos, após 60 min. de reação a 380°C e razão PEAD/catalisador = 10 g/0,1 g. Os dados da HZSM-5 com razão Si/Al = 25 estão incluídos a título de comparação.

Fonte: LEE et al., 2008.

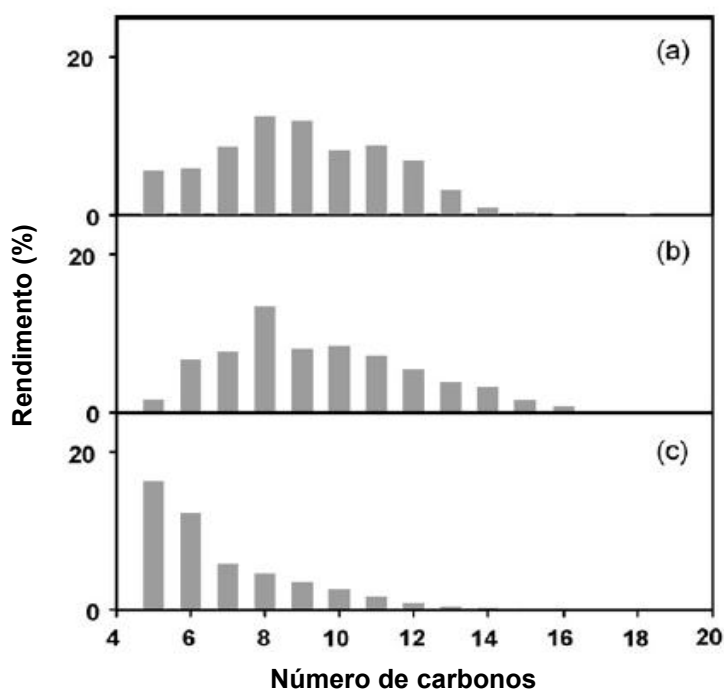


Figura 25: Distribuição dos produtos da fase líquida obtidos a partir da degradação PEAD sobre (a) Hbeta-AI, (b) Hbeta-AII, and (c) H-ZSM-5 a 380°C e PEAD/catalisador = 10 g/0,1 g. Após 60 min. de reação.

Fonte: LEE et al., 2008.

Essa propriedade de tamanho de cristalitos vem então a favorecer outras reações, tais como oligomerização, ciclização e aromatização que conduzem a formação de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, ou seja, em maior grau entre C₆-C₁₂ como é demonstrado na figura acima.

Daí fica fácil entender porque recentemente tem-se estudado novas estratégias de síntese de modo a obterem-se cristais de zeólitas em escala nanométrica e com uma porosidade secundária (porosidade hierárquica) (MINTOVA et al., 2006).

Estes tipos de materiais possuem propriedades texturais melhoradas em relação as zeólitas comumente utilizadas, e tais fatores afetam de modo positivo o desempenho deste catalisador em reações envolvendo moléculas volumosas.

2.2.1 Demanda de plásticos e geração de resíduos

Durante a última década com o aumento da população mundial, o consumo de componentes plásticos sofreu um aumento vertiginoso em nossa sociedade. Isto está associado à necessidade de se adotar melhores condições de vida, já que o plástico devido a sua versatilidade, conveniência e baixo preço, se tornou um componente essencial para vida cotidiana vem sendo usado em uma variedade de aplicações para embalagens e outros fins (SINGH e SHARMA, 2008).

A necessidade e crescimento de vários setores, fez com que a demanda por esses materiais venha crescendo cada vez mais com o passar dos anos. Segundo Angyal et al. (2007), “mais de 150 milhões de toneladas de plásticos foram produzidos no mundo”. Contudo, dados mais recentes publicados em 2008 pela *Plastic Europe Market Research Group (PEMRG)*, nos aponta que essa produção chega a 260 milhões de toneladas.

Com isso, temos uma grande quantidade de resíduo gerada que necessita de uma gestão adequada de modo a evitar maiores impactos ao meio ambiente, e também para uma correta valorização deste lixo. Portanto, uma política adequada para gestão desses resíduos tornou-se um desafio atual.

Segundo Aguado (2007), a maior demanda é por poliolefinas, particularmente o polietileno de baixa e alta densidade, que representam 34% de todos os plásticos consumidos.

A partir desses dados, percebe-se que a geração de resíduo plástico sem reciclagem ou valorização energética, constitui uma perda de material e energia que impõe custos econômicos e sociais, se tornando uma questão a ser trabalhada (ZSIGRAIOVA et al., 2009).

Em 2008 as instituições da União Européia chegaram a um consenso na *Waste Framework Directive (WFD)*, sobre a gestão dos resíduos plásticos. A *WFD* estabelece um quadro ou hierarquia para a condução dos resíduos plásticos de modo a minimizar o impacto ambiental de acordo com a seguinte ordem: redução de resíduos, reutilização, reciclagem, recuperação energética, e disposição em aterros (*The Compelling Facts About Plastics 2007, pág. 11*). Mas segundo Aguado e colaboradores (2008a), a minimização de resíduos e reutilização são opções com pouca aplicabilidade, devido a qualidade do material recuperado ser bem inferior ao material de origem. Já a reciclagem e a recuperação energética, são alternativas a serem consideradas. A recuperação energética através da incineração, a priori, parece ser uma alternativa adequada, já que o resíduo plástico possui um alto conteúdo energético em sua composição (semelhante ao petróleo, cerca de 2 vezes maior em relação ao carvão). Contudo, essa rota tem sido questionada por produzir componentes muito tóxicos (por exemplo; as dioxinas e furanos), e a purificação desses gases será de alto custo. A destinação destes resíduos pós-consumo em aterros, dentre as alternativas apresentadas, é a menos desejada (AGUADO et al., 2008a).

A partir dessa conjuntura de fatores, a degradação catalítica surgiu como uma solução promissora para esse problema. Pois ela não apresenta problemas como que enfrentaríamos com a incineração. Dentre as vantagens que poderíamos apresentar diante do processo térmico seriam: (i) a degradação catalítica ocorre em menor temperatura, o que acarretaria menor consumo de energia; (ii) a seletividade de forma inerente a determinados tipos de catalisadores permitiria a formação de produtos de maior valor agregado, como por exemplo alguns derivados do petróleo, e assim evitaríamos a produção de componentes tóxicos ao meio ambiente.

Outra grande vantagem apresentada por essa alternativa seria produção de produtos químicos derivados do petróleo, principalmente combustíveis líquidos, a partir de uma fonte alternativa, abundante e barata. Logo, a produção de combustíveis (e demais insumos petroquímicos) a partir de fontes alternativas ao petróleo mostra-se bastante atrativa comercialmente, já que aquisição do petróleo apresenta algumas dificuldades e seu fornecimento acha-se condicionado a diversos fatores políticos e sócio-econômicos (LIU et al., 2007), e suas reservas mundiais limitadas (não-renováveis).

2.3 MATERIAIS POROSOS

Sayari (1996) mostrou que a obtenção de materiais com estrutura porosa definida é de grande importância. A utilização de zeólitas e peneiras moleculares, além de outros materiais são determinadas pela forma, conectividade e distribuição do tamanho de seus poros. Estes materiais incluem argilas pilarizadas, carvão ativado, polímeros porosos e outros sólidos orgânicos, tubos ocos de polipeptídeos, entre outros.

Os sólidos porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, *clusters*, materiais com propriedades ópticas não-lineares, entre outros.

De acordo com a definição da IUPAC (CIESLA e SCHÜTH, 1999), os materiais porosos são divididos em três classes: Microporosos (< 2 nm), Mesoporosos (2 - 50 nm) e Macroporosos (> 50 nm).

Na classe dos microporos, já bem conhecida, estão as zeólitas, que apresentam excelentes propriedades catalíticas em virtude da rede cristalina de aluminossilicato. Porém, suas aplicações são limitadas pela abertura do poro ser relativamente pequena (0,3-0,72 nm). Portanto, o alargamento do poro foi um dos primeiros aspectos principais na química das zeólitas.

Em 1982, Wilson e colaboradores, descobriram uma nova classe de materiais cristalinos, os aluminofosfatos microporosos (AlPO), com diâmetro de poro de 0,8 nm. Mais tarde, em 1988, Davis e colaboradores, relataram a síntese do VPI-5, uma peneira molecular tipo AlPO com 1,3 nm de diâmetro de poro. Desde então, diversos materiais microporosos com esta faixa de abertura de poro têm sido sintetizados, dentre eles estão: a cloverita, JDF-20 e a UTD-1. Entretanto, estes materiais possuem estabilidade térmica limitada e atividade catalítica desprezível em virtude da sua estrutura ser eletricamente neutra. De fato, apenas no início dos anos 90, pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* descobriram a preparação de aluminossilicatos mesoporosos com a distribuição do tamanho dos poros uniforme.

Na **Figura 6** são mostrados vários tipos de estruturas micro e mesoporosas em função do tamanho do poro.

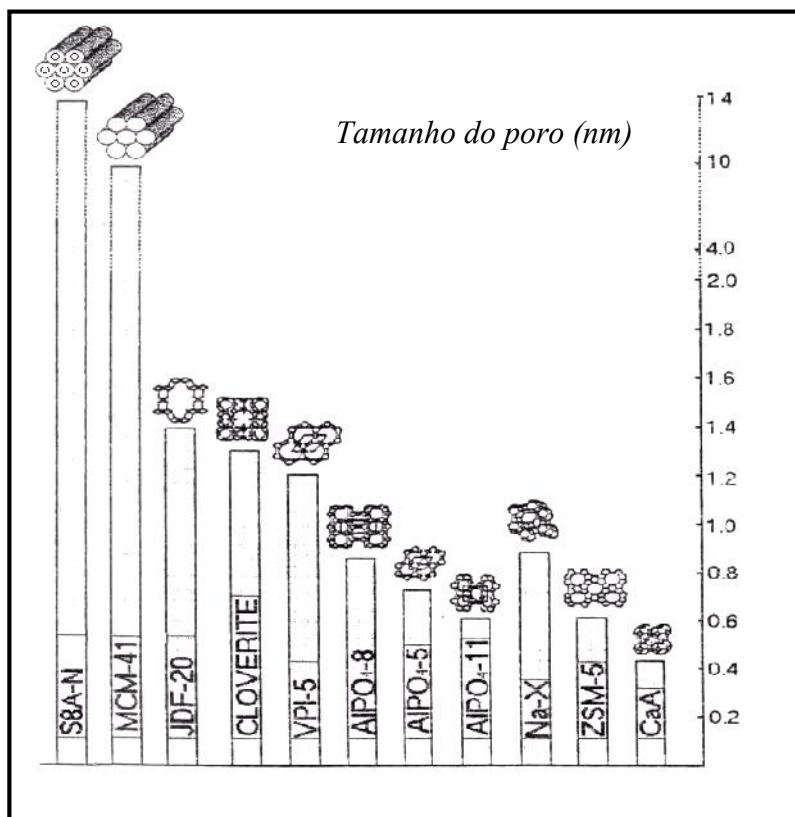


Figura 26 : Distribuição estrutural relativa de peneiras moleculares em função do tamanho do poro. Adaptado de: A. Sayari. *Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potential Applications*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 102, 3 (1996).

2.4 PENEIRAS MOLECULARES

McBain (1932) introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas. Esta propriedade também definida como seletividade de forma, foi então tida como a base da arquitetura de novos tipos de matérias zeolíticas.

Na década de 60, BRECK (1964) sintetizou a zeólita do tipo Y (NaY) e revolucionou a indústria de refino de petróleo, utilizando até os dias de hoje este material como suporte para catalisadores de craqueamento catalítico (FCC). Na década seguinte, Argauer e Landolt (1972) sintetizaram a zeólita do tipo ZSM-5, utilizada em vários processos da indústria

petroquímica como isomerização de xilenos, alquilação etc. Schlenker e colaboradores (1978) sintetizaram a ZSM-48.

Mas foi na década de 80 e 90, que várias companhias multinacionais e grupos de pesquisas começaram a direcionar seus esforços no sentido de sintetizar materiais com poros maiores, visando atender as exigências ambientais nos processos de purificação de petróleo, cujos compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio apresentavam diâmetros cinéticos elevados.

Nos anos 80, Wilson e colaboradores (1982) descobriram os aluminosfosfatos (ALPO's), enquanto que Lok e colaboradores (1984) sintetizaram os silicoaluminofosfatos (SAPO's), com diâmetros de poros de 0,8 nm. Mais tarde, em 1988, Davis e colaboradores (1988), relataram a síntese do VPI-5, uma peneira molecular tipo AIPO com 1,3 nm de diâmetro de poro. Desde então, diversos materiais microporosos com esta faixa de abertura de poro têm sido sintetizados, dentre eles estão: o ALPO-8 com diâmetro de poros (dp) de 0,9 nm (DESSAU, 1990), a cloverita com 1,3 nm de dp (ESTERMANN et al., 1991) e JDF-20 com dp de 1,5 nm (JONES, 1993).

No início dos anos 90, pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* descobriram a preparação de silicatos e aluminosilicatos mesoporosos do tipo MCM-41 (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992), com a distribuição do tamanho dos poros uniforme. A novidade deste trabalho foi à utilização de moléculas surfactantes como direcionadoras de estrutura, em vez de espécies catiônicas (VARTULI et al., 1994).

De acordo com os pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* existem três tipos de fases estruturais pertencentes à família M41S:

- Fase hexagonal (MCM-41) – **(Figura 7 (A))**
- Fase cúbica (MCM-48) - **(Figura 7 (B))**
- Fase lamelar não estável (MCM-50) - **(Figura 7 (C))**



Figura 27: Representação das estruturas, (A) hexagonal, (B) cúbica e (C) lamelar. Fonte: Adaptado de: SAYARI, (1996).

2.4.1 Síntese do Material mesoporoso tipo SBA-15

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 foram sintetizados por Zhao e colaboradores (1998), utilizando o copolímero tribloco Pluronic P123 da BASF (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), $PEO_nPPO_mPEO_n$) (ver Figura 8), em meio ácido. A estrutura tridimensional da SBA-15 com a ilustração dos microporos interligando os mesoporos está apresentada na **Figura 9** (SONWANE e LUDOVICE, 2005).

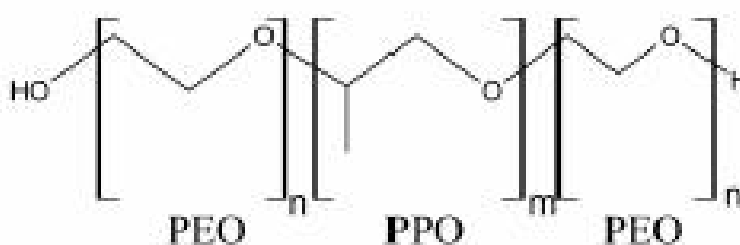


Figura 28: Estrutura do P123

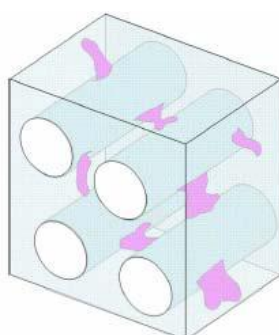


Figura 29: Estrutura tridimensional dos micro e mesoporos da SBA-15.

Algumas vantagens no uso de direcionadores não-iônicos na síntese de SBA-15 ao invés dos direcionadores iônico são: espessuras de parede inorgânicas maiores, aumentando a estabilidade hidrotérmica dos óxidos mesoporosos; formação mais fácil dos nanoporos, variando o tipo e a concentração do direcionador (TANEV et al., 1995; BOISSIÈRE et al., 2000).

Na **Figura 10** são esquematizados os dois principais processos que podem ser reconhecidos na formação das mesofases na síntese de SBA-15 (SOLER-ILLIA et al., 2003):

a. No caso do uso de copolímero tribloco como direcionador, acontece a criação de uma ordenação do direcionador no solvente, devido às propriedades próprias do copolímero. Este processo resulta em uma separação de mesofases que divide o espaço em dois domínios: hidrofílico e hidrofóbico.

b. As espécies de sílica e de direcionador organizam-se formando então uma matriz sílica-copolímero e um gel produto de mistura é formado. Reações de condensação controladas pelo solvente darão origem a uma rede inorgânica estendida, que após o envelhecimento (reação hidrotérmica) e a eliminação do direcionador por lavagem e calcinação forma a estrutura mesoporosa.

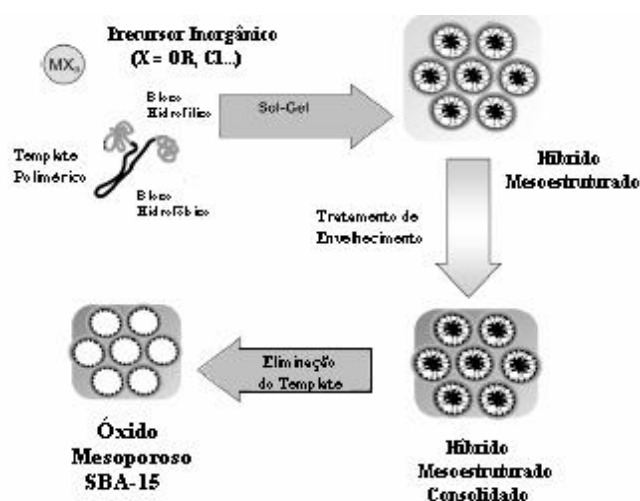


Figura 30: Esquema de formação da SBA-15.

Em uma síntese típica de materiais do tipo SBA-15 (YAMADA et al., 2002), primeiro solubiliza-se o direcionador em água e ácido sob agitação e aquecimento brando,

originando as interações copolímero/solvente, posteriormente adiciona-se o precursor inorgânico (em geral, tetraetilortosilicato – TEOS), que inicialmente forma-se interações sílica/solvente para depois originar as interações sílica/copolímero. O gel obtido pode ser então submetido a um processo de envelhecimento por 24 h sob agitação, formando uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e então, o gel pode ser colocado em um vaso de teflon, fechado em uma autoclave de aço e colocado na estufa a temperaturas de 100 – 150°C por períodos de 1-3 dias, para que aumente a espessura da parede de sílica. Após a cristalização os sólidos obtidos são filtrados, lavados com água destilada e/ou deionizada, secos a temperatura ambiente ou na estufa (YIU et al., 2001; FÓRNES et al., 2003). A remoção das micelas tensoativas dos poros do material obtido pode ser realizada em parte por lavagem com solução ácida (ARAUJO e JARONIEC, 2000; ARAÚJO et al., 2001) e/ou eliminadas por completo por uma etapa de calcinação (TUEL et al., 2003; YANG et al., 2005; KATIYAR et al., 2006). Outros autores também apresentam métodos alternativos como extração supercrítica de fluido (KAWI e LAI, 1988), extração líquida (KIM e RYOO, 1999) e tratamento com oxigênio de plasma (SCHUTH, 1995).

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS

A caracterização dos materiais mesoporosos pode ser por diversas técnicas. Dentre essas técnicas destacam-se: difração de raios-X (DRX); microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de adsorção, espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e termogravimetria (TG/DTG).

2.5.1 Análise termogravimétrica

Através deste método de análise é possível realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como: estabilidade térmica, percentual de água fisissorvida e quimissorvida, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear; inflamabilidade, reações metal-gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de

produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros, etc. (RIVES, 2000).

Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH e DOLLIMORE, 1975). O equipamento utilizado para este experimento é denominado de termobalança. Os resultados obtidos são apresentados na formas das curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético integral no qual múltiplas razões de aquecimento são usadas para se avaliar por TG, reações de decomposição simples e complexas. A taxa de reação nesses casos depende da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). A análise é baseada no princípio da isoconversão, onde para uma conversão constante, a taxa de reação é unicamente função da temperatura (VYAZOVKIN; LESNIKOVICH, 1988; VYAZOVKIN; WRIGHT, 1999). Num experimento típico é necessário se obter no mínimo três razões de aquecimento diferentes (β) e suas respectivas curvas de conversão são avaliadas das curvas TG.

Sabe-se que altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das moléculas do direcionador, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica dos materiais mesoporosos. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade.

2.5.2 Difração de raios X

A difração de raios X permite determinar as propriedades cristalográficas dos materiais. Há vários métodos analíticos baseados no emprego de raios X (WILLARD et al., 1974; SKOOG e LEARY, 1998; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Dentre eles, podemos

ênfatizar o método do pó, que é utilizado para determinação de estruturas mesoporosas, desde que os materiais em estudo sejam sólidos e suficientemente cristalinos para difratar os raios X e estejam presentes em quantidades maiores que 5%.

A caracterização de materiais sólidos por difração de raios X é realizada através de radiações eletromagnéticas de comprimento de onda variável na faixa de 0,1 a 25Å. Quando um feixe de raios X incide em um sólido ocorre a difração da radiação apenas em certas direções do cristal em relação à direção do feixe incidente, devido à estrutura tridimensional apresentada pelos cristais. Para um comprimento de onda específico, λ , é observado um ângulo θ com a superfície do cristal, atuando como centro de espalhamento em todas as direções, tornando-se possível a identificação das fases cristalinas contidas no sólido em análise (CUNHA, 1995).

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

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

As informações obtidas do difratograma são:

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

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

Os raios X são pequenas radiações eletromagnéticas produzidas pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. Os comprimentos de onda dos raios X variam de 0,1 a 100 Å (SKOOG; LEARY, 1998).

A difração é essencialmente um fenômeno de dispersão, no qual um grande número de átomos interage entre si. Uma vez que os átomos estão periodicamente arranjados, os raios são dispersos pelos elétrons sem mudanças no comprimento de onda, ou seja, espalham-se através de relações de fase definidas. Estas relações de fase são tais que proporcionam uma interferência destrutiva em muitas direções da dispersão, mas em poucas direções ocorre uma interferência construtiva e os feixes de difração são formados (CULLITY, 1956).

2.5.2.1 Lei de BRAGG

O fenômeno da difração ocorre devido às relações de fase entre duas ou mais ondas. Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal a um ângulo θ , uma porção é espalhada pela camada de átomos na superfície. A porção não espalhada se difunde, penetrando na segunda camada de átomos, na qual novamente a fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada (**Figura 11**). Os fatores necessários para que ocorra o fenômeno da difração de raios X são:

- O espaçamento entre as camadas de átomos tem que estar aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação;
- Os centros de espalhamento têm que estar espacialmente distribuídos em um caminho altamente regular.

Em 1912, W. L. Bragg explicou a difração de raios X em cristais, como mostrado na **Figura 11**. Quando um feixe estreito de radiação atinge a superfície de um cristal a um ângulo incidente θ , ocorre o espalhamento como uma consequência da interação da radiação com os átomos localizados no ponto O, P, e R (SKOOG e LEARY, 1998).

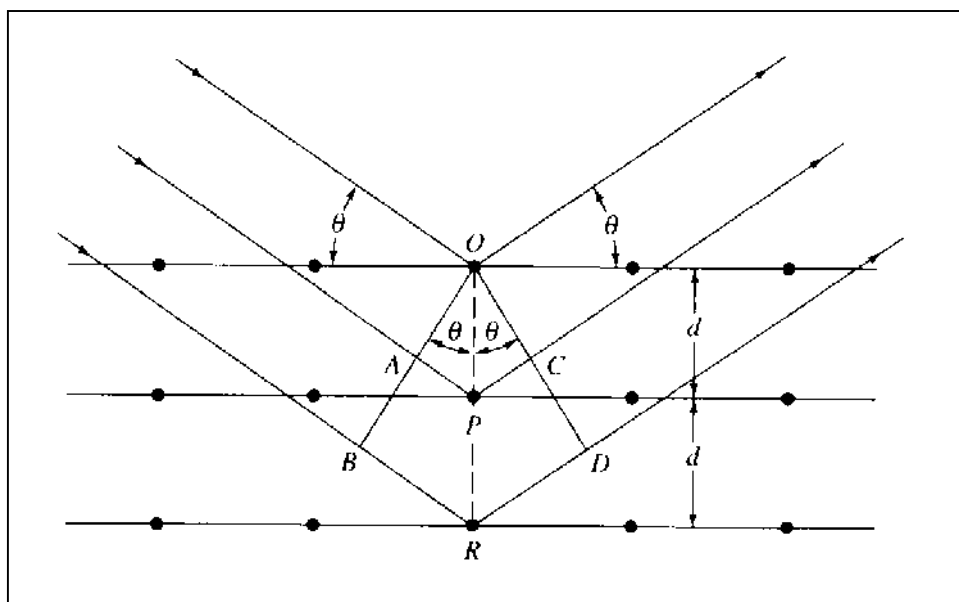


Figura 31: Difração de raios X em um cristal. Fonte: SKOOG; LEARY, (1998).

Se à distância:

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.1)$$

Em que n é uma integral, o espalhamento da radiação ocorre na fase OCD, e o cristal irá aparecer refletido na radiação X, da seguinte forma:

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (2.2)$$

Em que d é a distância interplanar do cristal.

Portanto, comparando as equações (2.1) e (2.2), temos:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (2.3)$$

A equação (2.3) é conhecida como equação de Bragg (SKOOG; LEARY, 1998).

2.5.2.2 Difração de raios X pelo método do pó

A difração de raios X pelo método do pó fornece informações sobre as substâncias presentes em um material sólido. O método consiste, basicamente, em uniformizar a amostra de modo a obter um pó fino e homogêneo, desta forma quando um feixe de raios X atravessar a amostra, um número significativo de partículas pode ser orientado em todas as possíveis direções obedecendo assim à condição de Bragg para reflexão, apresentada pela equação (2.3), de cada distância interplanar (SKOOG e LEARY, 1998).

Quanto à escolha do tipo de radiação, são necessárias duas considerações muito importantes (CULLITY, 1956):

- O comprimento de onda característico utilizado não deverá ser menor do que a absorção K, pois poderá dificultar a identificação dos elementos no material;
- A lei de Bragg mostra que um menor comprimento de onda proporciona um menor ângulo de Bragg para um determinado espaçamento de plano, ou seja, a diminuição do comprimento de onda provoca mudanças nas linhas de difração para menores ângulos e maiores números de linhas no filme, enquanto o aumento do comprimento de onda provoca um efeito contrário.

As radiações características geralmente empregadas na difração de raios X são apresentadas na **Tabela 3**. Em cada caso, o filtro apropriado é utilizado para suprimir o componente $K\beta$ da radiação.

Tabela 3: Tipos de radiações utilizadas na difração de raios X.

Mo K α	0,711 Å
Cu K α	1,5418 Å
Co K α	1,790 Å
Fe K α	1,937 Å
Cr K α	2,291 Å

Fonte: Cullity (1956).

Muitas vezes, ao compararmos os difratogramas dos materiais obtidos com os padrões da literatura, observamos a existência dos picos, entretanto as suas intensidades relativas não correspondem da mesma forma. As possíveis causas para estas variações têm sido identificadas como resultados dos seguintes fatores (SZOSTAK, 1989):

- Remoção do surfactante dos poros;
- Mudança do cátion de compensação (Troca iônica);
- Orientação preferencial de cristais grandes no porta amostra do difratômetro de raios X;
- Incorporação de outros íons na estrutura.

2.5.2.3 Parâmetros da cela unitária por difração de raios X

A avaliação dos parâmetros da cela unitária nos fornece informações quando um dado elemento é incorporado na rede cristalina de uma peneira molecular. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro da rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios X, sendo calculado pela equação 2.4 (MELO, 2000; BECK et al., 1992):

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

Para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3 a_0^2} \quad (2.5)$$

$$a_0 = \frac{2 d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (2.6)$$

Em que:

$d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (100);

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa.

À distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação 2.7:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2 d_{(100)} \sin \theta \quad (2.7)$$

Em que:

$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418$ (CULLITY, 1956).

A **Figura 12** mostra de forma esquemática os principais parâmetros cristalográficos do material mesoporoso.

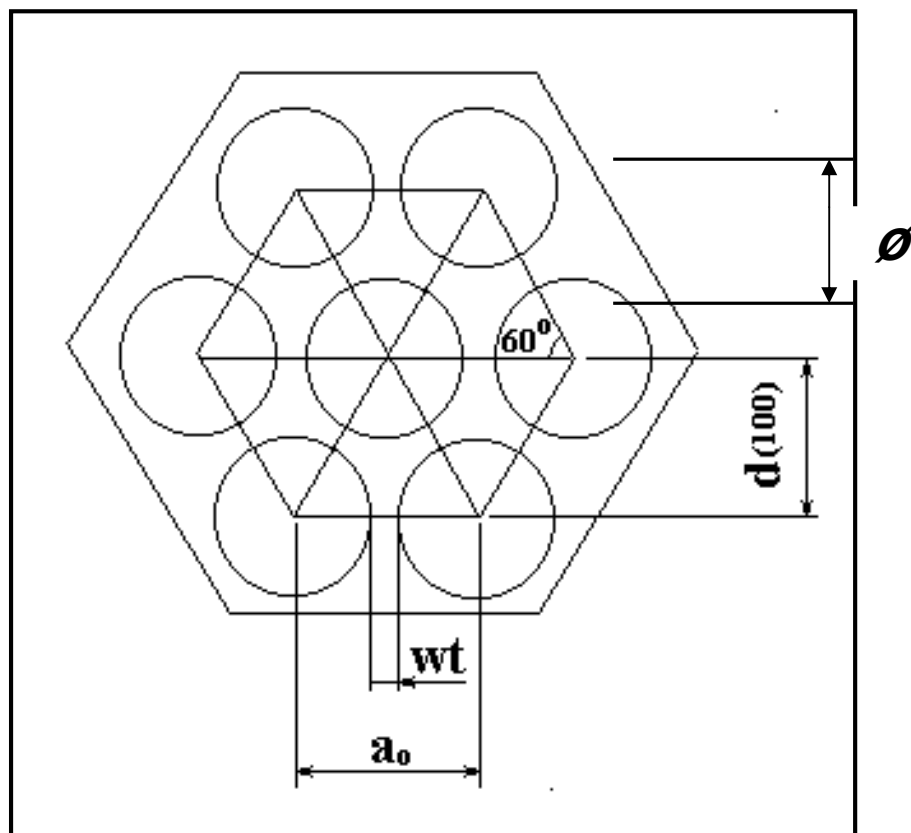


Figura 32: Parâmetros cristalográficos do material do tipo (a_0 =parâmetro mesoporoso; $d_{(100)}$ =distância interplanar do plano (100); \emptyset =diâmetro do poro e W =espessura da parede de silicato).

A **Figura 13** representa um difratograma da SBA-15 e AlSBA-15 com Si/Al de 10, 20, 30 e 40, retirada da literatura (DHAR et al., 2005; KUMARAN et al., 2006).

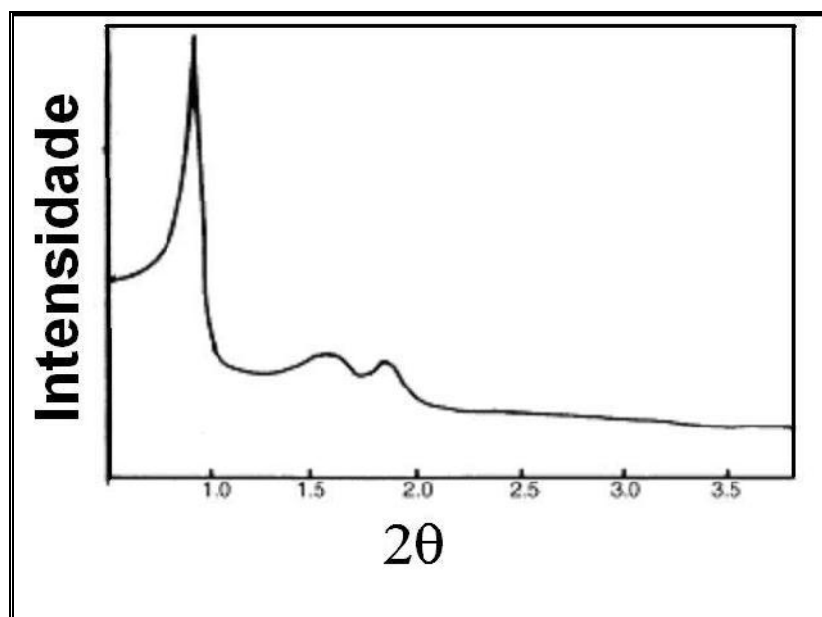


Figura 33: Difratograma de raios-X da SBA-15. Fonte: Dhar et al., 2005.

2.5.3 Adsorção de nitrogênio

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção (CIOLA, 1981). O fenômeno de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física.

A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie química retida pelo adsorvente) sobre a superfície adsorvente (sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção). A adsorção física constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. As energias liberadas nestas adsorções são relativamente baixas. As propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros se baseia no fenômeno da adsorção. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (EVERETT, 1988; ROUQUEROL; RODRIGUEZ-REINOSO et al., 1994). A **Figura 14** apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

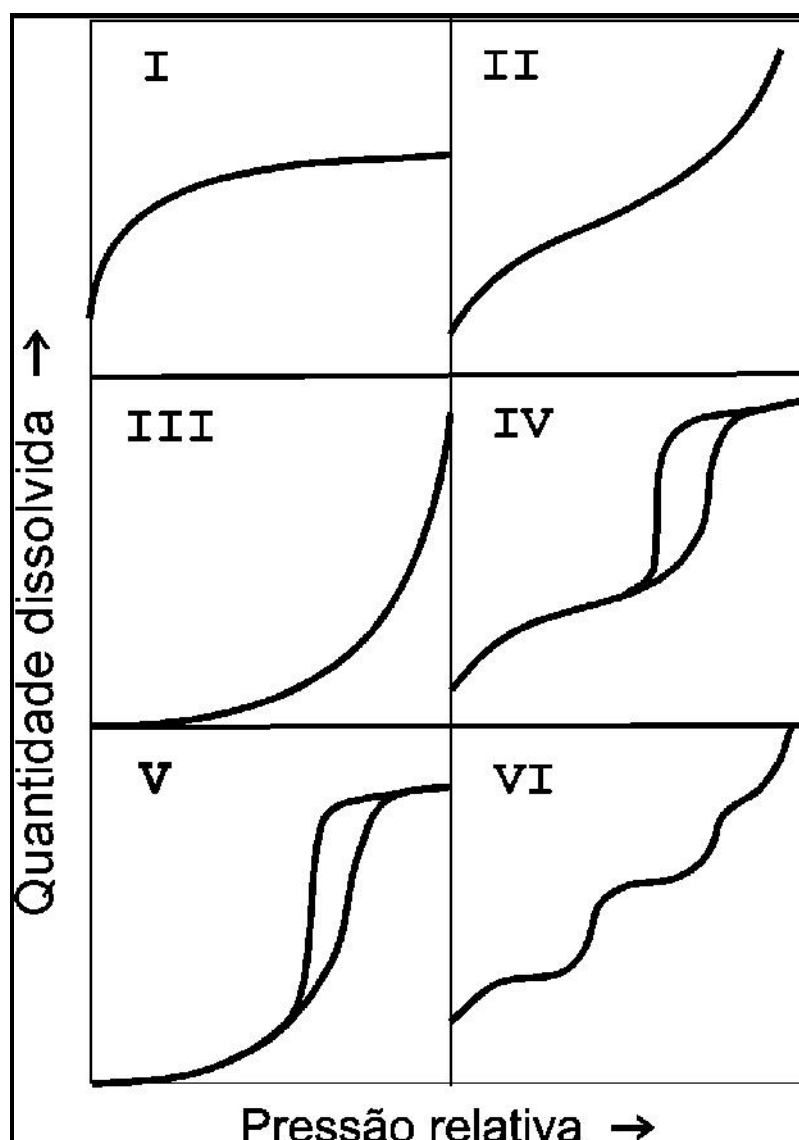


Figura 34: Classificação das isothermas de adsorção segundo a IUPAC.

As isothermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, segundo a classificação da IUPAC, podem ser descritas como:

- Tipo I: Isotherma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Podem ser obtidas por adsorção química. Quando a adsorção física produz isothermas do tipo I, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

- Tipo II: nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.
- Tipo III: são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- Tipo IV: ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- Tipo V: ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV.
- Tipo VI: ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato. Se a adsorção é energeticamente uniforme, o processo ocorre com uma pressão bem definida. Porém se a superfície contém poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma com degraus pode ser esperada. Cada degrau na isoterma corresponde a um grupo específico de sítios.

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 apresentam as Isotermas do tipo IV ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas tem uma alta probabilidade de recondensar que uma evaporando de uma superfície plana (BOND, 1987). Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com p/p_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (**Figura 15**). As histereses do tipo I e

II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

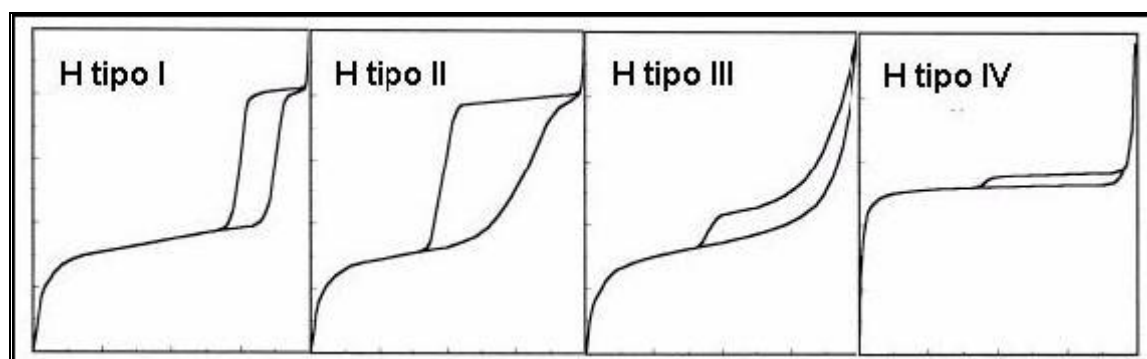


Figura 35: Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER et al., 1938). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária a recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem também se adsorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição de nitrogênio. Nesse caso quando se pretende obter áreas superficiais menores que $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O método BET assume que:

- O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada;
- As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;

O calor de adsorção da primeira camada é igual ao calor de condensação.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1953). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamento de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção sob a norma ASTM D 4481/87.

Outros métodos que podem ser utilizados para estimar as propriedades superficiais de materiais micro, meso e macroporosos são encontrados na literatura, como por exemplo, t, α -plot para área superficial externa e volume total de poros para sólidos microporosos (DE BOER e LIPPENS, 1965; SING, 1970), MP para volume e distribuição de diâmetro de microporos (MIKHAIL et al., 1968), DFT para volume e distribuição de diâmetro microporoso (SEATON et al., 1989), KJS para distribuição de diâmetro de mesoporos (KRUK et al., 1997a, 1997b).

2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia que caracterizam um determinado material pode ser estudada através das técnicas de microscopia, tais como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Campo Iônico (MCI). De uma forma geral podemos destacar cada uma dessas técnicas microscópicas como tendo as seguintes utilidades:

- Microscopia óptica: permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;
- Microscopia eletrônica de varredura: apresenta excelente profundidade de foco, permitindo analisar superfícies irregulares, dando idéia de morfologia e diâmetro médio de partículas;
- Microscopia eletrônica de transmissão: permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento, metais dispersos em suportes e poros de peneiras moleculares mesoporosas;
- Microscopia de campo iônico: por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como defeitos puntiformes, forma de contornos e de interfaces.

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elétrons são acelerados na coluna do microscópio através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Estas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas de varredura fazem com que o feixe varra a superfície da amostra na forma de uma varredora quadrada similar a uma tela de televisão. A

corrente que passa pela bobina de varredura de maneira sincronizada pelas correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos de modo a produzir uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons comparado com o tempo de varredura não são desprezíveis de modo que há uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor que o microscópio ótico (MO) e pouco mais de uma ordem de grandeza inferior que a de um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto que para o MO a profundidade do foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de réplicas, pode-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor que tipicamente é à base de ouro.

2.5.5 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho está diretamente ligada às formas vibracionais dos átomos numa molécula ou espécie química. A absorção de energia surge por interação com a radiação infravermelha, através de multiplicidades de vibrações das ligações ocorrendo simultaneamente na molécula. Estas vibrações são características dos diversos grupos funcionais.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho fornece informações sobre as propriedades estruturais de diversos materiais. Além disso, relata os movimentos de deformação, torção, rotação e vibração das ligações numa molécula. Estas vibrações, que ocorrem simultaneamente, dão origem a um espectro de absorção característico dos grupos funcionais que formam a molécula (WILLARD et al., 1974; SKOOG e LEARY, 1998).

A região infravermelha do espectro abrange radiação com números de onda variando de 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm . Do ponto de vista de aplicação e instrumentação, o espectro de infravermelho é convenientemente dividido em radiação infravermelha próxima, média e distante. A **Tabela 4** mostra a divisão entre as faixas de radiação.

Os espectros de absorção, emissão e reflexão do infravermelho para espécies moleculares, podem ser racionalizados assumindo que qualquer surgimento de mudanças de energias são provocadas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro.

Tabela 4: Regiões do espectro infravermelho

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Freqüência (Hz)
Próximo	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$
Mais utilizado	2,5 – 15	4000 – 670	$1,2 \times 10^{14}$ – $2,0 \times 10^{13}$

FONTE: SKOOG E LEARY, (1998).

Existem dois modos fundamentais de vibração das moléculas: estiramento, em que a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas os átomos ficam no mesmo eixo de ligação, e deformação, em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação. As vibrações de estiramento e deformação de uma ligação apenas ocorrem em freqüências quantizadas.

Quando incide na molécula luz infravermelha de mesma freqüência, há absorção de energia e aumento da amplitude daquela vibração. Quando a molécula volta do estado excitado ao estado normal de partida, a energia absorvida é libertada em forma de calor (SKOOG e LEARY, 1998).

A partir da década de setenta houve um grande aumento no estudo estrutural das peneiras moleculares utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Isto se deve às informações fornecidas tanto na pequena faixa das ligações químicas quanto na longa faixa do acoplamento das ligações na estrutura dos sólidos, servindo deste modo como uma técnica estrutural muito rápida e prática.

Quanto ao mecanismo de medida, o espectro pode ser determinado para amostras sólidas, líquidas, ou em solução. Existem diversas técnicas para a determinação de espectros de absorção na região do infravermelho médio de sólidos de granulometria fina aplicadas para

peneiras moleculares, das quais destaca-se a técnica da pastilha de KBr. Normalmente neste método utiliza-se cerca de 1 mg da substância com 100-200 mg de KBr, sendo misturados e prensados sob alta pressão para a obtenção de uma pastilha transparente (SKOOG e LEARY, 1998).

A relação entre a estrutura e o espectro infravermelho de peneiras moleculares tem sido bastante investigada, fornecendo informações que podem solucionar uma variedade de problemas estruturais. Estas informações estão relacionadas, principalmente, quanto ao tipo de estrutura, ao tipo de cátion incorporado e sua localização, às mudanças decorrentes do tratamento térmico e à natureza dos grupos estruturais superficiais (grupos OH).

A espectroscopia de absorção do infravermelho tem sido largamente empregada como uma técnica complementar muito útil nas pesquisas estruturais dos materiais porosos. Zholobenko et al. (1997), utilizaram a técnica do infravermelho com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR FTIR) para investigar a síntese do MCM-41. Em outros trabalhos, pesquisadores do grupo *Mobil Oil Corporation* utilizaram a técnica ATR FTIR em tempo real para investigar a síntese dos silicatos mesoporosos, demonstrando o potencial desta técnica no monitoramento de formação dos materiais M41S (ZHOLOBENKO et al., 1997).

2.6 TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG E DTG)

Medições das mudanças da *massa* da amostra em função da temperatura são realizadas utilizando uma termobalança ou analisador termogravimétrico. Termobalança é uma combinação de microbalança eletrônica, forno, programador de temperatura e computador de controle, Figura 16. Esse conjunto permite à amostra ser simultaneamente pesada e aquecida (ou resfriada) de forma controlada, e que os dados de massa, tempo e temperatura sejam capturados. A balança deve estar em um sistema fechado de forma que o ambiente e a pressão ao redor da amostra possam ser controlados (BROWN, 2001).

Na termogravimetria o parâmetro a ser medido é a massa, enquanto que na termogravimetria derivativa medem-se a variação da massa, ambos em função do tempo ou da temperatura.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada

pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas e químicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação programada de temperatura.

Os resultados das curvas de variação de massa versus temperatura possuem vários sinônimos, tais como: curva termólise, curva pirólise, termograma, curva de análise termogravimétrica; assim sugere-se curva(s) termogravimétrica(s). Essas curvas apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda a composição de resíduos, se houver.

Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele executar.

Como em qualquer técnica experimental, existem na termogravimetria alguns fatores que afetam a natureza, precisão e acurácia nos resultados experimentais. A TG tem um grande número de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra.

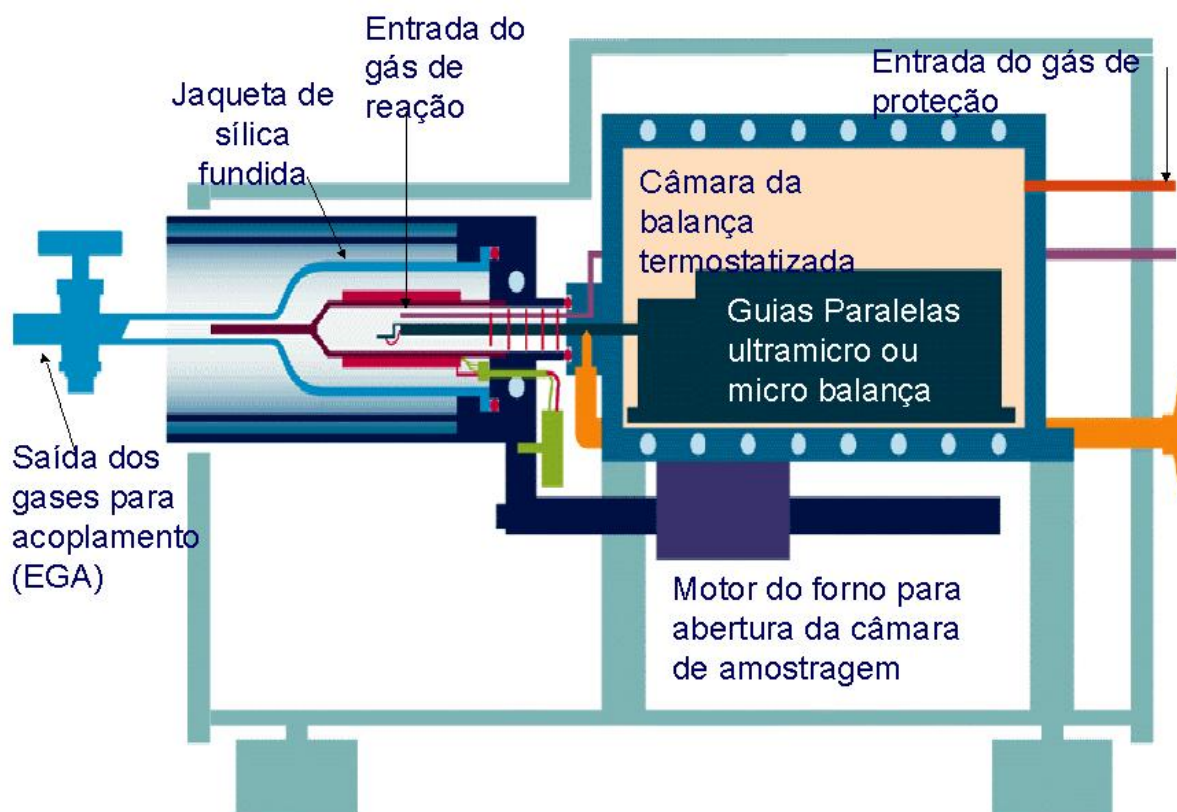


Figura 36: Desenho esquemático de uma termobalança.

Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: Os fatores relacionados com o equipamento e as características da amostra (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002):

Os fatores instrumentais:

- Atmosfera do forno;
- Composição do conteúdo da amostra;
- Geometria do forno e do amostrador;
- Razão de aquecimento;
- Sensibilidade do mecanismo da balança.

Características da amostra:

- Calor de reação;
- Condutividade térmica;
- Empacotamento da amostra;

- Natureza da amostra;
- Solubilidade de gás gerado na amostra;
- Tamanho da partícula.

2.7 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas (EM) é uma técnica analítica que mede individualmente massas moleculares de átomos e compostos, convertendo-as em íons carregados. A espectrometria de massas também pode deduzir a estrutura de uma molécula; fornecer uma informação quantitativa de um analito; permitir um estudo de reações dinâmicas e químicas dos íons para fornecer dados de propriedades físicas como energia de ionização, entalpia da reação, afinidades de prótons e íons; além de verificar cálculos de orbitais moleculares baseados em teorias.

Medições de espectrometria de massas são realizadas com íons, porque ao contrário das espécies neutras, é fácil manipular o movimento e a direção dos íons e detectá-los experimentalmente. Três passos básicos estão envolvidos em uma análise por espectrometria de massas (**Figura 17**).

1. Ionização: converte moléculas ou átomos do analito em espécies iônicas em fase gasosa. Esse passo requer a remoção ou adição de elétrons ou prótons. O excesso de energia transferida durante um evento de ionização deve quebrar a molécula em fragmentos característicos;
2. Analisador de massa: separa e analisa os íons das moléculas e seus fragmentos carregados de acordo com seu sinal m/z (massa/carga);
3. Detecção: a corrente iônica gerada devido aos íons separados por massa é medida, amplificada e mostrada em forma de um espectro de massas.

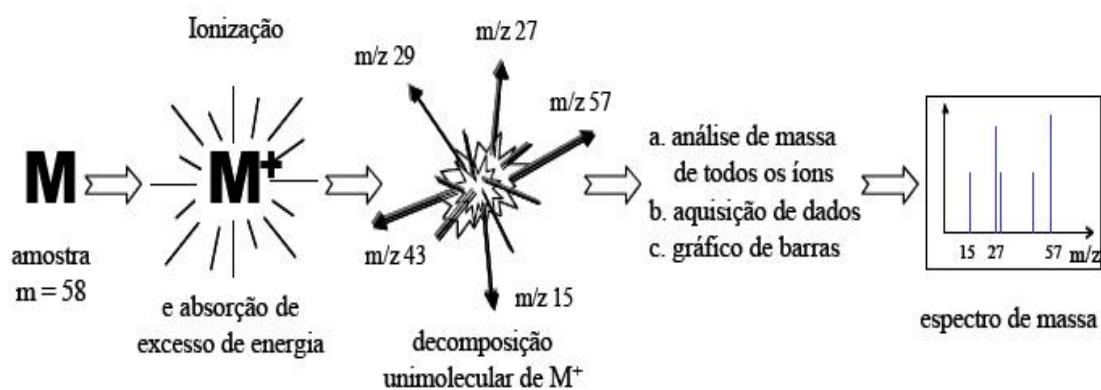


Figura 37: Processo esquemático de espectrometria de massas.

Os primeiros dois passos ocorrem sob alto vácuo, o que permite que os íons se movam livremente no espaço sem colidirem ou interagirem com outras espécies. Colisões podem gerar a fragmentação dos íons moleculares e produzir diferentes espécies através de reações íon-molécula. Esses processos reduzem a sensibilidade e aumentam a ambigüidade da análise, reduzindo a resolução.

Os componentes principais de espectrômetro de massas são descritos a seguir:

- Sistema de entrada: transfere a amostra para a fonte iônica. Um requisito essencial é manter a integridade das moléculas das amostras durante sua transferência da pressão atmosférica para o vácuo na fonte iônica;
- Fonte iônica: converte as moléculas neutras da amostra em íons na fase gasosa. Várias técnicas de ionização são utilizadas para esse propósito;
- Analisador de massas: separa e analisa as massas das espécies iônicas. Campos magnéticos e/ou elétricos são usados em analisadores de massa para controlar o movimento dos íons;
- Detector: mede e amplifica a corrente dos íons analisados;
- Sistema de dados: recebe, processa, armazena e mostra dados na forma que o olho humano pode facilmente reconhecer;
- Sistema de vácuo: mantém uma pressão muito baixa no espectrômetro. A região da fonte iônica é normalmente mantida em pressões de 1010 a 108 torr. A região do analisador requer uma pressão ainda menor, em torno de 108 torr. Muitos sistemas utilizam um sistema de bombeio diferencial para manter um vácuo ótimo;
- Sistema eletrônico: controla a operação das várias unidades (DASS, 2007).

2.7.1 Métodos de análise

Os métodos de análise utilizados na espectrometria de massas são o *Scan Analog Scan Bargraph* e o *Multiple Íon Detection (MID)*:

Scan Analog: A corrente iônica é medida continuamente como uma função do sinal massa-carga (isto é, a massa isoladamente de cada íon carregado). A intensidade e a massa dos íons do fragmento fornecem a informação da natureza do material sob investigação. Utilizado para descobrir do que é constituída a amostra, pois varre um intervalo de massas pré-determinado até o limite de detecção do equipamento, com mostra a **Figura 18**:

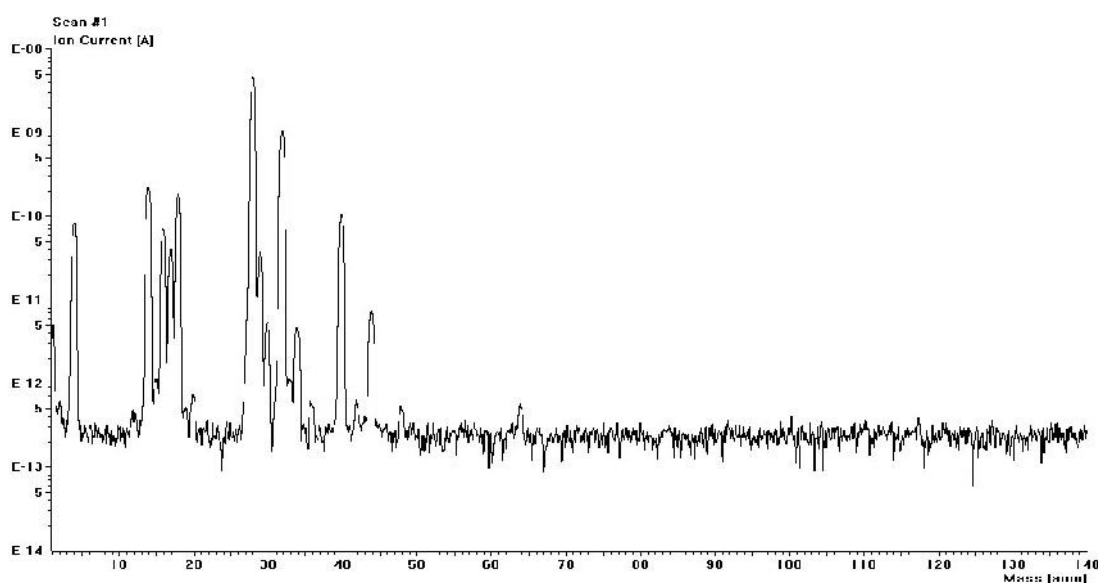


Figura 38: Exemplo de análise com o método *Scan Analog*

Scan Bargraph: São exibidas apenas as massas cujas intensidades dos sinais excedem um valor particular (isto é, que estão acima de um valor definido), **Figura 19**. O incremento em m/z não é então contínuo. O espectro pode ser convertido em curvas dependentes da intensidade e do tempo.

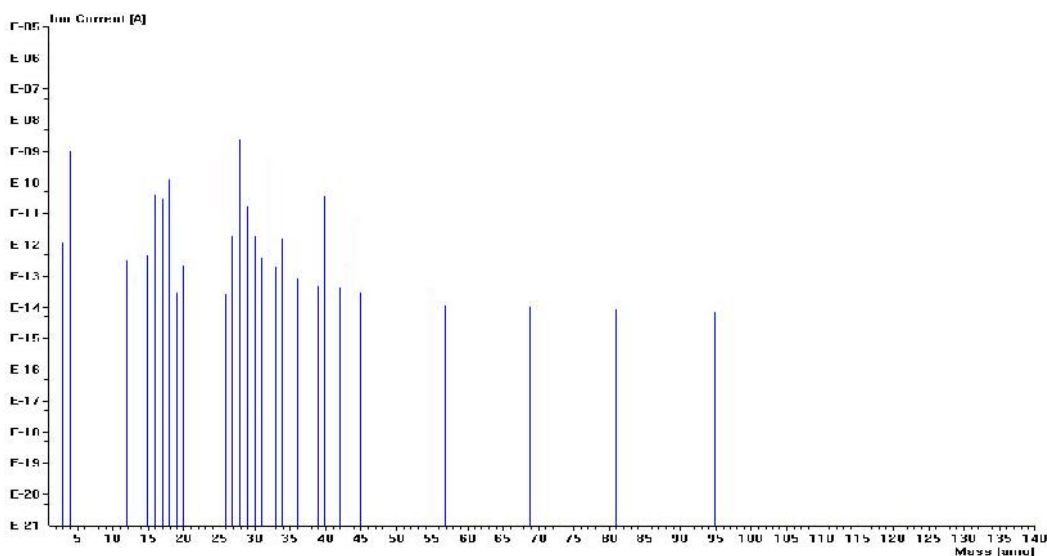


Figura 39: Exemplo de análise com o método *Scan Bargraph*

Multiple Ion Detection (MID): A detecção múltipla do íon (conhecida também como a monitoração selecionada do íon, SIM), permite monitorar continuamente a intensidade dos íons em valores definidos de m/z . Nesta técnica não é realizada a varredura completa do espectro de massas, somente um número selecionado de íons com valores particulares de m/z é analisado e o instrumento comuta rapidamente entre os íons selecionados até que as medidas sejam terminadas. A quantidade de tempo (o tempo de detecção assim chamado) que o analisador permanece em um valor dado de m/z é extremamente aumentada. Isto aumenta a fração dos íons que alcançam o detector, resultando em uma maior precisão, **Figura 20**.

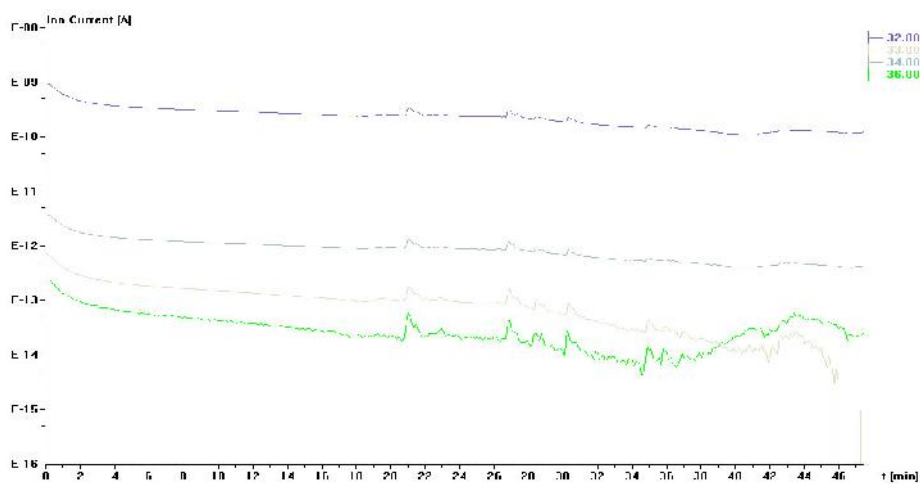


Figura 40: Exemplo de análise com o método *MID*

Assim, enquanto que o método *Scan* consegue detectar massas da ordem de subnanogramas (10^{-10} a 10^{-9} g) dos compostos, o método *MID* pode abaixar o limite de detecção à escala de picograma (10^{-12} a 10^{-11}). *MID* é aplicado frequentemente às misturas de compostos onde uma análise quantitativa ou qualitativa sensível é requerida.

Um espectro de massas consiste em um grande número de sinais de intensidade diferente que correspondem à abundância do íon molecular e dos diferentes íons do fragmento. É conseqüentemente característica particular da substância sob investigação. Alguns elementos importantes têm mais de um isótopo como abundância significativa (por exemplo, C, Si, Cl, Br). Estes picos dos isótopos são gravados também e rende frequentemente uma informação adicional valiosa. Infelizmente, no geral, o poder de resolução dos espectrômetros para técnicas combinadas não são suficientes para distinguir entre íons da mesma relação nominal de m/z (por exemplo, N^{2+} e CO^+ , ambos aparecem em m/z 28) (DARRIBÈRE, 2001).

2.8 ANÁLISE DE GÁS GERADO (*EGA – ENVOLVED GAS ANALYSIS*)

Como foi visto, a análise termogravimétrica é uma técnica quantitativa utilizada para medir a variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura sob uma atmosfera controlada. Porém, a termogravimetria não é uma técnica de identificação, ela não é capaz de identificar ou caracterizar a natureza de produtos gasosos gerados durante uma análise. A combinação da termogravimetria com a espectrometria de massas (*TG-MS*) ou com a espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (*TG-FTIR*) torna isso possível. As duas técnicas fornecem informações complementares que podem ser relacionadas diretamente com a perda de massa (DARRIBÈRE, 2001).

A análise de gás gerado (*EGA*) é o termo usado para descrever a análise de gases ou componentes voláteis que se desprendem de uma amostra durante a análise térmica. De acordo com o International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry – ICTAC (2004), *EGA* é definida como “uma técnica na qual a natureza e/ou a quantidade de gás ou vapor gerado de uma amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto que a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada”. Essa técnica envolve um forno e um analisador de gás ou detector. Normalmente, os gases desprendidos são analisados usando um *MS* ou *FTIR*.

2.8.1 Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas

A termobalança é acoplada ao espectrômetro de massas através de um capilar de sílica fundida revestido por uma linha de transferência aquecida. Como o espectrômetro opera com vácuo elevado, somente algo em torno de 1% do gás proveniente da termobalança é permitido passar para o espectrômetro de massas (se não o vácuo deixaria de existir). Esta quantia pequena é, porém perfeitamente adequada, pois a sensibilidade do espectrômetro é elevada. O gás restante da termobalança é emitido a um tubo de coleção. O capilar de transferência é geralmente mantido a aproximadamente 200°C para impedir a condensação de produtos gasosos. A diferença de pressão entre a TG (pressão geralmente atmosférica) e o espectrômetro (sob o vácuo elevado, pressão menor que 10^{-5} mbar) faz com que o efluente seja sugado (DARRIÈRE, 2001).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA SÍLICA MESOPOROSA DO TIPO SBA-15

O material mesoporoso do tipo SBA-15 foi sintetizado utilizando os seguintes reagentes:

- a) **Fonte de silício:** Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98% - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$);
- b) **Fonte de alumínio:** Pseudoboemita (AlOOH , Vista, 70 % de Al_2O_3 e 30 % de água);
- c) **Direcionador:** Pluronic P123 (Copolímero Tribloco, BASF Co., $\text{PM}_{\text{médio}} = 5750$ g/mol);
- d) **Meio Ácido:** Ácido Clorídrico (Merck, HCl , 37%);
- e) **Solvente:** Água destilada.

A síntese hidrotérmica foi realizada utilizando autoclaves em teflon de 250 mL envolvidos em uma autoclave de aço inoxidável fabricado pela Parr Instruments. A **Figura 21** apresenta o modelo de uma autoclave.

Composições molares dos géis de síntese:

SBA-15 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H_2O

Al-SBA-15 1,0 TEOS: 0,017 P123: 0,01 Al_2O_3 : 5,7 HCl: 193 H_2O

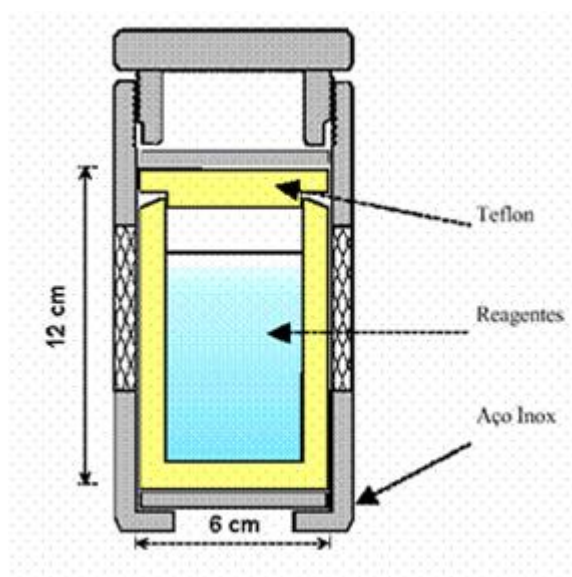


Figura 21: Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15.

3.1.1 Metodologia de síntese da SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada partindo do copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), ácido clorídrico 37%, água destilada e Tetraetilortosilicato (TEOS), e utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao e colaboradores (1998). Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O (YAMADA et al., 2002).

Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 0-1) para obter um gel homogêneo; depois foi transferido para a autoclave e acondicionado em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C (ZHAO et al., 1998; YANG et al., 1998; YAMADA et al., 2002). Para a preparação de 100 gramas de gel (1,0 g de SBA-15 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: TEOS: 5,3358 g; P123: 2,4535 g; HCl: 14,1138 g e água destilada: 79,7080 g.

3.1.2. Lavagem, secagem e calcinação

Terminadas as sínteses hidrotérmicas, os materiais obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com 50 mL de uma solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol. Segundo Araujo e Jaroniec (2000) este procedimento facilita a remoção do direcionador orgânico dos poros do material, diminuindo o tempo de calcinação. Após esse procedimento cada material foi colocado para secar a temperatura ambiente por 24 horas.

Para a total remoção do P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas foi utilizada a técnica de calcinação. Neste procedimento cada amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente até 500°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹ com uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Ao chegar a 500°C cada material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Após esse tempo o gás foi trocado para ar sintético (gás reativo), ficando a amostra por mais uma hora a 500°C com fluxo de 100 mL.min⁻¹.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

3.2.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com os objetivos de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos presentes nos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e AISBA-15 e aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123) contido nos poros das amostras na forma não calcinada e monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento dessas bandas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Antes das análises as amostras foram secas na estufa a 100°C por 2 horas, para diminuir a umidade, e em seguida diluídas em KBr numa concentração de

aproximadamente 2 % em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente com 5 toneladas e as pastilhas analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bomem MB102.

3.2.2 Difração de raios X

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma calcinada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa proposta por Zhao e colaboradores (1998). Nas amostras sintetizadas após o processo de calcinação, foram feitas novas análises de DRX para se verificar variações na estrutura hexagonal mesoporosa e para identificar as fases de interesse.

Os difratogramas de raios-X das amostras de SBA-15 e AISBA-15 foram obtidos numa varredura angular de 0,5 a 5° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 ° e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 0,5 °.min⁻¹ e passo de 0,01°. Para as amostras contendo óxidos de cobalto e molibdênio depositados, os DRX foram realizados numa faixa angular de 5 a 60°.

3.2.3 Análise termogravimétrica

A análise térmica através de TG foi empregada visando realizar estudos para determinação das melhores condições de calcinação para eliminação do P123 dos poros dos materiais mesoporosos SBA-15 e AISBA-15. As análises termogravimétricas dos materiais mesoporosos sintetizados foram obtidas em uma termobalança com forno horizontal modelo TA/SDTA 951 da Mettler. As curvas termogravimétricas das amostras não calcinadas foram obtidas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio a três razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹. Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de alumina e massa em torno de 10 mg.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos materiais mesoporosos SBA-15 e AISBA-15 foram realizadas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais mesoporosos sintetizados e foram obtidas em um equipamento Jeol modelo JSM-5610 LV. Antes das análises as amostras foram aderidas o porta - amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem. As análises foram realizadas com ampliações na faixa de 100 a 25.000 vezes.

3.2.5 Determinação da área superficial

A área superficial específica (determinada pelo método BET), o volume total de poros, a distribuição e o diâmetro médio dos poros, foram determinados por meio de adsorção de N₂ à temperatura do N₂ líquido (77 K). O levantamento das isotermas de adsorção das amostras de SBA-15 e AISBA-15 calcinadas foi realizado num equipamento ASAP2010 da Micromeritics. Para isso cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente tratada a 170 °C durante 12 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas numa faixa de p/po de 0,01 até 0,95. Os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (BRUNAUER et al., 1938), volume e distribuição de poros (BARRET et al., 1953).

3.3 RECICLAGEM QUÍMICA

3.3.1 Preparação das amostras

O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi obtido em forma de pó com granulometria de 50 mesh, da Balmman do Brasil SA. As amostras de polietileno com os respectivos catalisadores foram preparadas na concentração de 50% (m/m) e codificadas de acordo com o tipo de catalisador usado: polietileno com sba-15, polietileno com ALSBA-15 e polietileno puro (PEBD).

3.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)

A análise termogravimétrica se deu em uma termobalança TGA/SDTA 851 – Mettler Toledo (**Figura 22**) Amostras com massas de aproximadamente 10 mg foram colocadas num cadinho de alumina de 900 μ L. O gás de arraste escolhido para a pirólise foi o hélio a uma vazão controlada de 15 mL/min.

As amostras foram analisadas pelo método dinâmico a 10°C/min. No final de cada corrida, o fluxo de gás de arraste continuava por mais cinco minutos, enquanto a balança resfriava, para arrastar impurezas existentes no forno.

Os dados de DTG são obtidos pelo próprio software do equipamento e calculados através da razão de perda de massa em relação à variação da temperatura.



Figura 22: Termobalança TGA/SDTA 851 – Mettler Toledo.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TG) acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

Os estudos de decomposição e evolução de gases foram realizados em uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas (**Figura 23**). As amostras, de aproximadamente 10 mg, foram submetidas a diferentes razões de aquecimento não isotérmica a partir da temperatura ambiente, sob fluxo de hélio a 15 ml/min.

A análise geral das amostras com o método de Scan Analog foi realizada a 10°C/min até 500°C para não deteriorar o capilar com temperaturas muito altas. Assim, com os resultados foi possível observar os sinais massa-carga mais evidentes e, empregando o método MID, foi obtida a curva de evolução desses sinais.



Figura 23: Termobalança acoplada ao espectrômetro de massas

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

4.1.1 Análise térmica

A calcinação é uma etapa muito importante na obtenção de materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e AISBA-15 de alta qualidade, nesta etapa é removido todo o copolímero tribloco P123 usado como direcionador da estrutura. A termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar as melhores condições de calcinação, visando à remoção de todo o material orgânico e também a preservação da estrutura hexagonal bem ordenada.

As análises termogravimétricas dos catalisadores foram realizadas com amostras não calcinadas em atmosfera de nitrogênio. Esta técnica foi utilizada para determinar quais as melhores condições para calcinar os catalisadores para retirada do direcionador (material orgânico) preservando a estrutura do catalisador.

As **Figuras 24 e 25** mostram as curvas TG e DTG para as amostras de SBA-15 e AISBA-15 na forma não calcinada em três razões de aquecimento distintas ($\beta = 5, 10$ e 20 °C.min⁻¹). Como se pode observar nas curvas, foram obtidos tipicamente três eventos de perda de massa (**Tabela 5**). Segundo Araujo e Jaroniec (2000) esses eventos são atribuídos a:

- i) Na faixa de 30-130 °C - dessorção de água fisissorvida nos poros do material;
- ii) Na faixa de 130-450 °C - remoção das molécula direcionadoras (P123) e
- iii) Na faixa de 450-650 °C - remoção residual do P123 e liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis.

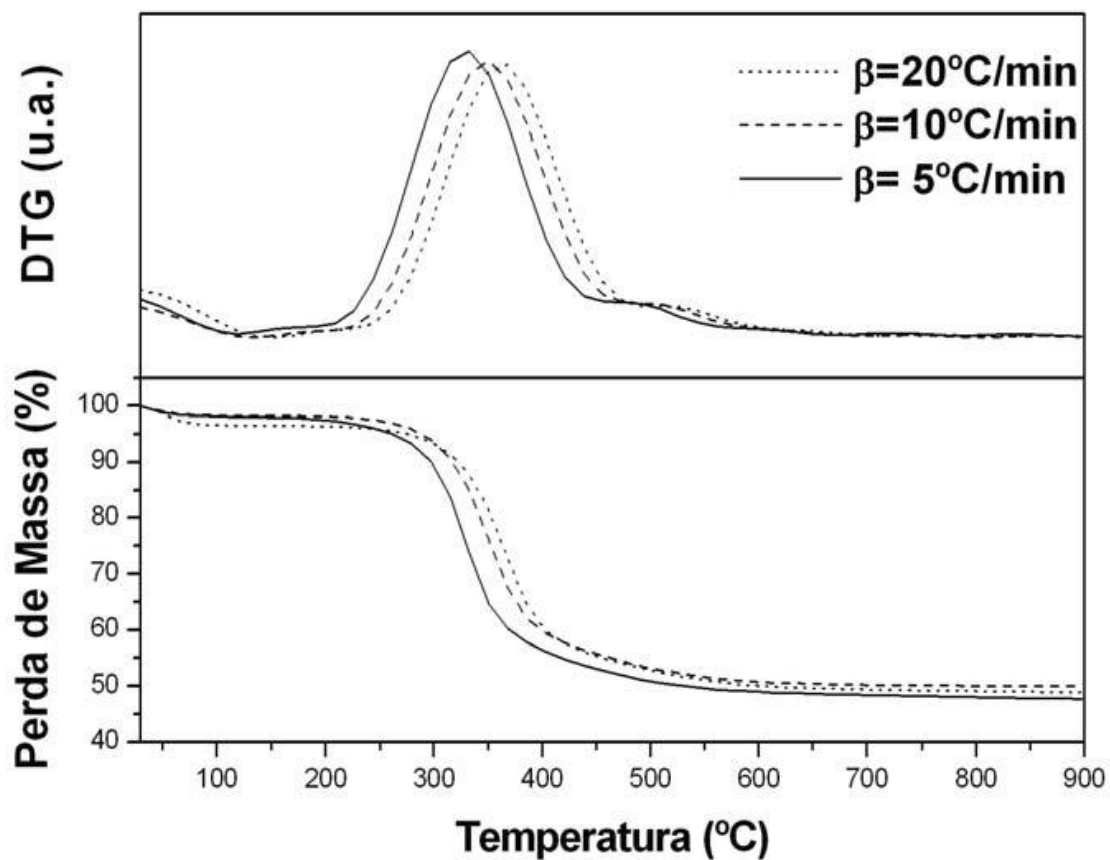


Figura 24: Curvas TG/DTG da amostra SBA-15 não calcinada obtidas em diferentes razões de aquecimento (β).

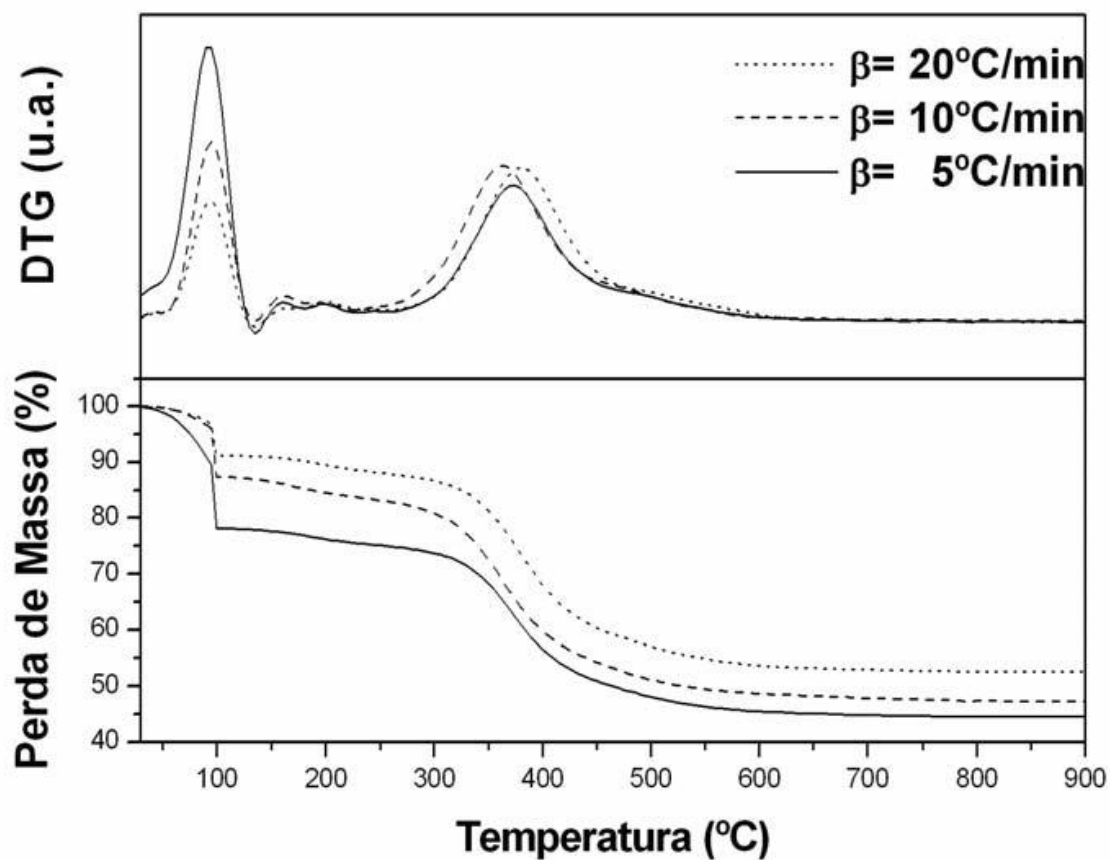


Figura 25: Curvas TG/DTG da amostra ALSBA-15 com Si/Al = 50 não calcinada obtidas em diferentes razões de aquecimento (β).

Tabela 5: Perdas percentuais de massa e respectivas faixas de temperatura para as amostras SBA-15 e AISBA-15, para taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Material	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
	30 – 130	130 - 450	450 - 650	30 – 650	30 – 900
SBA-15	2,04	5,23	3,85	51,12	52,25
AISBA-15 (Si/Al = 50)	12,90	32,82	5,55	51,27	52,65

De acordo com os dados da **Tabela 5**, observa-se que comparando a perda de massa total de 30 a 900°C entre as amostras não ocorre significativa variação. A diferença do percentual de perda de massa entre os materiais relativa ao primeiro evento, remoção de água fisissorvida nos poros dos materiais, pode ser atribuída à umidade que cada amostra foi exposta antes da análise termogravimétrica. Uma vez que trata de água fisicamente adsorvida e os materiais mesoporosos a base de aluminosilicatos são extremamente susceptíveis à umidade. Existe a possibilidade, também, de na amostra AISBA-15 (Si/Al = 50), esse maior percentual de perda de massa estar relacionada à saída de moléculas de direcionador a baixas temperaturas, o que explicaria a variação no segundo evento.

A variação no percentual de perda de massa apresentada no terceiro evento associado à etapa de liberação de água intersticial pode ser um indicativo de que o alumínio incorporado ao gel de síntese do material SBA-15 interfere na condensação dos grupos silanóis. O alumínio pode ser incorporado à rede da SBA-15 tanto no interior da rede quanto na superfície do material. As amostras contendo a menor quantidade de alumínio, ou seja, as maiores razões Si/Al foram as que apresentaram menor perda de massa, podendo indicar que há uma menor concentração de alumínio na superfície do material. Quanto maior a perda de massa relacionada à condensação dos grupos silanóis mais provável torna-se a hipótese de que haja mais alumínio presente na superfície dos materiais.

4.1.2 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos na forma calcinada foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo SBA-15 proposta por Zhao e colaboradores (1998a, 1998b). Foi dada ênfase a se observar a obtenção dos três picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200). Mais dois picos são observados, cujos índices de Miller são (210) e (300), que segundo Han e colaboradores (2000) indica uma excelente uniformidade textural do material. Os três primeiros picos, segundo a literatura (DHAR et al., 2005; KUMARAN et al., 2006), são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional $p6mm$, comum a materiais do tipo SBA-15. As Figuras 26 e 27 apresentam os difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e AISBA-15.

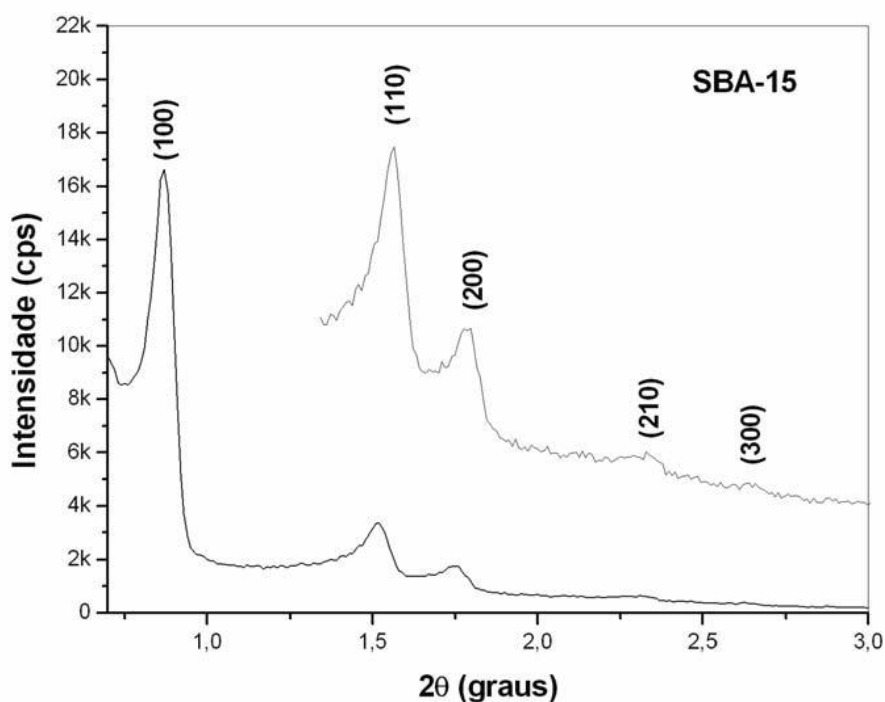


Figura 26: Difratograma de raios-X da amostra SBA-15 calcinada.

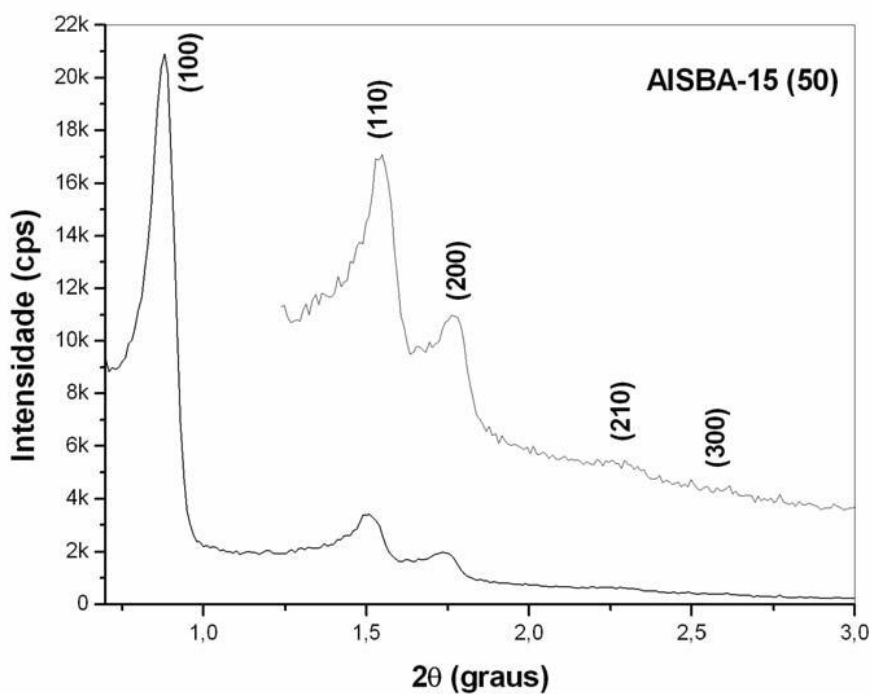


Figura 27: Difratoograma de raios-X da amostra AISBA-15 (Si/Al = 50) calcinada.

Pelos difratogramas apresentados, foi observada a presença dos cinco principais picos de difração, cujos índices de Miller são (100), (110), (200), (210) e (300), indicando que foram obtidos materiais de alta qualidade com estrutura hexagonal bem ordenada (HAN et al., 2000; TUEL e HUBERT-PFALZGRAF, 2003). Os três primeiros picos de difração apresentam uma melhor definição em relação aos dois últimos, este fato também é observado na literatura.

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura SBA-15 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X.

4.1.3 Adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção, bem como, a distribuição de diâmetros de poros obtidas para as amostras SBA-15 e AISBA-15 com razão Si/Al = 50, respectivamente, são apresentadas nas **Figuras 28 e 29**. Pode-se observar que nas duas amostras foram obtidas

isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer e colaboradores (1938), que são características de materiais mesoporosos. Segundo a IUPAC, as istereses encontradas são do tipo I, características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esféricas com poros de tamanhos uniformes. As áreas superficiais dos materiais mesoporosos obtidos foram determinadas a partir dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K pelo modelo de BET (BRUNAUER et al., 1938) na faixa de P/P_0 de 0,05 – 0,20. As distribuições de diâmetros de poros dos materiais mesoporosos foram obtidas correlacionando os valores de volume desorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por BJH (BRUNAUER et al., 1953) numa faixa de poros de 1 – 80 nm. Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH e revelaram valores na faixa de 6,84 a 6,91 nm, praticamente sem variação. Como mostra a Tabela 6 os materiais obtidos apresentaram volumes de poros na faixa de 1,12 a 1,07 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Através do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas superficiais na faixa de 495,1 a 601,8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses valores estão compatíveis aos encontrados na literatura (VINU et al., 2005; ESWARAMOORTHY e DALAI, 2006).

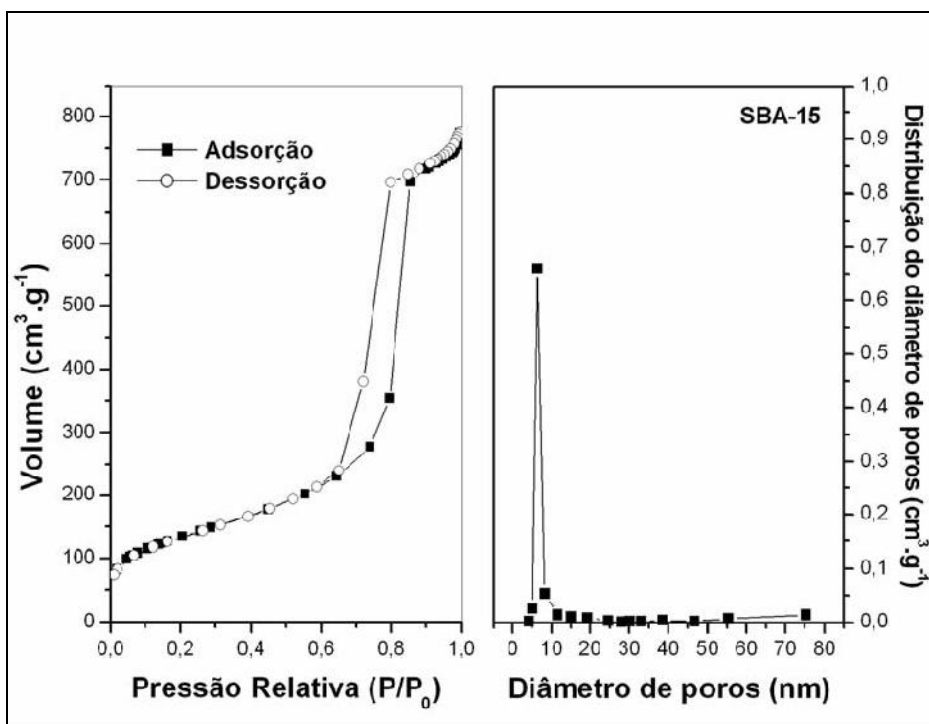


Figura 28: Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de diâmetro de poros do SBA-15.

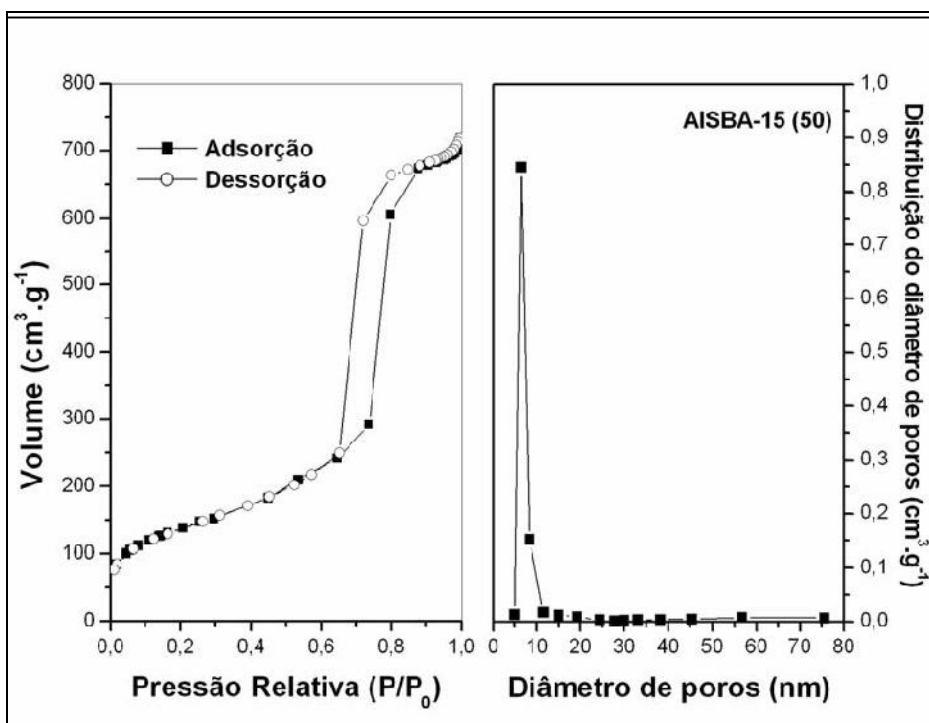


Figura 29: Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de diâmetro de poros do AISBA-15 com razão Si/Al = 50

Tabela 6: Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos SBA-15 e AISBA-15

Amostra	ao (nm)^a	p (nm)^b	Wt (nm)^c	Vp (cm³ g⁻¹)	SBET (m² g⁻¹)
SBA-15	11,76	6,84	4,92	1,12	601,8
AISBA-15 (50)	11,44	6,91	4,53	1,07	495,1

Os valores observados na **Tabela 6** são relativamente próximos aos dados obtidos em trabalhos na literatura (GÉDEON et al., 2001; OOI et al., 2004), o que pode conferir a esses materiais alta resistência mecânica e a possibilidade de aplicação como suportes catalíticos em processos industriais de refino de petróleo, onde os catalisadores são submetidos muitas vezes a condições operacionais com altas temperaturas e pressões.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura das peneiras moleculares do tipo SBA-15 e AISBA-15 com razão Si/Al = 50 com ampliações de 5000 e 15000 x são mostradas nas **Figuras 30 a 33**. As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados.

Pode-se observar nas figuras, que fibras de sílica com dimensões micrométricas são formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. A morfologia da amostra de AISBA-15 se mostrou similar em relação a amostra de SBA-15. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares de contas entrelaçados”, estruturas similares as encontradas na literatura (CHAO et al., 2002; CHOI; YANG, 2003; KATIYAR et al., 2006), indicando ser provavelmente essa a fase correspondente a SBA-15, já que as análises de DRX e adsorção de nitrogênio mostraram que essas amostras são puras e apresentam alto grau de ordenação.

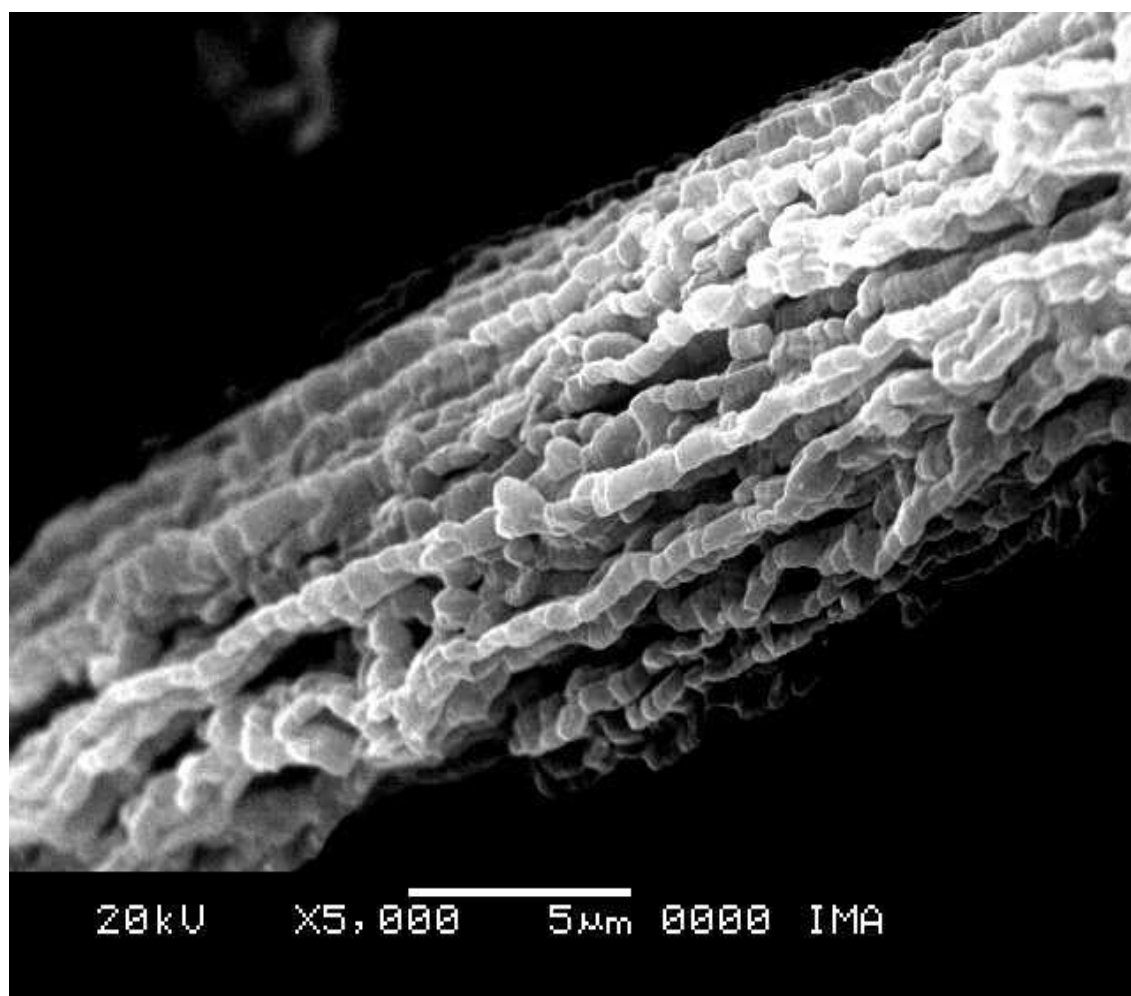


Figura 30: MEV da amostra SBA-15 obtida com ampliação de 5000x

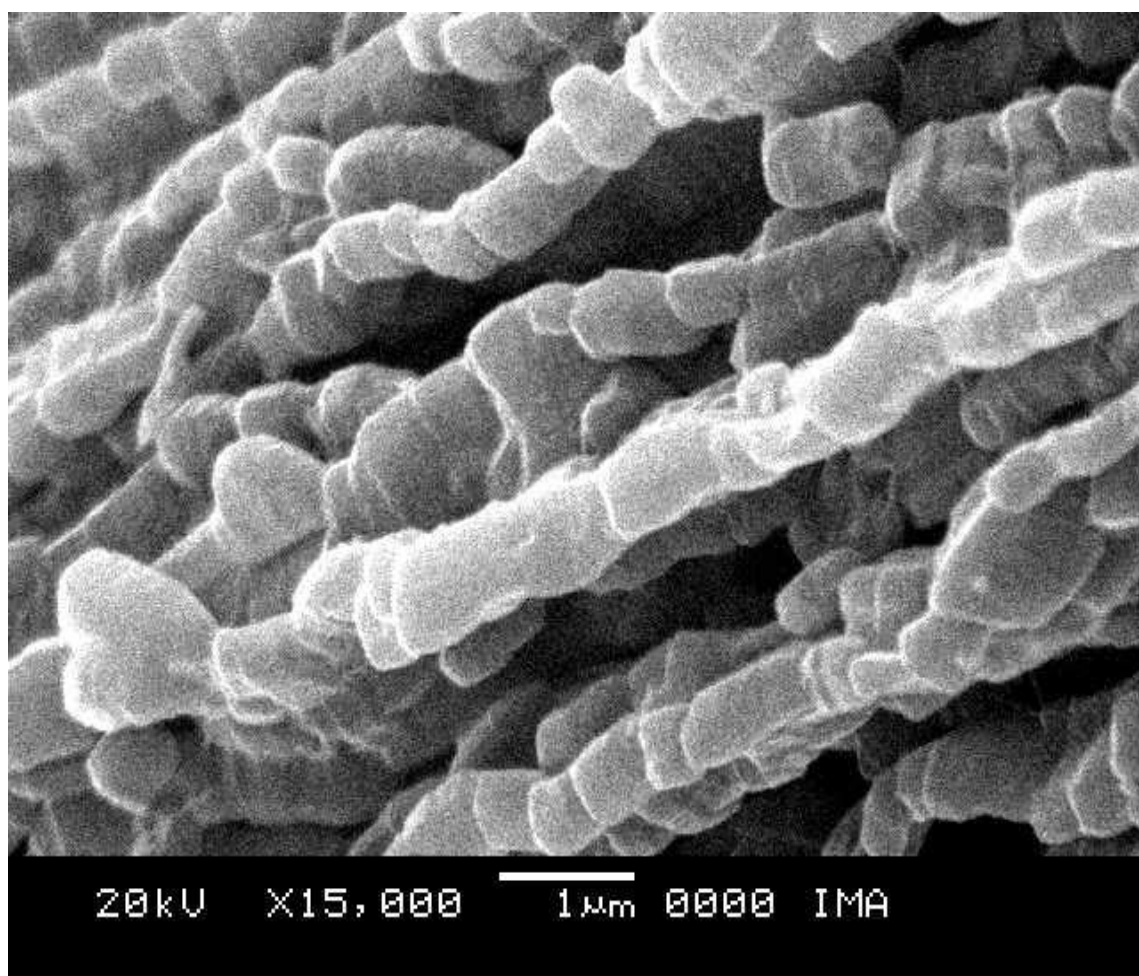


Figura 31: MEV da amostra SBA-15 obtida com ampliação de 15000x



Figura 32: MEV da amostra AISBA-15 com Si/Al = 50 obtida com ampliação de 5000x

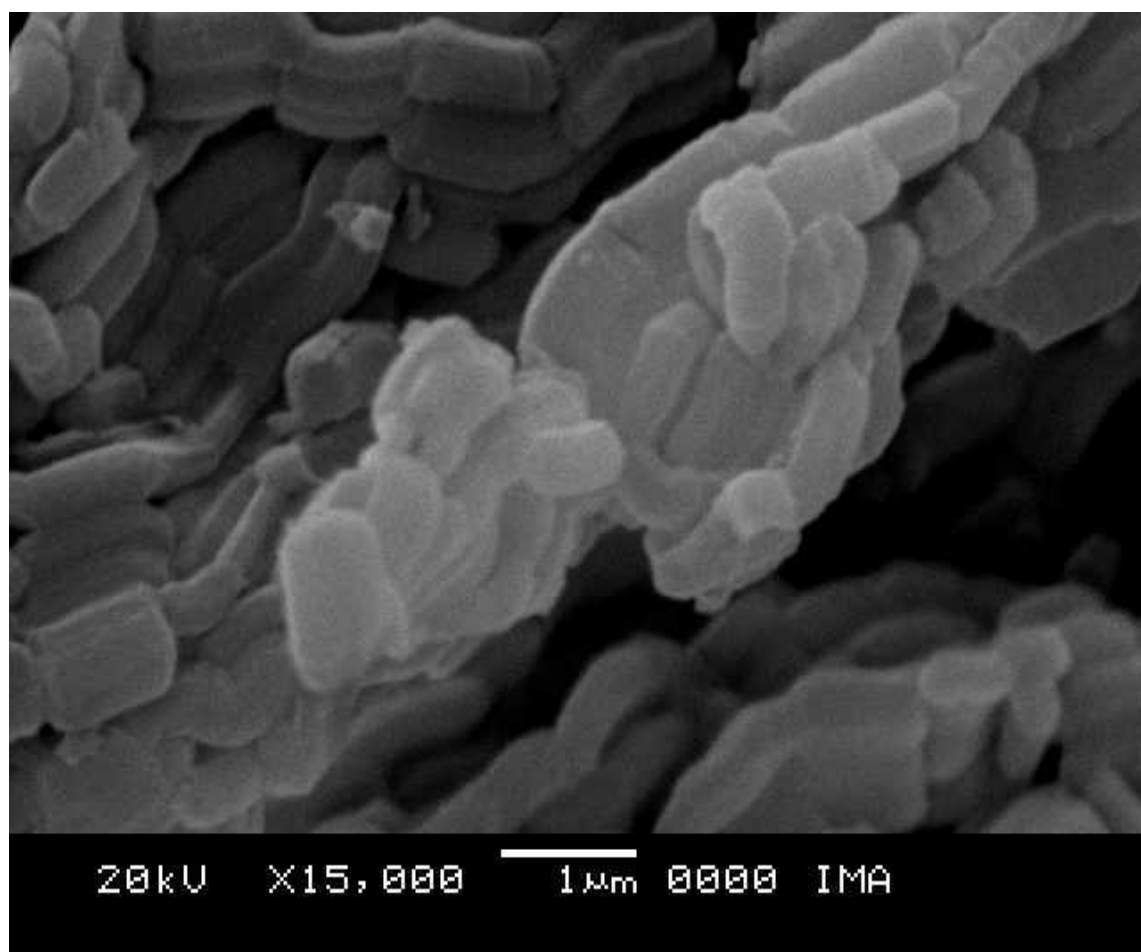


Figura 33: MEV da amostra AISBA-15 com Si/Al = 50 obtida com ampliação de 15000x

4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

As **Figuras 34 e 35** apresentam os espectros de infravermelho na faixa de 4000-400 cm^{-1} para as amostras sintetizadas, lavadas e calcinadas de SBA-15 e AISBA-15. As análises foram conduzidas com os seguintes objetivos:

- a) Identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123) e inorgânicos presentes na estrutura das amostras SBA-15 e AISBA-15.

- b) Monitorar a eficiência do processo de lavagem e de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento das bandas referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador P123 contido nos poros das amostras como sintetizadas;

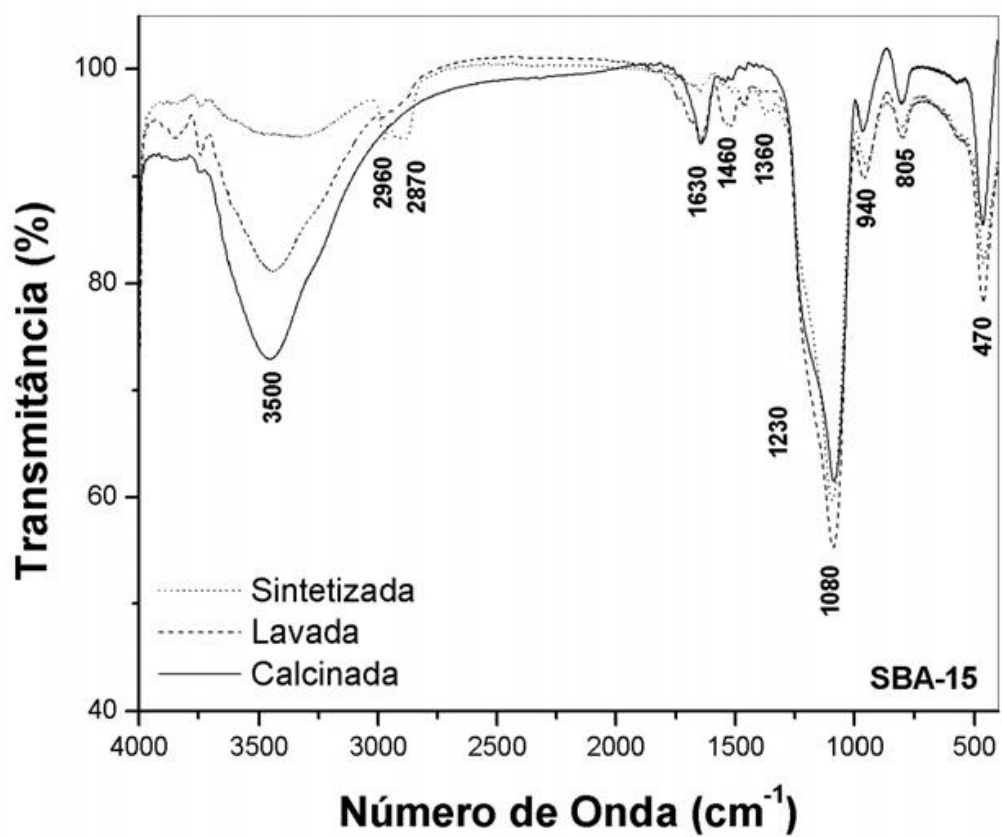


Figura 34: Espectro de infravermelho para SBA-15 nas formas sintetizada, lavada e calcinada.

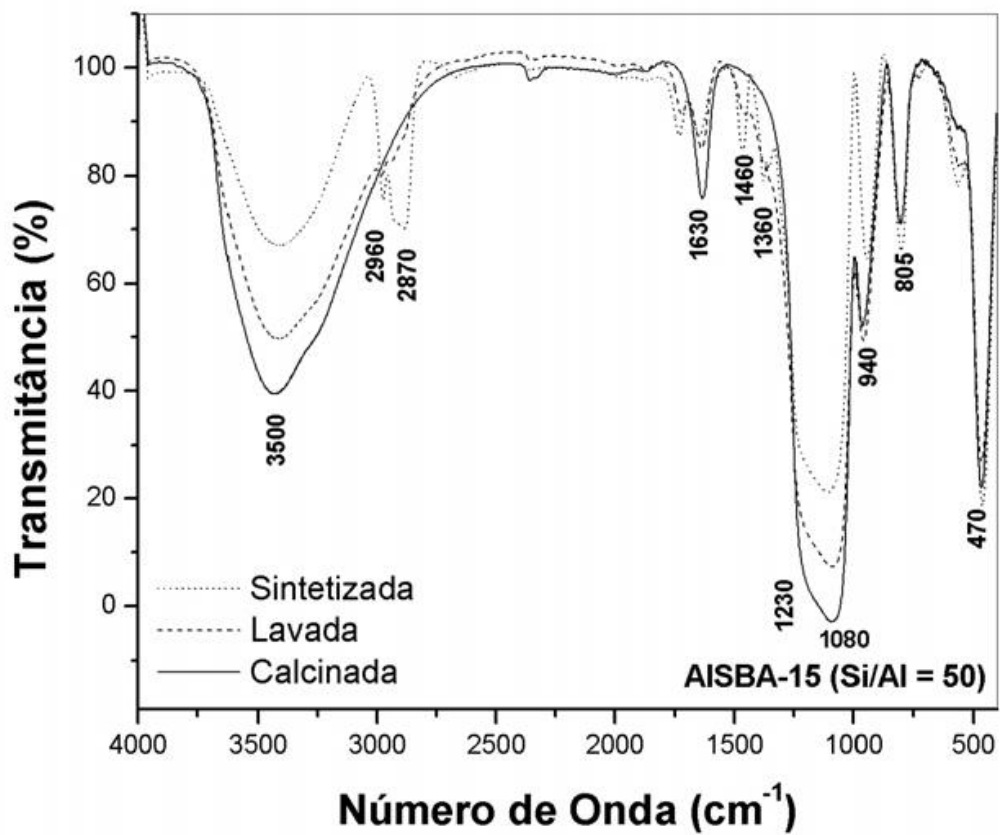


Figura 35: Espectro de infravermelho para AISBA-15 com Si/Al = 50, nas formas sintetizada, lavada e calcinada.

As principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições com base em diversos trabalhos da literatura (CALLEJA et al., 2002; COUTINHO et al., 2002; VINU et al., 2005) são apresentadas na **Tabela 7**. Para os materiais estudados podem-se observar diversas bandas, referentes tanto às deformações e estiramentos dos grupos funcionais inorgânicos, como também da molécula orgânica direcionadora (P123), presentes na estrutura da SBA-15. Em todas as amostras sintetizadas, lavadas ou calcinadas foi observada a presença de uma banda larga com pico de vibração centrado entorno de 3500 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa (CALLEJA et al., 2005, COUTINHO et al., 2005). Foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação T-O-T (T = Si, Al) em 1080 cm^{-1} com um ombro em 1230 cm^{-1} , em 805 cm^{-1} devidas a estiramentos simétricos das ligações T-O-T (T = Si, Al) (VINU et al., 2005) e em 470 cm^{-1} atribuído a deformações T-O-T (T = Si, Al) (WANG et al., 2006), muito comuns em silicatos e aluminosilicatos. O pico em 940 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações Si-OH gerado pela presença de sítios defeituosos na estrutura (COUTINHO et al., 2002). A banda de vibração com pico em 1630 cm^{-1} é atribuída à água interagindo com a superfície do suporte (WANG et al., 2006).

Tabela 7: Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho dos materiais SBA-15 e AISBA-15

Número de onda (cm-1)	Amostras	Atribuição
3500	Todas	Estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa
2960 e 2870	Todas sintetizadas ou lavadas	Estiramentos das ligações C-H dos grupos H ₂ do direcionador P123
1630	Todas	Água adsorvida na superfície do material
1460	Todas sintetizadas ou lavadas	Deformações da ligação – (CH ₂) _n de cadeia do direcionador P123
1360	Todas sintetizadas ou lavadas	Deformação da ligação C-O-C do direcionador P123
1230 - 1080	Todas	Estiramentos assimétricos das ligações T-O-T (T = Si, Al)
940	Todas Vibrações	Si-OH de sítios defeituosos na estrutura
805	Todas	Estiramento simétrico das ligações T-O-T (T = Si, Al)
470	Todas	Deformação da ligação T-O-T (T = Si, Al)

Analisando a **Tabela 7** pode-se observar a presença de bandas de absorção referentes à vibrações de molécula orgânica direcionadora P123, como em $2960 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ devido a estiramentos entre a ligação C-H dos grupos CH_2 (VINU et al., 2005), em 1460 cm^{-1} referente às deformações da ligação $-(\text{CH}_2)_n$ de cadeia (WANG et al., 2006) e em 1360 cm^{-1} referente às deformações da ligação C-O-C do direcionador P123 (COUTINHO et al., 2002). Após a etapa de lavagem as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, e somente após a etapa de calcinação é que as bandas referentes aos grupos funcionais orgânicos do direcionador P123 desapareceram. Não foi observado deslocamento da frequência de 1080 cm^{-1} para valores em torno de 1115 cm^{-1} referente à sílica amorfa. Este fato indica que a etapa de calcinação não foi acompanhada pelo colapso da estrutura gerando espécies de sílica amorfa (CHEN et al., 1997), comprovando que o processo de calcinação dos materiais mesoporosos SBA-15 e AlSBA-15, partindo de condições bem definidas de tempo e temperatura foi satisfatório, pelo fato de que houve total remoção das espécies direcionadoras P123 com preservação estrutural. Análises de DRX e adsorção de nitrogênio evidenciaram a qualidade das estruturas mesoporosas obtidas de forma mais detalhada.

4.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Com intuito de avaliar a degradação térmica e catalítica do polietileno frente aos materiais mesoporosos tipo SBA-15 e Al-SBA-15, a atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) foi substituída pela de hélio (He), visando minimizar eventual interferência do gás de purga. A comparação entre os perfis termodinâmicos, térmicos e catalíticos baseou-se nos valores puros e de misturas 1:1 (m/m) catalisador/polímero.

Nas **Figuras 36 a 38** são ilustrados os perfis de decomposição térmica e catalítica da poliolefina, na faixa de temperatura de decomposição.

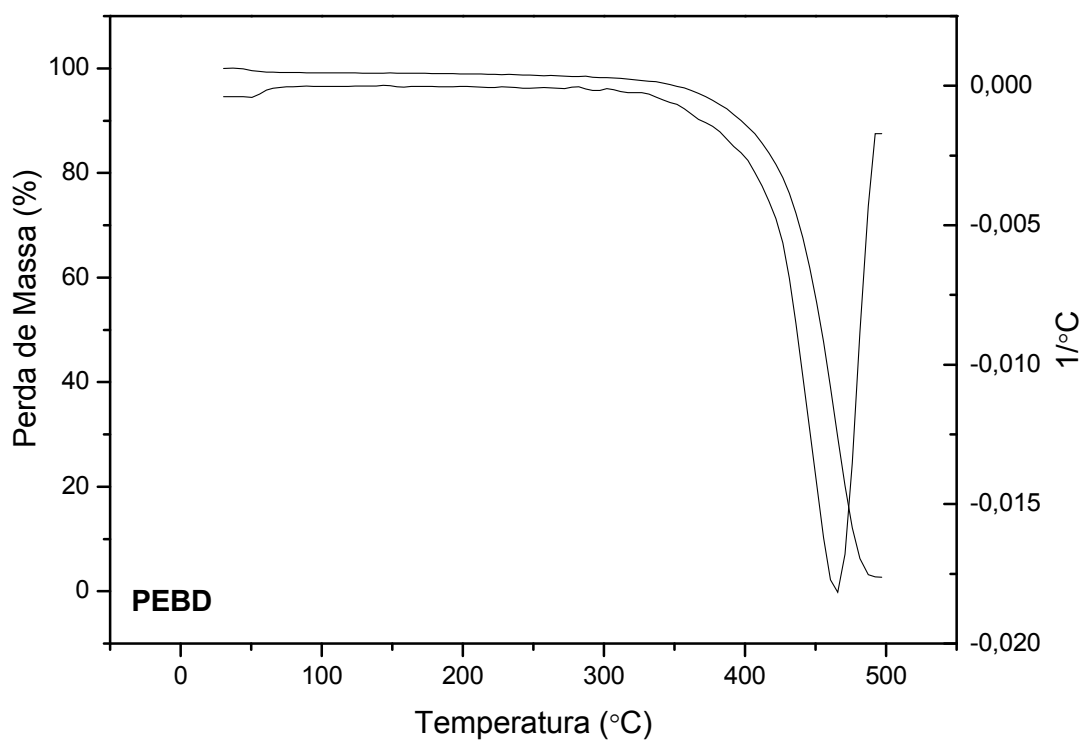


Figura 36: Curvas TG/DTG do PEBD para a degradação térmica do polímero

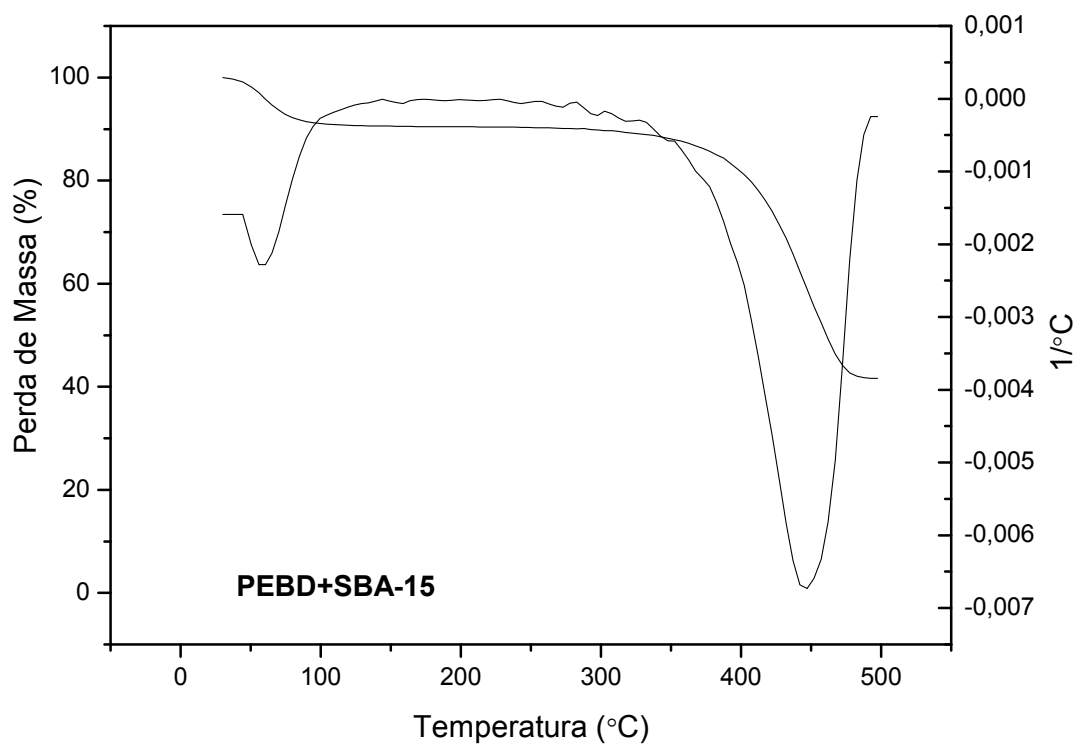


Figura 37: Curvas TG/DTG do PEBD+SBA-15 para a degradação térmica do polímero.

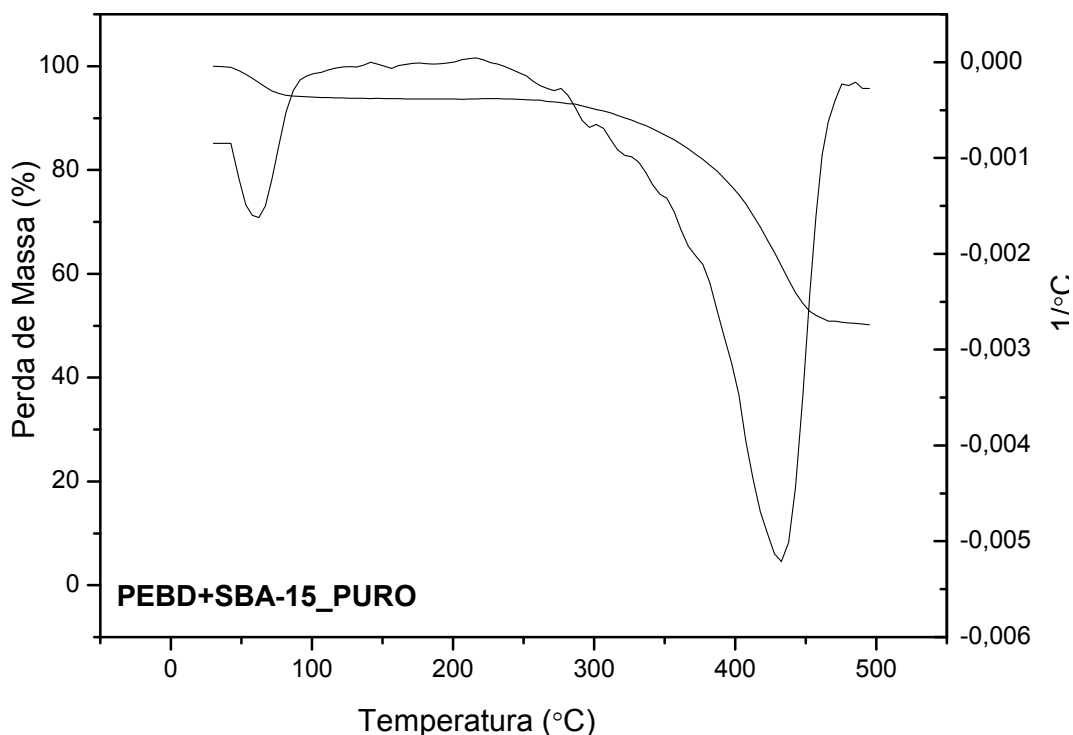


Figura 38: Curvas TG/DTG do PEBD+Al-SBA-15 para a degradação térmica do polímero.

As curvas termogravimétricas para a conversão térmica e catalítica do PEBD exibem apenas uma etapa de decomposição, em que todo o polímero é convertido. Nos sistemas polímero/catalisador é observado que as temperaturas iniciais de decomposição são deslocadas em direção a valores menores daqueles obtidos no craqueamento térmico do polímero, sendo menor para a amostra PEBD+Al-SBA-15. Tal modificação na temperatura de ativação também é observada nas curvas termogravimétricas derivadas, na qual, a temperatura de máxima conversão do polímero puro reduz de 481 °C para 449 com SBA-15 e 427 com Al-SBA-15.

As curvas TG demonstram que comportamento de conversão do polietileno com os materiais mesoporosos varia com a composição da peneira molecular. Tal resultado indica que as propriedades catalíticas estão estreitamente relacionadas com a seletividade de forma inerente ao tamanho de poros, à ordenação estrutural e à acidez superficial.

Considerando os resultados de estabilidade térmica para o polietileno, pode-se assumir a seguinte sequência de atividade catalítica: PEBD: Al-SBA-15 > SBA-15

4.3 TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

4.3.1 MÉTODO DE ANÁLISE *SCAN*

Foram realizados ensaios de termogravimetria acoplada a espectrometria de massas, com o intuito de avaliar a distribuição dos produtos envolvidos na decomposição dos vários polímeros. Para tanto, foi inicialmente medida a evolução dos picos de unidade de massa/carga, em função da temperatura do sistema (método *SCAN*).

As figuras 39, 40 e 41 representam os perfis ou comportamentos de fragmentação do PEBD na ausência e na presença dos catalisadores.

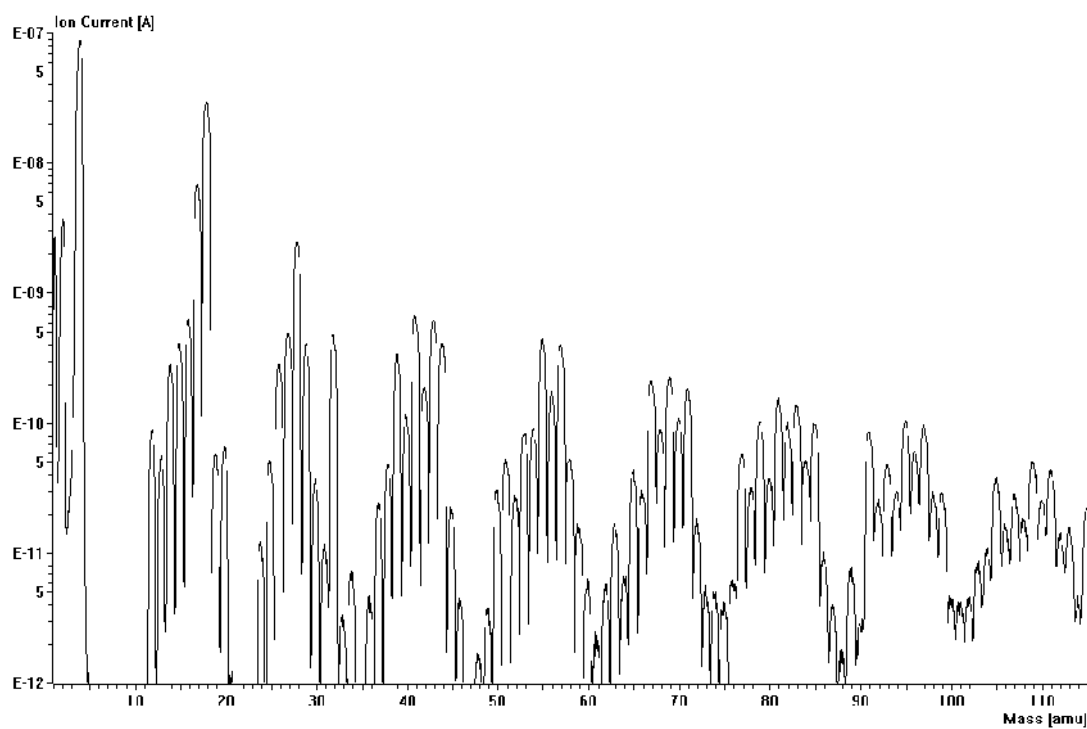


Figura 39: Comportamento de fragmentação do PEBD

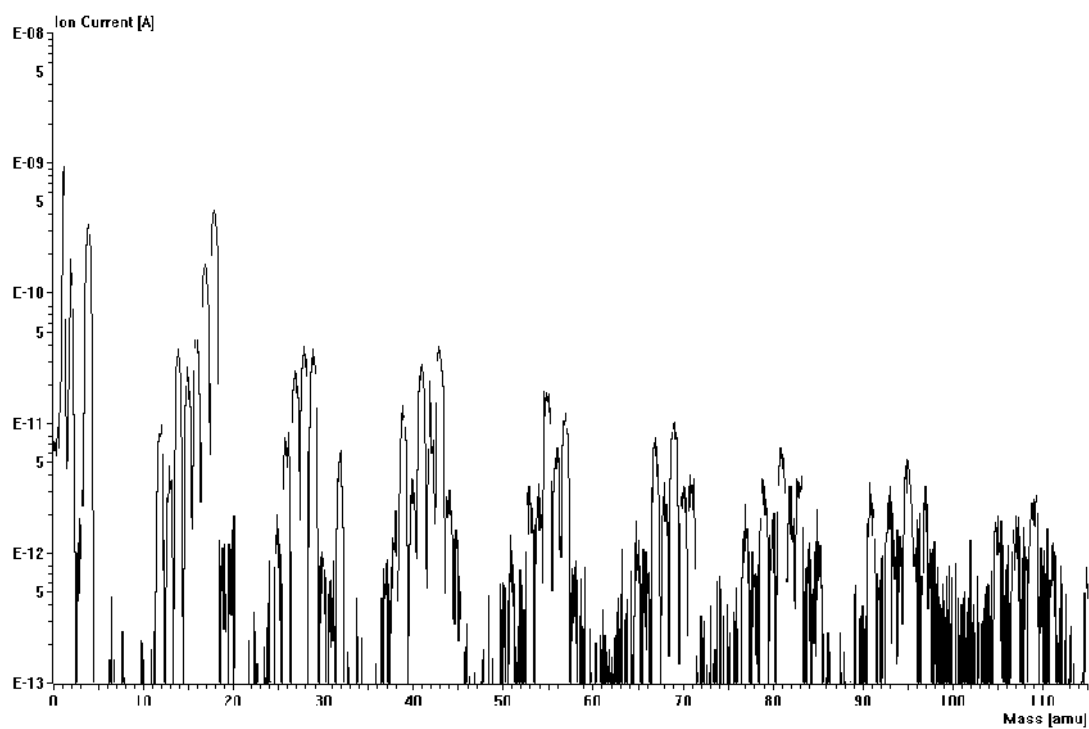


Figura 40: Comportamento de fragmentação do PEBD + SBA-15

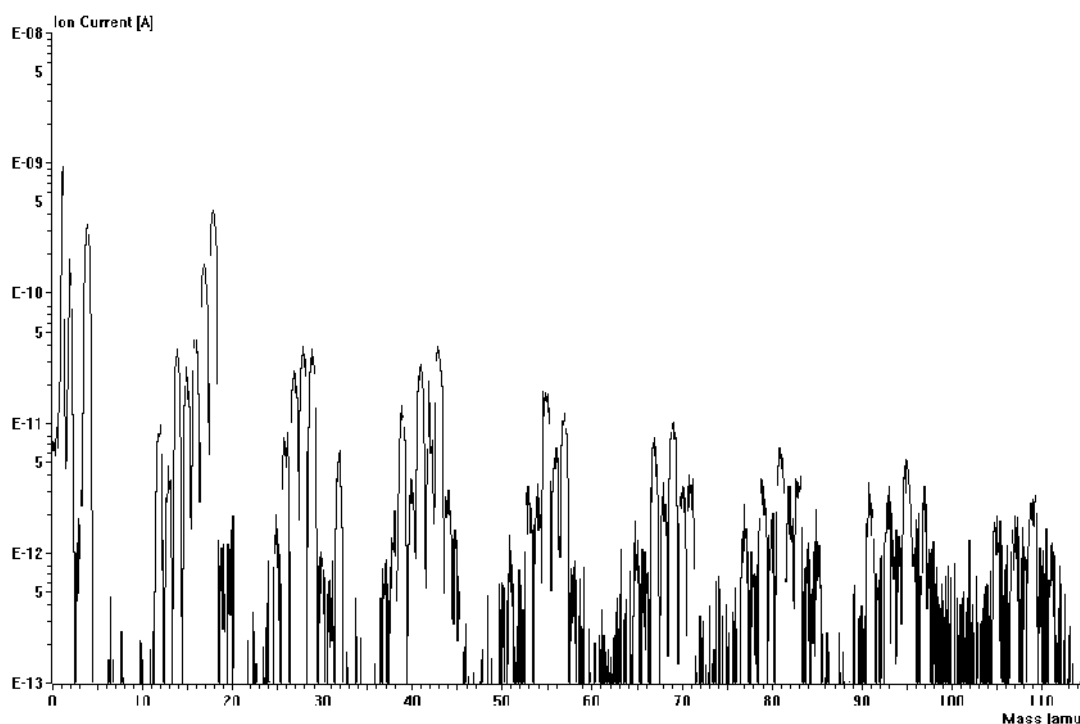


Figura 41: Comportamento de fragmentação do PEBD + Al-SBA-15

A presença de séries homólogas de íons indica uma homogeneidade durante o processo de clivagem da cadeia polimérica, conduzindo à formação de grupos de hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Tanto na degradação térmica quanto catalítica, os picos iônicos, referentes a moléculas de H_2O ($m/e = 18$), CO ($m/e = 28$) e O_2 ($m/e = 32$) são observados devido à difusão de gases atmosféricos e umidade para dentro da termobalança (TG), e conseqüentemente, para o espectômetro de massa (MS).

As degradações térmica e catalítica das poliolefinas produzem fragmentos concentrados nas regiões de 10 - 20, 25 - 35, 50 - 75, 80 e 102 unidades de massa atômica (amu), indicando que a cisão da cadeia polimérica é pouco favorável nos grupos terminais, ainda que seja observada uma tendência à formação de fragmentos de baixo peso molecular, referentes a hidrocarbonetos lineares e di-olefinas.

4.3.2 MÉTODO DE ANÁLISE *MID*

Uma vez tendo sido determinado o tamanho destes compostos (TG-MS/SAC), foram realizados ensaios para caracterização dos produtos de decomposição por espécies química (TG-MS/MID). Para tanto, a ocorrência iônica foi monitorada continuamente em função de um número de massa previamente selecionado (Método MID), a partir das regiões de maior presença iônica obtidos pela técnica SAC.

Utilizando a distribuição dos produtos de degradação proposto por Kyong-Hwan Lee et al. (LEE et al., 2002), representada nas **Figuras 42 a 45**, a conversão das poliolefinas preferencialmente resulta na formação de produtos gasosos (moléculas com menos de cinco átomos de carbono), predominantemente oligômeros parafínicos e olefínicos, e baixas quantidade de produtos líquidos, como resultado da facilidade na cisão da estrutura polimérica.

Com base nos resultados de distribuição dos produtos de degradação e conversão das poliolefinas, assume-se que a sílica mesoporosa Al-SBA-15 apresentou maior seletividade para fins catalíticos.

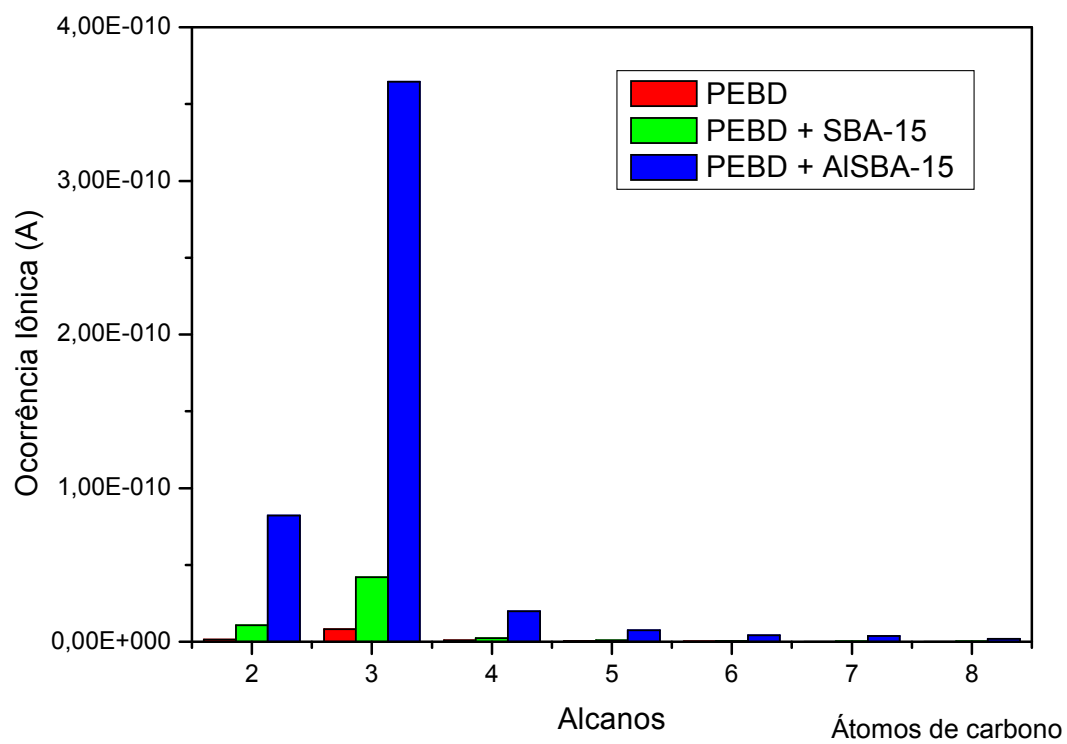


Figura 42: Ocorrência iônica de alcanos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15

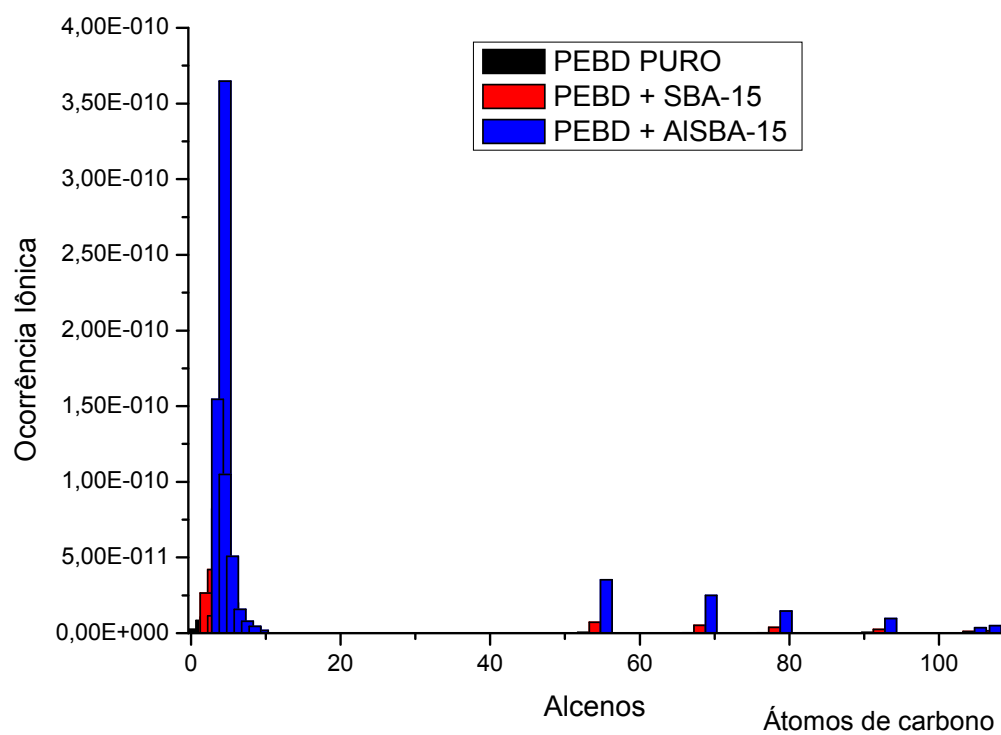


Figura 43: Ocorrência iônica de alcenos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15

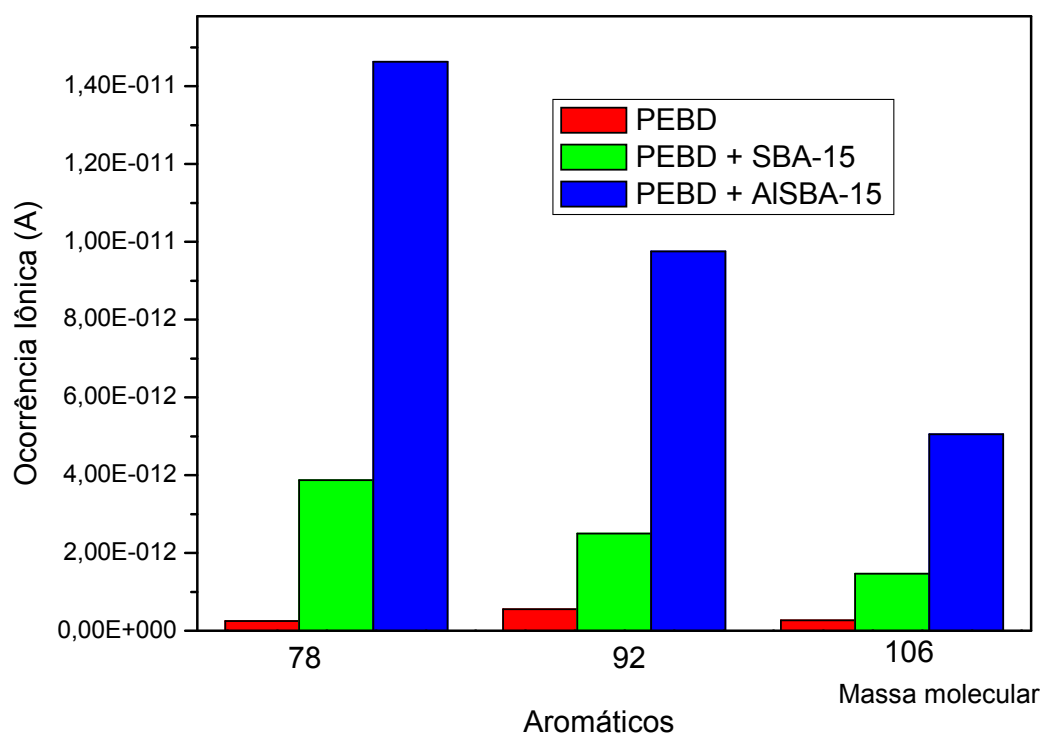


Figura 44: Ocorrência iônica de aromáticos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15

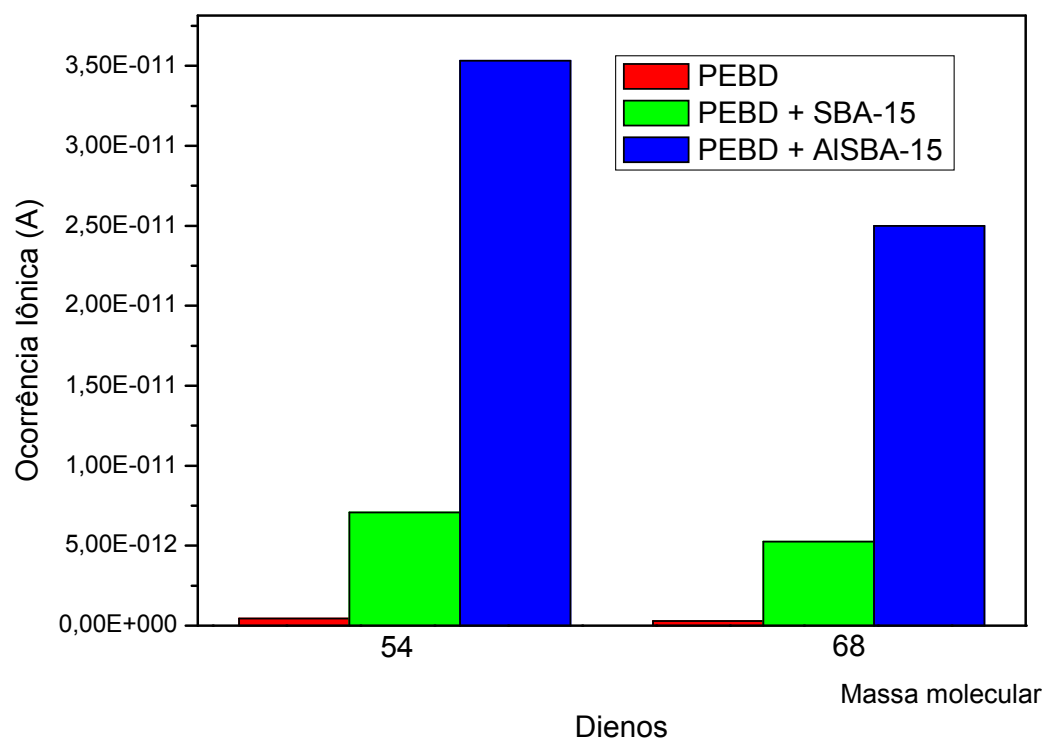


Figura 45: Ocorrência iônica de dienos na degradação térmica e catalítica do PEBD, do PEBD +SBA-15 e do PEBD+ Al-SBA-15

5 CONCLUSÕES

- A síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e AISBA-15 com razão Si/Al = 50, através da síntese hidrotérmica, foi conduzida com sucesso.
- Através das análises de difração de raios X das amostras calcinadas, observou-se que os difratogramas exibiram os cinco principais picos referentes aos índices de Miller cujos planos são (100), (110), (200), (210) e (300), o que indica que um alto grau de ordenação hexagonal foi obtido com a síntese hidrotérmica dos materiais do tipo SBA-15 e AISBA-15 com razão Si/Al = 50. O método de calcinação também foi efetivo na remoção do P123 sem comprometer estruturalmente os materiais.
- Com base nas análises de adsorção de nitrogênio a 77K dos suportes foi observado que as isotermas de adsorção e dessorção apresentam-se com perfil do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, as quais são características de materiais mesoporosos. Através do método BET foi observado que as amostras SBA-15 e AISBA-15 com razão Si/Al = 50 apresentam áreas superficiais na faixa de 601,8 e 495,1 m².g⁻¹ respectivamente e os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH na etapa de dessorção e os valores se encontram na faixa de 6,84 e 6,91 nm na mesma ordem.
- As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura de todos os materiais revelaram que fibras de sílica com dimensões micrométricas foram formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas.
- A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho médio foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura da SBA-15 e os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123). As análises via FT-IR evidenciaram também a total remoção da molécula direcionadora P123, após a calcinação, para todas as amostras, pelo desaparecimento dos picos típicos desse composto orgânico (2960, 2870, 1460 e 1360 cm⁻¹).

- O emprego dos catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 demonstraram elevado potencial na redução das temperaturas de conversão, redução do tempo de craqueamento e estreitamento da distribuição dos produtos gasosos formados, para o PEBD.
- Os produtos de degradação térmica e catalítica da poliolefina são hidrocarbonetos leves, substancialmente, metano, etileno, n-propano, n-propeno, e pequena quantidade de aromáticos C6-C8.
- A análise dos produtos provenientes da degradação, indicam que estes podem ser usados como insumos para indústria petroquímica (C1-C4), e os produtos compreendidos entre C5-C8 podem compor uma mistura de gasolina em pequena proporção.
- Constatou-se que independente da amostra, houve um predomínio de frações com um baixo número de carbonos. Em vista disso observou-se que estudos posteriores necessitam ser realizados, com maior refinamento, objetivando a precisa caracterização dos voláteis oriundos da decomposição térmica do PEBD na presença ou não de catalisadores, e com base nesses resultados avaliar se o processo é realmente viável para obtenção de espécies de interesse, com uso potencial como combustível.

6 REFERÊNCIAS

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; MIGUELA, G. S.; ESCOLA, J. M. Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes : a review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 21, p. 7982- 7992, 2008a. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie800393w>>. Acesso em: 23 nov. 2009. doi: 10.1021/ie800393w

_____; SERRANO, D. P.; RODRIGUEZ, J.M. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 504-513, 2008b. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.02.026

_____; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G.; ESCOLA, J.M. RODRIGUEZ, J.M. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, p. 153-161, 2007.

ANGYAL, A.; MISKOLCZI, N.; BARTHA, L. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 409-414, 2007.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Thermochimica Acta**, v. 363, p. 175 - 180, 2000.

ARAUJO, S. A. et al. Thermogravimetric investigations during the synthesis of sílica-based MCM-41, **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 801, 2001. DOI: 10.1023/A:1011564916290

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. *U. S. Patent american, mobil oil, n. 3 702 886*, 1972.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms, **Journal American Chemistry Society**, v. 73, p.373, 1953. Disponível em: <<http://library.certh.gr/E51B4CDA-40F1-4CDA-A689-8D6B2C96476D/FinalDownload/DownloadId-A72222D1846D322F6EF4EA45B0366DC9/E51B4CDA-40F1-4CDA-A689-8D6B2C96476D/libfiles/PDF/GEN-PAPYR-4710-THE-DETERMINATION-by-BARRETT-in-JACS-VOL-73-ISS-1-PP-373-380-Y-1951.pdf>>. Acesso em: 14 maio de 2009.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; KRESGE, C. T. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p.10834-10843, 1992.

BELTRAME, P. L.; CARNITI, P.; AUDISIO, G.; BERTINI, F. Catalytic degradation of polymers: Part II – Degradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**. v.26, p. 209-220, 1989.

BRECK, D. W. *U. S. Patent* 3, 103, 007, 1964.

BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis: techniques and application**, 2^o edição. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

BILLMEYER Jr., F. W. **Textbook of Polymer Science**, 3.ed. New York: John Wiley & Sons Pub., 1984. p.361.

BOND, G.C. **Heterogeneous catalysis: principles and applications**, 2.ed. New York: Oxford Science publications, 1987.

BOSSIÈRE, C.; LABORT, A.; VAN DER LEE, A.; KOOYMAN, P. A new synthesis of mesoporous MSU-X silica controlled by a two-step pathway, **Chem Matter.**, v. 12, p. 2902 - 2913, 2000. DOI: 10.1021/cm991188s

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society** v. 60, p. 309, 1938.

BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**, University Press, Oxford, 1945.

CALEJJA, G.; Van GRIEKEN, R.; GARCIA, R.; MALERO, J. A.; IGLESAS, J. Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different graftin methods, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 215-225, 2002.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27 (2-3), p. 131-149, 1999.

CHAO, M.; LIN, H.; SHEU, H.; MOU, C.A. Study of morphology of mesoporous silica SBA-15. **Studies in Surface and Catalysis**. v. 141, p. 387, 2002.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H. Thermal and hydrothermal stability of framework – substituted MCM-41. **Microporous Materials**. v. 12, p. 323, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00079-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00079-5)>. Acesso em: 15 jun de 2009.

CHOI; D. G.; YANG, S. M. Effect of two-step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. **Journal Colloid and Interface Science**. v. 216, p. 127-132, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1^oEd. São Paulo: moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CORMA, A; KUMAR, D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. **Studies in Surface and Catalysis**. v.117, p.201-222, 1998.

COUTINHO, D.; ACEVEDO, A. O.; DIECKMANN, G. R.; BALKUS Jr., K. J. Molecular imprinting of mesoporous SBA-15 with chiral ruthenium complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.54, p.249-255, 2002.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

CUNHA, D.S.G., **Caracterização e Avaliação de Catalisadores a Base de Cobre para reação de Desidrogenação/Desidratação do Etanol**. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco – DQF. Pernambuco, 1995.

DARRIBÈRE, C. **Evolved gas analysis**. Mettler-Toledo, 2001.

DASS, C. **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

DAVIS, M. E., SALDARRIAGA, C., MONTES, C., GARCES, J., CROWDERT, C. A molecular Sieve with eighteen-membered rings. **Nature**. v. 331, p. 698-699, 1988. DOI:10.1038/331698a0

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C. Studies on pore systems in catalysts using t-plot method, **Journal of Catalysis**. v. 4, p. 319-323, 1965.

DESSAU, R. M.; SCHLENKER, J. L.; HIGGINS, J.B. Framework topology of AIPO4-8: The First 14-ring Molecular Sieve. **Zeolites**. v. 10, p. 522, 1990.

DHAR, G. M.; KUMARAN, G.M.; KUMAR, M.; RAWAT, K.S.; SHARMA, L. D.; RAJU, B.D.; RAO, K.S. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts, **Catalysis Today**, v. 99, p. 309-314, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104006637>>. Acesso em: 20 de junho de 2009.

ESTERMANN, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening. **Nature**. v. 352 - 323, p. 320, 1991. doi:10.1038/352320a0

ESWARAMOORTHY, I.; DALAI, A. K. Synthesis, characterization and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves, **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 93, p. 1-11, 2006. Disponível em : <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106000412>>. Acesso em : 11 fevereiro de 2010.

EVERETT, D.H., **Characterization of porous solids**. Edição. Elsevier: Amsterdam, 1988.

FARNETH, W. E.; GORTE, R.J. Methods characterizing zeolite acidity. **Chemistry Review**. v.95, p. 615 - 635, 1995. Disponível em: <<http://image.sciencenet.cn/E51B4CDA-40F1-4CDA-A689-8D6B2C96476D/FinalDownload/DownloadId-2349791B25C55B84389D8357FEB37648/E51B4CDA-40F1-4CDA-A689-8D6B2C96476D/olddata/kexue.com.cn/blog/admin//images/upfiles/2007101171155125362.pdf>>. Acesso em: 05 janeiro de 2010.

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

FERNANDES Jr., V.J.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES, G.J.T. Catalytic Degradation of Polyethylene by HZSM-5 zeolite, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 941-947, 1997.

_____. Catalytic Degradation of Polyethylene Evaluated by TG. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 560, 1997.

FETTES, E. M., **Chemical Reactions of Polymers**. v. 19 of High Polymers Series, Interscience Publishers. New York: a division of John & Sons, Inc., 1965.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulben Kian, 1987.

FLYNN, J.H.; WALL, W.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**. v. 4, p. 323-328, 1966. doi: 10.1002/pol.1966.110040504.

FOOK, M. V. L., et al. Coleta Seletiva de resíduos urbanos – Conscientização e importância da reciclagem. II Encontro de Extensão da UFPB. João Pessoa (1995).

HAN, Y. J.; KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15, **Chemistry of Materials**. v. 12(8), p. 2068-2069, 2000. DOI: 10.1021/cm0010553

INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY - ICTAC. Nomenclature of thermal analysis, 2004.

ISHIHARA, Y.; NAMBU, H.; IKEMURA, T.; TAKESUE, T. **Apply. Polym. Sci.** v.38 (19) p. 1491-1501, 1989.

ISHIARA, Y., NAMBU, H.; IKEWURA, T.; TAKESUE, T. Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor System. **Fuel**. v. 69, p. 978-984, 1990. DOI: 10.1016/0016-23(90) 900008E

_____. NAMBU, H.; SAIKO, K.; IKEWURA, T.; TAKESUE, T. Mechanism for Gas Formation in Polyethylene Catalytic Decomposition. **Polymer**. v. 33, p. 3482-3486, 1992.

IVANOVA, S. R.; GUMEROVA, E.I.; MINSKER, K.S.; ZAIKOV, G. E.; BERLIN, A. **Prog. Polym. Sci.**, 15 (1990), p. 193.

JONES, R. H. Structure of an unusual aluminum phosphate JDF-20 with large elliptical apertures, **J. Solid State Chem.**, v. 102, p. 204, 1993.

KAMINSKI, W.; JANNING, J.; SINN, H., **Eur. Rubber j.** v.15, p.161, 1979.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P.G.; PINTO, N.G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. **J. Chromatography A.** p. 1. 2006.

KAWI, S. Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41, **Chem. Commun.**, v. 56, p. 1407-1408, 1988. DOI: 10.1039/A802907E

KEATTCH, C.J.; DOLLIMORE, D. **An introduction to thermogravimetry.** New York: Heyden, 1975.

KIM, J. M.; RYOO, R. Synthesis and pore size control of cubic mesoporous silica SBA-1, **Chem. Mater.**, v. 11, p. 487 - 491, 1999. Disponível em: <https://mse.gist.ac.kr/~ppl/2004ppl/ChemMater11_487.pdf> Acesso em: 15 jan 2009.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. **Nature.** v. 359, p. 710-712, 1992. DOI:10.1038/359710a0

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Adsorption study of surface properties of MCM-41 materials with different pore sizes. **J. Phys. Chem.**, v. 101, p. 583 - 589, 1997. DOI: 10.1021/jp962000k

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. **Langmuir**, v. 13, p.6267 - 6272, 1997. DOI: 10.1021/la970776m

KUMARAN, G.; GARD, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D; DHAR, G. M. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities, **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 305, p. 123 - 129, 2006.

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

LEE, Y. J.; KIM, J.H; KIM, S. H; HONG, S.B.; SEO, G. Nanocrystalline beta zeolite: An efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 160-167, 2008.

LIU, Z. W.; LI, X.; ASAMI, K.; FUJIMOTO, K. Syngas to iso-paraffins over Co/SiO₂ combined with metal/zeolite catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p.165-170, 2007.

LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. . Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 1621-1627, 1999. DOI: 10.1021/cm9900756

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 5. ed. São Paulo: Ed. Edgard Bricher, 1985.

MANOS, G.; GARFORTH, A.; DWYER, J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1198-1202, 2000a.

_____. Catalytic degradation of high-density polyethylene on a ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1203-1208, 2000b.

MCBAIN, J. W. **The Sorption of gases and vapors by solids**, Rutledge and Sons: London, 1932.

McCAFFREY, W. C.; KAMAL, M.R.; COOPER, D.G. Thermolysis of Polyethylene. **Polym. Degrad. Stab.**, v.47, p.133-139, 1995.

MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. Tese - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: DEQ/PPGEQ, 2000.

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; ONFROY, T.; MARICHAL, C.; KNOZINGER, H.; BEIN, T. **Mesoporous Material**, v.90, p. 237-245, 2006.

MIKHAIL, R. S.; BRUNAUER, S.; BODOR, E.E. Investigations of a complete pore structure analysis: 1. Analysis of Micropores, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 26, p. 45, 1968.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

OHKITA, H.; OHKITA, H.; NISHIYAMA, R.; TOCHIHARA, Y.; MIZUSHIMA, T.; KAKUTA, N.; MORIOKA, Y.; UENO, A.; NAMIKI, Y.; TANIFUJI, S. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.32, p.3112-3116, 1993. DOI: 10.1021/ie00024a021

OOI, Y. S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15, **Catalysis Comm.**, v. 5, p. 441 - 445, 2004.

POLLER, R. C., J. Reclamation of waste plastics and rubber : recovery of materials and energy. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 30, p.152 - 160, 1980.

RIVES, V. Characterization by thermal techniques, **Catal. Today**, v. 56, p. 357, 2000.

ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K.S.W. **Characterization of porous solids III**, Elsevier: Amsterdam, 1994.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; EVERETT, D.H.; FAIRBRIDGE, C.; HAYNES, M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K. Recommendations for characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Stud. Surf. Sci. Catal.** V.102, p. 1-32, 1996.

SCHUTH, F. Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, **Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.** v. 99, p. 1306, 1995.

SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N. A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. **Carbono.** v. 27, p. 853, 1989.

SEOUD, H.; STANCIULESCU, M.; SUGIMOTO, Y. **Energy Fuels**, v.9, p. 735, 1995.

SIMARD, Y.D.M.; KAMAL, M.R.; COOPER, D.G. **J Anal. Appl. Sci.** v. 58, p.843, 1995.

SING, K. S. W. **Surface area determination**. London: Butterworths, 1970.

SINGH, B.;SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation, **Polymer Degradation and Stability**. v.93, p. 561-584, 2008.

SCOTT, D. S.; CZERNIK, S.R.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.S.A.G. Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. **Energy and Fuels**. v. 4(4), p. 407-411, 1990. DOI: 10.1021/ef00022a013

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J., **Principles of Instrumental Analysis**. 5. ed., New York: Saunders College Publishing, 1998.

SOLER-ILLIA, G.J.A.A. Block copolymer-template mesoporous oxides. **Current Opinion in Colloid and Interface Sci.**, v.8, p.109, 2003.

SONWAME, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **J. Mol. Catalysis A**. v. 238, p. 135, 2005.

SZOSTAK, R., **Molecular Sieves: Principles of synthesis and identification**. New York: van Nostrand Reinhold, 1989.

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

THE COMPELLING FACTS ABOUT PLASTICS 2007 – AN ANALYSIS OF PLASTICS PRODUCTION, DEMAND AND RECOVERY FOR 2007 IN EUROPE – PUBLISHED IN OCTOBER 2008. Disponível em:

<<http://www.plasticeurope.org/content/default.asp?PageName=openfile&Docref=20081020-002>>. Acesso em: 08 jun de 2009.

TUEL, A.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: characterization and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase, **J. Catalysis**, v. 217, p. 343, 2003.

UEMACHI, Y. ;NAKAMURA, J.; ITOH, T.; SUGIOKA, M. Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage catalytic degradation using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.38, p. 385-390, 1999.

_____ ; AYAME, A.; KASHIWAYA, Y.; KANO, H. Gas Chromatographic Determination of the Products of Degradation of Polyethylene over a Silica-Alumina Catalyst. **Journal Chromatography A.**, v. 259, p. 69-77, 1983.

VALLET-REGÍ, M.; DOADRIO, J. C.; DOADRIO, A. L.; IZQUIERDO-BARBA, I.; PEREZ-PARIENTE, J. Hexagonal ordered mesoporous materials as a matrix for the controlled release amoxicillin. **Solids State Ionics**. v. 172, p. 435-439, 2004.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; McCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLERNKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Development of mechanism for M41S materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, p. 53 -60, 1994.

VENKTESH, K~R.; KU, J.; TIERNEY, J.W. Preprints of ACS-Div. **Fuel Chem**. v. 40, p. 788, 1995.

VINU, A.; KURMAR, G.S.; ARIGA, K.; MURUGESAN, V. Preparation of highly ordered mesoporous AISBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 235, p. 57-66, 2005.

VYAZOVKIN, S.; GORIYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method., **Thermochemica Acta**, v. 194,p. 221, 1992.

_____ ; LESNIKOVICH, A. I. Russ. **J. Phys. Chem.**, v.62, p. 2949, 1988.

_____ ; WRIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, **Thermochim. Acta**, v. 340, p.53, 1999.

YAMADA, T.; Zhou, H.; Asai, K.; Honma, I. Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. **Mater. Letters**, v. 3538, p. 1, 2002.

YANG, L. M. et al. Simultaneous removal of copolymer template from SBA-15 in the crystallization process. **Microp. Mesop. Mat**. v. 81, p. 107, 2005.

YIU, H. H. P.; WRIGHT, P. A.; BOTTING, N. P. Enzyme immobilization using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalized surfaces. **J. Mol. Catalysis**. v. 15, p. 81, 2001.

WANG, X.; CHAN, J. C. C.; TSENG, Y.; CHENG, S. Synthesis characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups, **Microp. Mesop. Mat.** v. p. 57 -65, 2006.

WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L.; DEAN, J. A., **Instrumental Methods of Analysis**. New York: Ed. D. Van Nostrand Company, Inc., 574, 390, 1974.

XIAO, X.; ZMIERCZAK, W.; SHABTAJ, J., Preprints of ACS-Div. **Fuel Chem.** v. 40, p.4, 1995.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science.** v. 279, p. 548, 1998b.

_____ ; Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p.6024, 1998a.

ZHOLOBENKO, V. L.; HOLMES, S.M.; CUNDY, C.S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials.** v. 11, p. 83-86, 1997.

ZSIGRAIOVA, Z.; TAVARES, G.; CARVALHO, M.G. Integrated waste-to-energy conversion and waste transportation within island communities. **Energy.** v.34, p. 623-635, 2009.