



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE- UFCG
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE – CES
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA – UABQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JAEDSON DOS SANTOS PEREIRA

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIETILENO TEREFALATO (PET):
OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS A PARTIR DA EQUAÇÃO DE
ARRHENIUS.**

CUITÉ-PB

2018

JAEDSON DOS SANTOS PEREIRA

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIETILENO TEREFALATO (PET):
OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS A PARTIR DA EQUAÇÃO DE
ARRHENIUS.**

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado a
Coordenação de licenciatura em Química da Universidade
Federal de Campina Grande - UFCG como requisito para
obtenção do título de licenciado em Química.

Orientadora: Dr^a Joana Maria de Farias Barros (UFCG)

CUITÉ-PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes - CRB 15 - 256

P436d Pereira, Jaedson dos Santos.

Degradação térmica do polietileno tereftalato (PET): obtenção de parâmetros cinéticos a partir da equação de Arrhenius. / Jaedson dos Santos Pereira. - Cuité: CES, 2018.

42 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) - Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2018.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. Polímeros. 2. Degradação térmica. 3. Parâmetros cinéticos de Arrhenius. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 547

**Trabalho de conclusão do curso defendido na Graduação em Licenciatura em Química
do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, em
março de 2018.**

Degradação térmica do Polietileno Tereftalato (PET): Obtenção de parâmetros cinéticos a partir da Equação de Arrhenius.

Banca Examinadora

Aprovado em ___/___/_____.

Prof^ª. Dr^ª. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora) (UABQ) (UFCG)

Prof^ª. Dr^ª. Jacqueline do Carmo Barreto (UABQ) (UFCG)

Prof^º. Dr^º. José Antônio Barros Leal Reis Alves (UABQ) (UFCG)

Aos meus avós Maria do Carmo da Silva Pereira (*in memorian*) e José de Souto Pereira (*in memorian*), os seres humanos ímpios donos de todos os ensinamentos de humildade e respeito adquiridos por mim até aqui. Gratidão e eternas saudades.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte serena de toda paz, amor, fé e esperança, pela dádiva da vida ofertada a mim, pelo dom de poder ser humano e enfrentar todas as adversidades da vida com notória sabedoria. Pela graça alcançada em superar todos os obstáculos propostos, com paciência e sabedoria, me oferecendo meios plausíveis para realização de todos os meus sonhos e objetivos na vida. Pela preocupação em me livrar de todo o mal e por ter me apresentado pessoas extraordinárias durante a realização do meu curso de graduação.

Aos meus pais, Marilene Batista dos Santos e Ricardo da Silva Pereira, por terem me conduzido muito bem na vida, desde a minha concepção, até os dias atuais, me oferecendo um leque de boas ações, ensinando-me com paciência e amor o caminho mais coerente a se seguir e o lado positivo de ser alguém fraterno e do bem. Pelos esforços feitos para assegurar meus estudos e superações físicas e psicológicas enfrentadas.

Ao meu padrasto, José Pedro de Araújo, pelo apoio e incentivo e por estar sempre disposto a me ajudar quando precisei.

Aos meus irmãos, Jacione, Jacicarlos, Jedson e Gustavo, pelas apostas de perseverança e pelo orgulho sentido por mim, pelo simples fato de estar me formando. Por todo o amor que temos uns pelos outros e pela certeza de que existe eternização nesse sentimento.

A minha namorada Arlândia Hillary, por todo amor, compreensão e positividade. Pela forma espetacular a qual conduz nosso relacionamento, sabendo diversificar as horas difíceis e ter me incentivado sempre quando pensei em desistir ou abandonar o curso ou alguma disciplina. Obrigado, por me fazer acreditar no improvável e por construir comigo toda essa caminhada árdua. Te amo.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Joana Maria de Farias Barros, pelo apoio de sempre, por ter se tornado muito mais que uma simples professora e orientadora, por me entender, aturar e contribuir durante todo o meu processo de formação. E principalmente por não ter me deixado desistir quando perdi o curso e estar do meu lado sempre.

Aos professores Dr^a Jacqueline do Carmo Barreto e Dr^o José Antônio Barros Leal Reis Alves, pela disponibilidade em fazer parte da minha banca examinadora para difundir experiências e conhecimentos acumulados ao longo de suas carreiras de sucesso profissional.

A todos os professores, não só do curso de Licenciatura em Química, mas todos que já tive até aqui, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pelo exemplo como profissionais e por instigarem e tocar meu desejo de aprender. Em especial a minha professora de história do ensino fundamental, Sebastiana Selma de Araújo Fernandes, e a Lenilda de Azevedo Silva por sempre estarem do meu lado e me aplaudirem em todas as minhas conquistas.

A Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité, professores e funcionários, pela dedicação e oportunidade, onde pude adquirir o conhecimento necessário, crescendo como pessoa.

A Renata Fernanda e Fabrícia Medeiros, ex-colegas de curso que me motivaram a chegar até aqui quando decidiram estudar para a primeira final (Química Geral I). Pela força, companheirismo e amizade construída, embora não pudemos ficar juntos até o fim do curso.

A minha idolatrável amiga-irmã Jussira Souto, meu grande páreo no curso, dona de toda a pureza e simplicidade do mundo. Obrigado por acreditar sempre nas minhas perspectivas, por sorrir e chorar comigo nas horas boas e ruins, por me apoiar, incentivar e compartilhar de algumas disciplinas árduas e aproveitadoras. Por me chamar de Jael e me motivar sempre e sempre. Te adoro amiga.

Aos meus colegas e amigos de curso, Erinete, Carol, Janaina, Jéssica, Ângela e Luís André, pela paciência e contribuição para a realização deste trabalho.

Aos meus eternos alunos e colegas de trabalho da EEEM. Severino Gregório Dantas, pela contribuição inexplicável de afeto e compreensão em todas as horas que precisei me ausentar. Pela prosperidade e pela credibilidade no meu sonho. Gratidão sempre. O tio vai graduar.

A minha família, avós, tios e tias, primos e primas, cunhadas e sobrinhos (Jadson Carlos, Lucas Gabriell, Jhonata Emanoel, Luzia Jamily, Nathan Pyetro e Maria Rebeca), por sentirem orgulho do que me tornei e acreditarem junto comigo nesse sonho.

Aos colegas de turma, pela ajuda e pelas brincadeiras durante este tempo em que estivemos juntos. Obrigada pela união, pelo companheirismo, pelos estudos em grupo, pelas viagens, pela valiosa amizade e por serem pessoas tão especiais.

A minha amiga Joanyny Kalyany Dantas pelo apoio e incentivo para continuação no curso além de outras performances naturais de fraternidade a mim expostas.

E a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

A degradação de polímeros é uma alteração na resistência à tração e de propriedades de um polímero ou produto à base de polímero sob a influência de um ou mais fatores ambientais tais como calor, luz ou de produtos químicos. Dentro de tal processo, consideram-se desejáveis, por exemplo, a biodegradação, deliberadamente diminuindo o peso molecular de um polímero para reciclagem, ou sua decomposição no ambiente. O presente trabalho traz um sequencial de experimentação simples, utilizando uma fonte de calor como principal atividade experimental, além disso, utiliza o processo de degradação térmica do Polietileno Tereftalato (PET) como subsídio para obtenção de parâmetros cinéticos. Partindo de cálculos numéricos e principalmente da equação de Arrhenius, foi possível determinar os fatores pré-exponenciais (A) e as energias de ativação (E_a) envolvidas nesse processo. Como meio de comparação, foram realizados os mesmos testes com o PET puro e após isso, com a adição de dois catalisadores específicos ao catalisador mesoestruturado MCM-41, o Al-MCM-41 e o La-MCM-41, através das comparações nos dados coletados, pode-se afirmar que embora os dois cátions trivalentes (Al^{3+}) e (La^{3+}) pertençam a mesma camada de valência, o catalisador com alumínio favoreceu o processo diminuindo a energia de ativação em função da presença de alumínio (íon trivalente, Al^{3+}) por substituição isomórfica ao silício (íon tetravalente, Si^{4+}) na estrutura do MCM-41 por gerar sítios ácidos de Bronsted. Já o catalisador com Lantânio, não foi satisfatório ao processo, uma vez que aumenta a energia de ativação envolvida, pois a presença de orbitais *f* disponíveis torna as terras raras com propriedades/comportamento químico bem característico aos elementos lantanídeos.

Palavras-chave: Polímeros, Degradação térmica, Parâmetros cinéticos de Arrhenius.

ABSTRACT

Polymer degradation is a change in the tensile strength and properties of a polymer or polymer-based product under the influence of one or more environmental factors such as heat, light or chemicals. Within such a process, for example, biodegradation is desirable, deliberately by lowering the molecular weight of a polymer for recycling, or decomposing it into the environment. The present work presents a simple experimentation sequence, using a heat source as the main experimental activity. In addition, it uses the thermal degradation process of Polyethylene Terephthalate (PET) as a subsidy to obtain kinetic parameters. Based on numerical calculations and mainly the Arrhenius equation, it was possible to determine the pre-exponential factors (A) and the activation energies (E_a) involved in this process. As a means of comparison, the same tests were performed with pure PET and after that, with the addition of two catalysts specific to the MCM-41, Al-MCM-41 and La-MCM-41 mesostructured catalysts, through comparisons in the (Al³⁺) and (La³⁺) cations belong to the same valence layer, the aluminum catalyst favored the process by decreasing the activation energy due to the presence of aluminum (trivalent ion, Al³⁺) by isomorphic substitution to silicon (tetravalent ion, Si⁴⁺) in the MCM-41 structure to generate Bronsted acid sites. However the catalyst with Lanthanum was not satisfactory to the process, since it increases the activation energy involved, since the presence of available f orbitals makes the rare earth with properties / chemical behavior very characteristic to the lanthanide elements.

Key words: Polymers, Thermal degradation, Arrhenius kinetic parameters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação gráfica do (pead).	20
Figura 2: Representação gráfica do (pebd).	21
Figura 3: Representação molecular estrutural do pet.	22
Figura 4: Ilustração da pedra-pomes natural.	22
Figura 5: Representação gráfica de zeólitas básicas.	24
Figura 6: Ralador utilizado para lixar a garrafa PET.	30
Figura 7: Mufla aquecedora utilizada na experiência.	31
Figura 8: Balança analítica usada para pesagem dos materiais.	31
Figura 9: Amostra de Al-MCM-41 usada na experiência.	32
Figura 10: Amostra do catalisador La-MCM-41 usado na experiência.	32
Figura 11: Amostra de PET pura e cadinho com resíduos da primeira análise térmica.	33
Figura 12: Cadinhos com resíduos da análise térmica utilizando os catalisadores.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de polímeros, abreviações dos nomes e principais processos de obtenção...	21
Tabela 2: Aplicação de TG em estudos com variabilidade de massa ou não.....	25
Tabela 3: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET puro.....	38
Tabela 4: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET+Al-MCM-41.....	39
Tabela 5: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET+La-MCM-41.....	39
Tabela 6: Parâmetros finais de Arrhenius obtidos ao final dos processos.	39

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Arrhenius..... 28

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Equação 2: Equação de conversão de massas34

$$\text{Conversão} = \frac{m_i - m_d}{m_i}$$

Equação 3: Equação da constante de velocidade36

$$k = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Equação 4: Equação linear da reta38

$$Y = a_0 + a_1 X$$

Equação 5: Equação para encontrar o fator linear a_0 38

$$a_0 = \frac{SY \cdot SX^2 - SX \cdot SXY}{n \cdot SX^2 - SX \cdot SX}$$

Equação 6: Equação para encontrar o fator linear a_1 38

$$a_1 = \frac{n \cdot SXY - SX \cdot SY}{n \cdot SX^2 - SX \cdot SX}$$

Equação 7: Equação para calcular a energia de ativação38

$$Ea = -a_1 \cdot R.$$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1. Polímeros	19
2.1.1 Polietileno de tereftalato (PET)	21
2.2. Peneiras moleculares	22
2.3. Análise térmica.....	25
2.4. Determinação do mecanismo de reação e parâmetros cinéticos	26
2.5. Determinação de parâmetros cinéticos de reações por termogravimetria com a utilização do método isotérmico	27
3. OBJETIVOS	29
3.1. Objetivo geral.....	29
3.2. Objetivos específicos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. Materiais utilizados.....	30
4.2. Métodos.....	30
4.2.1. Estudo da degradação térmica do PET	30
5. METODOLOGIA	34
6. CONCLUSÕES	41
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

As manifestações econômicas da degradação ambiental, certamente, são indicadores mais coerentes para quantificar a degradação do ambiente se comparados com o desflorestamento, erosão do solo ou poluição do ar. Inseridos em um contexto de estagnação econômica desde a metade do século XX, tornou-se um dos grandes problemas comuns aos países. O acúmulo de tal problema é crescente, se deixado em segundo plano, comprometerá o crescimento econômico, desse modo, proteção ambiental jamais seria uma preocupação supérflua para os países industrializados, nem para os em desenvolvimento (SINFRÔNIO, 2006).

A reciclagem de resíduos sólidos baseia-se na conservação de tais materiais em novos produtos com algum tipo de utilidade. Impulsionado pela diversidade de propriedades e características, é crescente o uso dos polímeros, que tem conduzido cada vez mais à utilização múltipla destes materiais e contribuído, intensivamente, para o agravamento da degradação ambiental, devido ao seu elevado tempo de degradação (SINFRÔNIO, 2006).

O presente trabalho utilizou um material misto bimodal, referenciado pelo tamanho dos poros, esse material foi inicialmente sintetizado e doado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pois não obtivemos êxito na sintetização do mesmo nos laboratórios da UFCG-CES, devido inúmeros fatores externos e ausência de condições e materiais dispostos.

Derivado da poli condensação do ácido tereftálico e do etilenoglicol, o polietileno tereftalado (PET) apresenta excelentes resistências térmicas, mecânicas e químicas, podendo ser aplicado como fibra, filme para embalagens, garrafas para bebidas e reforço em materiais de construção civil, devido a sua temperatura de transição vítrea, alta temperatura de fusão e boas propriedades mecânicas em temperaturas superiores a 175°C (SINFRÔNIO, 2006).

Quando a cristalização ocorre a partir do seu estado fundido, o PET se cristaliza sob a estrutura morfológica esferulítica, mas uma grande variedade de microestruturas pode ser desenvolvida no polímero, mudando-se as condições de cristalização: tamanho e forma dos cristalitos, sua fração, orientação e organização (SINFRÔNIO, 2006).

Dentre os vários tipos de peneiras moleculares existentes, destacam-se as zeólitas. Classicamente, zeólitas são estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados, baseadas no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados um ao outro por

compartilhamento de átomos de oxigênio. A estrutura contém vários canais e vazios interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água. Materiais zeolíticos são classificados de acordo com suas características morfológicas, diâmetro efetivo do poro, estrutura do cristal, composição química e ocorrência na natureza.

Nas zeólitas, a substituição dos átomos de silício pelos de alumínio, conduz à formação de cargas locais (-1) eletricamente neutralizadas pela presença de cátions associados. Três dos quatro sítios ativos encontrados nas zeólitas são associados como tal substituição atômica na rede. O quarto tipo de sítio ácido é o átomo de valência zero produzido no poro devido à redução do cátion metálico ou decomposição de complexos metálicos. Todos os sítios ativos são intracristalinos e residem na superfície interna dos poros e cavidades das zeólitas. Como consequência, as moléculas que podem ser expostas aos centros ativos são determinadas por sua forma e tamanho (SINFRÔNIO, 2006).

A eficiência dos materiais zeolíticos em processos catalíticos está associada a determinadas características destes materiais:

- ✓ Alta área superficial;
- ✓ Elevada capacidade de adsorção;
- ✓ Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a hidrofílicas;
- ✓ Estrutura que possibilita a formação de sítios ácidos;
- ✓ Tamanho de canais e poros semelhantes à maioria das moléculas das matérias primas utilizadas na indústria.

O fenômeno de seletividade nas zeólitas pode ser usado para direcionar o mecanismo da reação para o produto desejado, evitando assim, reações paralelas. Tal propriedade pode ser modificada pela criação de sítios ativos estereoespecíficos mediante a introdução de substâncias quirais adsorvidas na superfície.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Partindo dos pressupostos da industrialização e o crescente avanço no consumismo exacerbado da população, pode-se relacionar assim esses fatores preponderantes com um dos grandes problemas que a atualidade vem enfrentando, que é a degradação ambiental. Páreo a estagnação recorrente na economia, a degradação ambiental vem de forma abrupta se acumulando, podendo assim tornasse uma grande vilã para o crescimento econômico e social de países, sejam eles desenvolvidos ou apenas em desenvolvimento.

Para FOOK et al., (1995), não é claro, nem coeso, quantificar a degradação a partir de desflorestamentos, erosões de solos ou até mesmo poluições do ar, isso por que se acredita que as manifestações econômicas e a degradação ambiental estão intrinsecamente interligadas.

A reciclagem de resíduos sólidos no mundo vem sofrendo um grande avanço e intensificação, isso ocorre porque pretendem uma forma eficaz de se obter uma melhoria do sistema produtivo. Aliado a essa perspectiva, surge o crescente uso dos polímeros, justamente pelo motivo mais óbvio de que os mesmos ofertam um elevado tempo de degradação, todavia, podemos enxergar claramente um aumento do lixo produzido mundialmente.

Em linhas gerais, reciclagem de materiais sólidos é o ato humano de transformação dos materiais considerados inutilizáveis em um novo produto. A Enviromental Protect Agency (EPA) define reciclagem de materiais sólidos como sendo o ato de coletar, processar, comercializar e uso de materiais que podem ser considerados lixo, sendo que tais materiais possam ser utilizados várias vezes com a mesma finalidade específica.

O crescente uso dos polímeros, impulsionado pela diversidade de propriedades e características, tem conduzido cada vez mais a utilização múltipla destes materiais e contribuído, intensivamente, para o agravamento da degradação do ecossistema, devido ao seu elevado tempo de degradação. SINFRÔNIO, F.S.M., (2006).

Para tanto, podemos definir em consonância com dados da American Society for Testing of Materials (ASTM) quatro tipos distintos de reciclagem aplicadas diretamente a resíduos plásticos.

1. Reciclagem primária (aplicada a plásticos livres de impurezas);
2. Reciclagem secundária (aplicada para produzir bens com propriedades mecânicas inferiores);
3. Reciclagem terciária (aplicada para conversão de plásticos em produtos químicos básicos ou combustíveis);

De acordo com SCOOT et al., (1990), a reciclagem terciária quando empregada a resíduos plásticos, acontece a produção de óleo combustível e gás de síntese (mistura gasosa de CO e H₂).

4. Reciclagem quaternária (o lixo é queimado para produzir energia).

Para que haja um esquema de reciclagem economicamente viável, necessariamente requer que haja um custo de coleta e separação do lixo plástico balanceado durante todas as etapas e procedimentos, principalmente durante o processo de conversão (SINFRÔNIO, 2006). Dessa maneira, possibilitamo-nos enxergar o desenvolvimento notório de processos e materiais catalíticos com propriedades físico-químicas adequadas para redução desses custos, são procedimentos simbólicos que ampliam as possibilidades de restringir os produtos formados em compostos com alto valor de agregação, nesse fático discorrimento, podemos dizer que a reciclagem terciária pode tornar-se um forte meio de economia para a degradação ambiental, quando tratamos de um futuro promissor e tão perto.

Partindo desses pressupostos e em consonância com a literatura vigente, podemos encontrar diversos autores que produziram trabalhos utilizando o método do craqueamento de polímeros usando tanto catalisadores ácidos, quanto as chamadas zeólitas.

Circunstancialmente, existem dos tipos distintos de zeólitas, as microporosas que se comportam de forma ativa na ação catalítica, ela por sua vez, apresenta estruturas porosas particulares e uma acentuada acidez, mas que por apresentar poros de tamanhos pequenos com microcristais definidos, não é possível catálise de materiais que possuam um alto peso molecular (CORMA et al., 1997).

As zeólitas mesoporosas, também conhecidas como peneiras moleculares, a exemplo a MCM-41 (Mesoporous Molecular Sieves-41), por apresentarem caráter amorfo, desenvolvem um fraco desempenho catalítico. Nesse caso, podemos condicionar combinações intrínsecas entre tais materiais e conseqüentemente conseguir idealizar uma ação catalítica de eficiência considerada aceitável.

O MCM-41 é uma peneira molecular bastante promissora pela facilidade de síntese com fontes de sílica alternativas e estrutura que favorece uma gama de aplicações. Estes materiais mesoporosos apresentam poros bem definidos, assim como grandes áreas superficiais; volume de poros ajustáveis e alta estabilidade térmica e química (FONTES et al., 2016).

Tradicionalmente MCM-41 são sintetizados a partir de fontes comerciais, porém existe uma variedade de fontes alternativas que podem ser usadas visando à redução do impacto integral ou parcial desses resíduos (FONTES et al., 2016).

MCM-41 se destaca como um dos membros mais importantes do grupo das peneiras moleculares, inicialmente descobertos por pesquisadores da MOBIL, mais precisamente na década de 90, ela exibiu um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais, que permite o acesso a moléculas grandes, tais como, polietilenoglicol (PEG), celulose, triacilglicérides, ácidos graxos e ácido fosfotúngstico, possui excelente estabilidade térmica, além da vasta aplicação catalítica em um número maior de substratos do que as zeólitas comuns. (JÚNIOR et al., 2013).

MCM-41 é comumente obtida por síntese hidrotermal utilizando hidróxido de sódio ou amônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio como direcionador, além de ortossilicato de tetra etila (TEOS) como fonte de sílica. O emprego de TEOS na síntese hidrotermal de MCM-41 sob condições alcalinas traz a inconveniência do efeito tóxico. (JÚNIOR et al., 2013).

2.1 Polímeros

Os polímeros são considerados macromoléculas, formadas pela união de moléculas menores através de ligações covalentes. Essas pequenas moléculas que se repetem na cadeia polimérica, são chamadas de monômeros. Do ponto de vista conceitual, o polímero mais simples é o polietileno, cuja estrutura é formada por centenas de CH_2 , unidos por ligação covalente.

Para comprovação científica podemos indicar que existem dois tipos de polímeros conhecidos: os naturais (DNA, celulose (madeira) e os carboidratos, e os sintéticos (plásticos). A pesquisa necessariamente utilizará os polímeros sintéticos como meio de estudo, uma vez que os mesmos são produzidos pela ação do homem.

Os polímeros podem ser divididos em três grupos, de acordo com as suas aplicabilidades industriais: borracha ou elastômeros, fibras e plásticos.

1. Os elastômeros, conhecido usualmente como borrachas, são polímeros que possuem uma alta elasticidade, assim os mesmos podem graças a condições naturais voltarem ao seu estado inicial.

2. As fibras, são polímeros constituídos de macromoléculas lineares que possuem uma alta resistência mecânica, podendo as mesmas resistirem a variações de temperatura entre - 50° a 150°.
3. Os plásticos, por sua vez, são polímeros encontrados na composição final de forma sólida com resistência ambiente.

Partindo dos pressupostos químicos, os polímeros podem ser classificados levando em consideração à forma da cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados em:

- lineares, quando a cadeia não possuir ramificações;
- ramificados quando a cadeia apresenta pequenas cadeias laterais (ramificações);
- reticuladas quando as cadeias estão unidas por ligações químicas cruzadas.

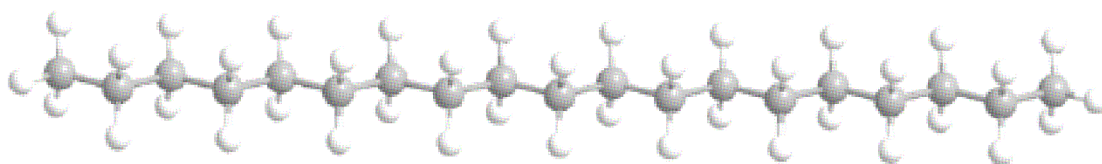
Também podemos classificá-los levando em consideração as suas moldagens quando expostos ao calor em:

- Termorrígidos, são aqueles que formados por cadeias cruzadas, não podem ser remodelados.
- Termoplásticos, são aqueles que formados por cadeias lineares ou cruzadas, podem ser remodelados.

Os polietilenos podem ser caracterizados de acordo com as suas propriedades, entre elas tem-se a densidade, o índice de fluidez, as características de processamento, a resistência química, a opacidade, e as propriedades superficiais e mecânicas SINFRÔNIO, (2006).

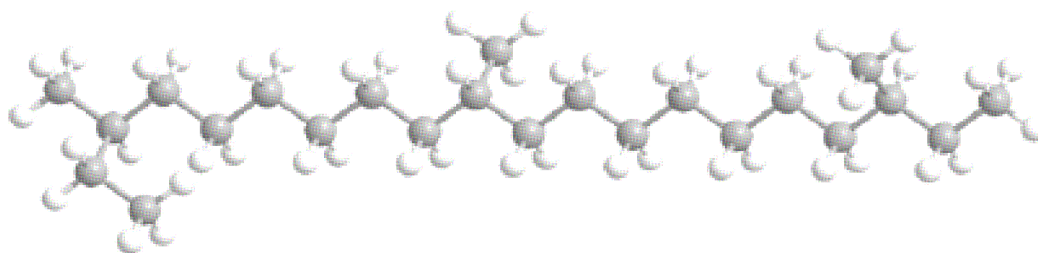
De forma geral, o polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta moléculas com alto teor de ramificações, podendo assim ser utilizado em filmes, embalagens, recipientes, brinquedos etc., por outro lado, o polietileno de alta densidade (PEAD) não apresenta quase nenhuma ramificação em sua estrutura, tornando-o mais rígido e resistente a tração, o mesmo apresenta uma moderada resistência a quedas e é utilizado em bombonas, garrafas, materiais hospitalares, etc.

Figura 1: Representação gráfica do (pead).



Fonte: SINFRÔNIO (2006).

Figura 2: Representação gráfica do (pebd).



Fonte: SINFRÔNIO (2006).

A produção de polímeros no mundo é considerada muito excessiva, assim como o seu uso, atualmente alguns deles são produzidos através de quatro processos distintos, como disposto na Tabela abaixo.

Tabela 1: Tipos de polímeros, abreviações dos nomes e principais processos de obtenção.

Tipo de polímero	Abreviação do nome	Processo de obtenção
Polietileno de tereftalato	PET	-
Polietileno de alta densidade	PEAD	Suspensão/Solução
Poli(cloreto de vinila)	PVC	-
Polietileno de baixa densidade	PEBD	Alta pressão/ Fase gasosa
Polipropileno	PP	-
Poliestireno	OS	-
Outros: PC, PU, ABS	-	-

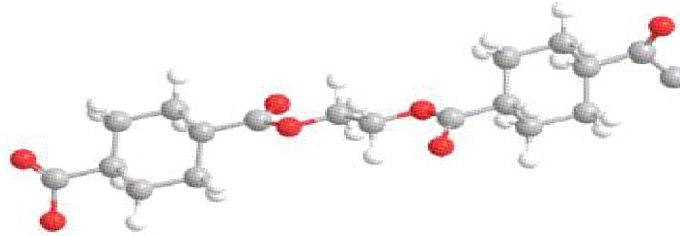
Fonte: SINFRÔNIO (2006).

2.1.1 Polietileno de tereftalato (PET)

O PET é produzido pelos monômeros etileno glicol e o ácido tereftálico, através de uma reação de condensação, nessa reação química além da geração de poliméricos temos como produto formado também a água (H₂O).

O PET é um termoplástico que apresenta diversas propriedades como leveza, teor cristalino, facilidade de moldagem, além de características próprias de resistência química, mecânica e térmica.

FIGURA 3: Representação molecular estrutural do pet.



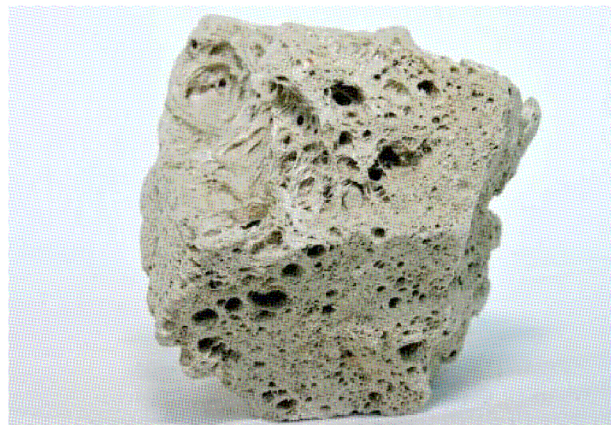
Fonte: SINFRÔNIO (2006).

2.2. Peneiras moleculares

As peneiras moleculares são grandes fontes de pesquisas evidenciadas por diversas áreas da ciência na atualidade, como por exemplo, na geologia, na bioquímica, na mineralogia, na química, entre outros. O que parece ao olho humano como compacto e denso, com uma superfície lisa e contínua, pode ser na realidade uma superfície constituída de poros extremamente pequenos, perceptíveis somente com o auxílio de equipamentos especiais (MASCARENHAS, 2001).

Um exemplo claro de uma peneira molecular é a pedra-pomes, a mesma apresenta uma porosidade altamente visível e não necessitamos de nenhum aparelho para conseguir observar a ação dos macroporos.

FIGURA 4: Ilustração da pedra-pomes natural.



Fonte: SILVA, P.H. (2014).

Por possuírem alto valor científico, as peneiras moleculares despertam diversos interesses de pesquisa, tanto em laboratórios, como em indústrias. O principal tipo de peneira molecular conhecido são as zeólitas.

Zeólitas são estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados, baseadas no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados um ao outro por compartilhamento de átomos de oxigênio (CIOLA, 1981).

A estrutura contém vários canais e vazios interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água. No entanto, é possível estender tal definição para materiais com estruturas análogas, contendo tetraedros de outros elementos, tais como, PO_4 , GaO_4 , etc. (LUNA, 2001).

Devido a uma grande diversidade de materiais zeólíticos, existem formas corretas de classificação para cada um deles, essas classes seguem os padrões de suas características (SINFRÔNIO, 2006):

- Morfológicas;
- Diâmetro do poro;
- Estruturação do cristal;
- Composição química;
- Ocorrência na natureza.

A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classifica as diversas zeólitas utilizando suas próprias normas, essa classificação codifica as zeólitas em três letras relativas à sua estrutura, essa ação independe das suas constituições.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como (LUZ, 1994):

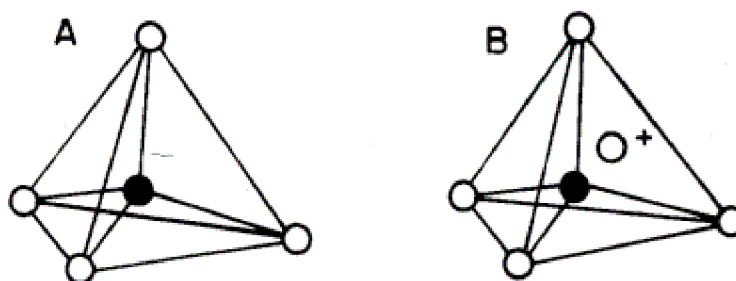
- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores e
- h) propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas.

Na estrutura geral das zeólitas, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. (LUZ, 1994).

FIGURA 5: Representação gráfica de zeólitas básicas.



Fonte: LUZ (1994).

As zeólitas são um dos materiais acessíveis que vem recebendo bastante atenção para a remoção de contaminantes de efluentes industriais e no tratamento de água. As zeólitas são sólidos que tem a capacidade de reter em sua superfície, certos componentes de uma fase fluida, e podem ser naturais ou sintéticas e apresentam como principais características, ser peneiras moleculares, trocadoras iônicas e catalisadores. (MOUSSAVI et al., 2011 apud NETTO, 2011).

De acordo com Payra e Dutta (2003 apud BIESEKI, 2016) as zeólitas podem ser definidas como materiais porosos, que apresentam cavidades e canais que podem ter tamanho igual ou inferior a 2 nm, o que as classifica como peneiras moleculares microporosas. Esta porosidade resulta de uma estrutura tridimensional organizada, isto é, uma estrutura cristalina. Estas estruturas cristalinas possuem sistemas de canais diferentes que podem ser classificados em: unidimensionais, bi-dimensionais e tri-dimensionais. O tamanho permitido de molécula que pode entrar nos poros é controlado pela abertura dos anéis, que podem ser pequenos ($3 < \theta < 5 \text{ \AA}$), médios ($5 < \theta < 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 < \theta < 9 \text{ \AA}$) e extragrandes ($\theta > 9 \text{ \AA}$).

Segundo Petkowicz (2009), as zeólitas estruturalmente são compostas por tetraedros TO_4 ($T = \text{Si, Al}$) ligados entre si pelo átomo de oxigênio, isto é, cada átomo de oxigênio é

compartilhado por dois tetraedros, resultando em tetraedros de alumina (AlO₄)⁻⁵ e sílica (SiO₄)⁻⁴.

2.3. Análise térmica

A análise térmica de um material se baseia num meio alternativo para analisar a mudança de propriedades de uma determinada amostra, que intrinsecamente está ligada a uma mudança de temperatura.

Tal procedimento objetiva-se na avaliação de propriedades físicas em função da temperatura e refletem mudanças tanto químicas, quanto físicas. Atualmente diversos métodos são conhecidos, sendo que vale apenas ressaltar os mais utilizados, que é a termogravimetria. A termogravimetria (TG ou TGA) é aplicada em resíduos poliméricos com a finalidade de elucidar o processo de degradação térmica dos mesmos.

A função dessa análise térmica é realizar monitoramento da massa em função da temperatura (modo varredura) ou em função do tempo (modo isoterma) e pode ser aplicado em três modos diferentes: isotérmico ou estático, quase-estático e dinâmico.

Essa técnica de análise pode ser aplicada tanto em estudos onde exista variação de massa, como onde não há, como está disposto na Tabela 2.

TABELA 2: Aplicação de TG em estudos com variabilidade de massa ou não.

COM VARIACÃO DE MASSA		SEM VARIACÃO DE MASSA
MUDANÇAS FÍSICAS		Fusão
Sublimação	Oxidação	Cristalização
Vaporização	Redução	Transição vítrea
Adsorção	Decomposição	
Absorção	-	

Fonte: MASCARENHAS (2001).

Pode-se destacar os principais métodos termogravimétricos como (MASCARENHAS, 2001):

- Dinâmico: onde a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta;

- Isotérmico: a temperatura é mantida constante, sendo registrada a variação da massa em função do tempo.

2.4. Determinação do mecanismo de reação e parâmetros cinéticos

A cinética química originalmente baseia-se em estudos empíricos de reações homogêneas em fases gasosas, todavia vale salientar que esse mesmo conceito pode ser posteriormente aplicado para soluções e eventualmente para reações em fases sólidas.

O estudo cinético das reações homogêneas tem como objetivo principal determinar parâmetros cinéticos que possam ser utilizados para presumir a estabilidade de determinadas substâncias químicas, que segue preferencialmente duas linhas principais de pesquisas distintas: aquecimento isotérmico e/ou não isotérmico (dinâmico). (BROWN, 2001).

Tal estudo não necessariamente oferece facilidade explícita, pois, o estudo cinético no estado sólido parte dos princípios cinéticos de fases homogêneas, por isso para que tal processo possa ser realizado, é necessário o controle de algumas variáveis pertinentes originalmente heterogêneas, como por exemplo, tamanho e forma das partículas (OZAWA, 1965).

Para (NETO, 2010), as técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas para a realização de alguns estudos no estado sólido e isso tem o propósito de determinação dos parâmetros cinéticos necessários e requeridos, como por exemplo a energia de ativação (E_a), o fator de frequência (A) e a ordem de reação.

É possível presumir que a partir desses parâmetros a variação de uma determinada propriedade da amostra se caso aquecermos a mesma, nesse caso teremos um estudo cinético dinâmico, ou mantermos a temperatura constante, e nesse caso teremos um estudo cinético isotérmico.

Nos casos em que a reação estudada oferece e envolve uma variação da massa (Δm) em função do aumento da temperatura oferecido ao sistema, podemos fazer as análises cinéticas através da termogravimetria.

Qualquer metodologia analítica que é capaz de medir o consumo de um reagente ou a formação de um determinado composto pode ter suas medições convertidas em gráficos em função do tempo (t) ou temperatura (T). (BROWN, 2001).

De acordo com a literatura vigente, os casos em que envolvem estudos cinéticos isotérmicos, as amostras envolvidas são submetidas a pelo menos quatro temperaturas constantes, enquanto que para os estudos cinéticos não-isotérmicos, as amostras são aquecidas sob uma ou mais razões de aquecimentos constantes.

Por sua vez, os métodos cinéticos isotérmicos se assemelham as cinéticas homogêneas e produzem resultados em função do tempo (t), já os métodos cinéticos não-isotérmicos produzem resultados em função da temperatura (T).

Para muitos autores, o estudo cinético não-isotérmico ou dinâmico através da termogravimetria pode ser feito por aproximação linear baseando-se em alguns cálculos integrais partindo dos pressupostos da equação de Arrhenius. Por outro lado, temos o estudo cinético isotérmico que através da termogravimetria utiliza a Equação de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos, por exemplo a energia de ativação (E_a).

2.5 Determinação de parâmetros cinéticos de reações por termogravimetria com a utilização do método isotérmico

Tal método é bastante utilizado para definição de parâmetros cinéticos de decomposições de estados sólidos, para tal ação é necessário que se tracem gráficos de frações decompostas (α) em função da variável tempo (t), nessas condições é importante manter-se as temperaturas (T) constantes no local de interesse. Essa ideologia no processo permite que possamos diferenciar esse método do não-isotérmico, pois a possibilidade de obtermos medidas de α em função do tempo (t) é o diferente desse estudo em relação ao dinâmico.

No estudo isotérmico, diferente do dinâmico, que utiliza a razão de aquecimento para obter todas as curvas termogravimétricas, a razão de aquecimento é sempre a mesma, sendo possível a variação das temperaturas das isothermas e análise do tempo de decomposição para obtenção de uma faixa onde há perda de massa. No entanto, existe uma possível desvantagem de um estudo em relação a outro, o isotérmico necessita de tempos considerados longos para obtenção simbólica dos dados.

A equação de Arrhenius é utilizada em estudos cinéticos isotérmicos, de forma empírica e depois fundamentada com teorias provenientes dos estudos dos gases, teoria de colisão, e estudo de soluções, teoria do estado de transição (BROWN, 2002). Tal equação consegue calcular a energia de ativação, que é dada pela equação (1.0).

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.0)$$

A equação de Arrhenius comumente conhecida, traz nessa ordem, A que representa o fator frequência ou termo pré-exponencial, a energia de ativação E_a , a constante dos gases R que vale ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e a temperatura T (K).

3. OBJETIVOS

Nessa abordagem, respectivamente, utilizar-se-á a Equação de Arrhenius como base legal para desenvolvimento e análise dos parâmetros cinéticos encontrados nas reações delimitadas durante o processo experimental de determinação da constante de velocidade e energia de ativação decorrentes da degradação térmica e catalítica do (PET).

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é determinar a constante de velocidade e energia de ativação envolvidas na degradação térmica e catalítica do processo de degradação do Polietileno Tereftalato (PET) puro e utilizando dois catalisadores específicos, o La-MCM-41 e o Al-MCM-41, utilizando como princípio norteador a Equação de Arrhenius.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar a degradação térmica e catalítica da degradação do Polietileno Tereftalato (PET) puro e com a adição dos catalisadores La-MCM-41 e Al-MCM-41;
- Determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos na degradação do PET puro e com a adição dos catalisadores La-MCM-41 e Al-MCM-41.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

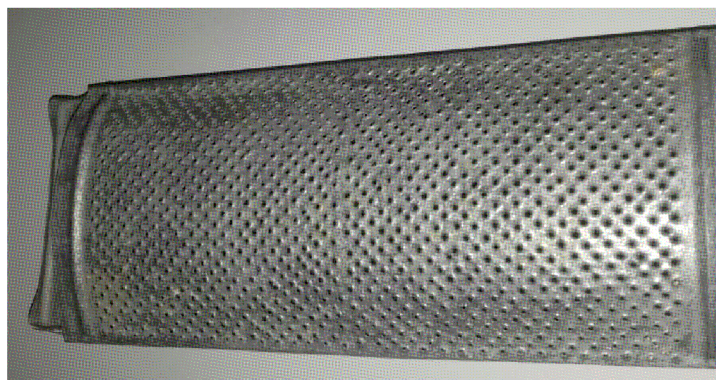
- 1 Garrafa de Polietileno Tereftalato (PET) transparente;
- 1 Ralador feito de ferro;
- 1 Mufla pré-aquecida na temperatura necessária para cada etapa;
- 1 Espatula de alumínio;
- 12 Cadinhos de alumina;
- 1 Balança analítica (precisão de $\pm 0,001\text{g}$).

4.2. Métodos

4.2.1. Estudo da degradação térmica do PET

Inicialmente foi necessário deixar o material sólido da garrafa de Polietileno de Tereftalato em forma de pó, para isso usou-se uma espécie de ralador feito de ferro, após feita a raspagem, o material em pó do PET foi coletado para análise.

Figura 6: Ralador utilizado para lixar a garrafa PET.



Fonte: Dados da pesquisa.

Após esse procedimento, ligou-se a mufla sequencialmente a 58°C, 100°C, 150°C e 200° C. Foi necessário a utilização dessas temperaturas baixas, tendo em vista que ao passar dos 250°C o PET, material utilizado como amostra, desapareceu notoriamente.

Figura 7: Mufla aquecedora utilizada na experiência.



Fonte: Dados da pesquisa.

No intervalo de espera, para que a mufla estabilizasse na temperatura requerida para cada etapa, pesou-se os cadinhos na balança analítica, depois disso, zerou-se a balança e adicionou-se cerca de 0,441 g da amostra de Polietileno Tereftalato pura, foram pesados e os valores referentes as pesagens, anotados posteriormente.

Após isso, as amostras foram colocadas dentro da mufla e pesadas em intervalos de tempo cronometrados referentes a 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, todas as pesagens foram anotadas para realização do tratamento de dados posteriormente.

Em seguida, o material residual, que ficou nos cadinhos de alumina foram descartados na pia.

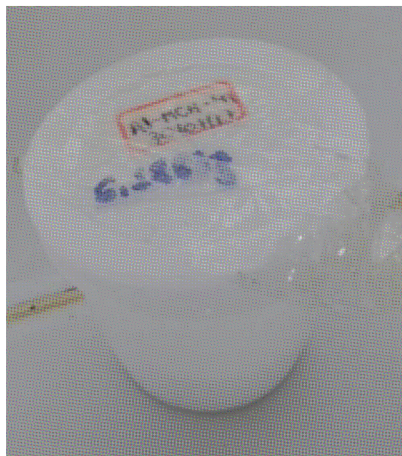
Figura 8: Balança analítica usada para pesagem dos materiais.



Fonte: Dados da pesquisa.

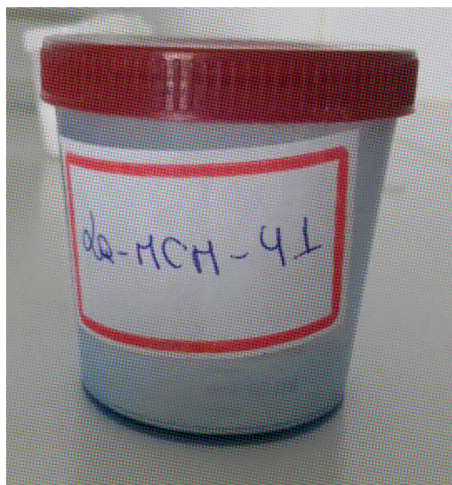
O procedimento acima supracitado, foi feito também com a amostra do PET adicionando a ele 10% do catalisador Al-MCM-41 em relação a massa inicial do PET e posteriormente, 10% do catalisador La-MCM-41

Figura 9: Amostra de Al-MCM-41 usada na experiência.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 10: Amostra do catalisador La-MCM-41 usado na experiência.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 11: Amostra de PET pura e cadinho com resíduos da primeira análise térmica.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 12: Cadinhos com resíduos da análise térmica utilizando os catalisadores.



Fonte: Dados da pesquisa.

Toda a parte experimental foi realizada no Laboratório de Química Geral e Inorgânica (H-10) do Centro de Educação e Saúde (CES) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Os catalisadores foram sintetizados na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e doados posteriormente, uma vez que não foi possível a sua síntese no campus do CES, pois houveram imprevistos e/ou falta de condições e materiais dispostos no mesmo que impossibilitaram a realização dos experimentos de síntese do Al-MCM-41 e Al-MCM-41.

5. METODOLOGIA

Depois de realizadas todas as etapas experimentais, com as amostras de PET pura, PET+Al-MCM-41 e PET+La-MCM-41, deu-se início ao tratamento dos dados encontrados.

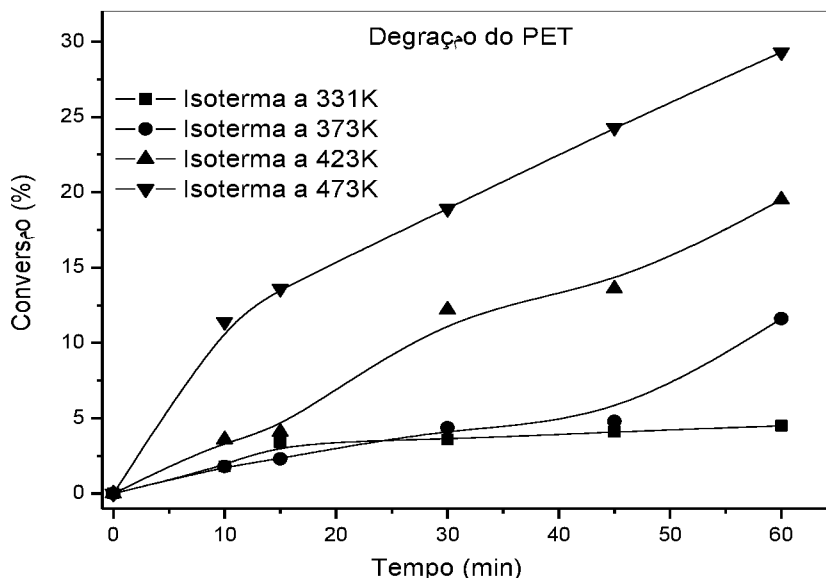
Primeiramente, calculou-se as perdas de massa de cada amostra levando em consideração as massas iniciais pesadas do PET, subtraídas do peso dos cadinhos após os tempos determinados na mufla.

Após isso, calculou-se os fatores de conversão para todas as amostras, utilizando a equação abaixo 2.0 (LEVENSPIEL, 1983).

$$\text{Conversão} = \frac{m_i - m_d}{m_i} \quad (2.0)$$

Tal equação, apresenta os parâmetros m_i , sendo a massa inicial da amostra e m_d , a massa decomposta e conseqüentemente perdida na degradação. Com esses dados foi possível montar os gráficos das isotermas de cada amostra, levando em consideração os fatores de conversão em função do tempo (min), como estão dispostas nas figuras abaixo.

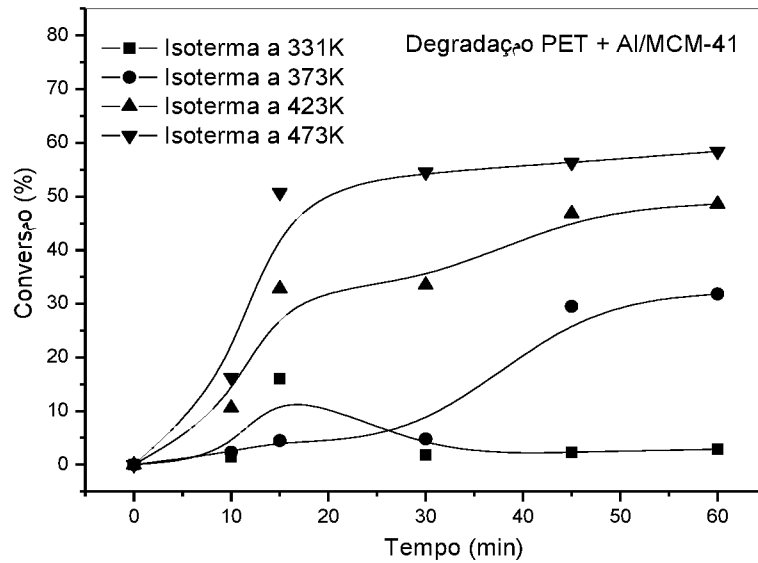
Gráfico 1: Isotermas da degradação do PET.



Fonte: Dados da pesquisa.

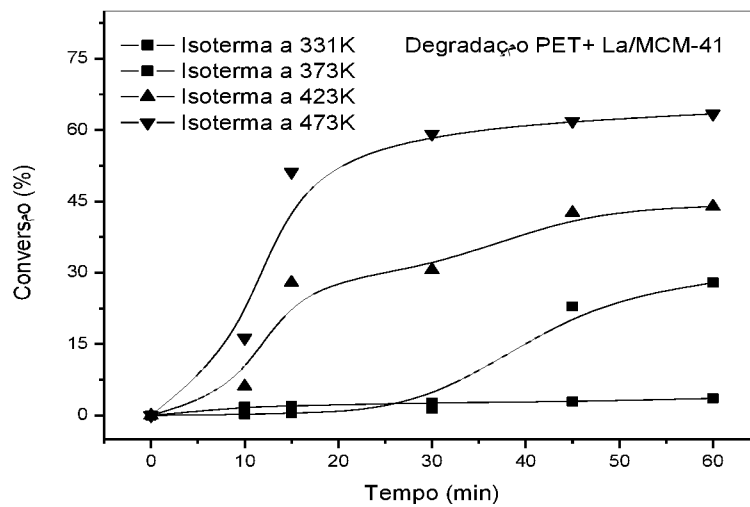
O Gráfico 1, expõe o comportamento da amostra do PET puro, no procedimento de degradação nas temperaturas de 331 k, 373 k, 423 k e 473 k, ou seja, mostra curvas isotermas obtidas quando levado em consideração os fatores de conversão em função do tempo de degradação.

Gráfico 2: Isotermas da degradação do PET na presença do catalisador Al-MCM-41.



Fonte: Dados da pesquisa.

Gráfico 3: Isotermas da degradação do PET na presença do catalisador La-MCM-41.



Fonte: Dados da pesquisa.

É possível perceber nitidamente que existem diferenças plausíveis nas curvas de isotermas dos catalisadores adicionados na amostra do PET pura, podemos identificar curvas com acentuações diferentes tanto quando comparamos os dois catalisadores, ou se compararmos o catalisador Al-MCM-41 e o La-MCM-41 com a amostra de PET pura. Como a ação catalítica dos dois substituintes é diferente uma da outra, podemos assim dizer a degradação térmica do PET puro e com a adição dos catalisadores sofrem ações diferentes.

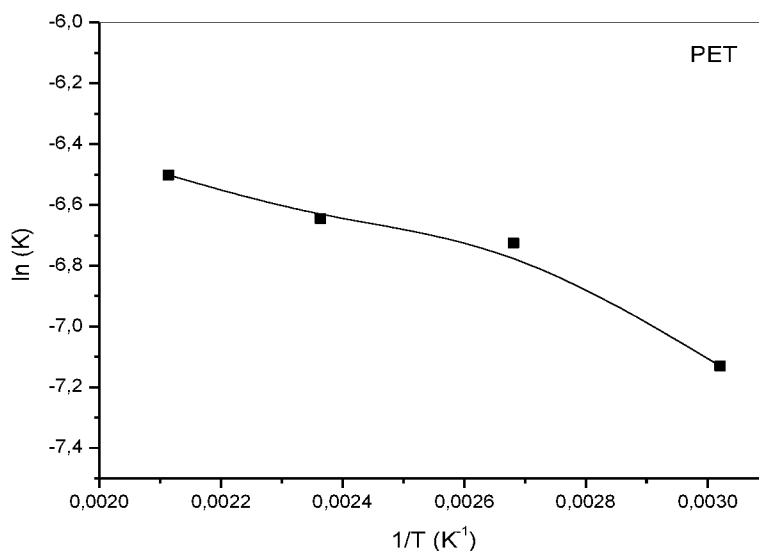
Posteriormente a essa etapa, calculou-se as constantes de velocidade (k), levando em conta todos os fatores de conversão encontrado nos cálculos anteriores e para todas as etapas. Tais cálculos foram possíveis graças a equação 3.0 (FOGLER, 1999).

$$k = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3.0)$$

Dessa forma, plotando o logaritmo de k (lnk) que é o logaritmo da constante de velocidade no eixo Y, pelo inverso da temperatura (1/T) em escala absoluta, no eixo X, podemos obter uma reta, cujo coeficiente angular é característico de sua reação, e esse coeficiente angular é igual ao negativo da energia de ativação dividido pela constante dos gases (R=8,314 j/mol.K).

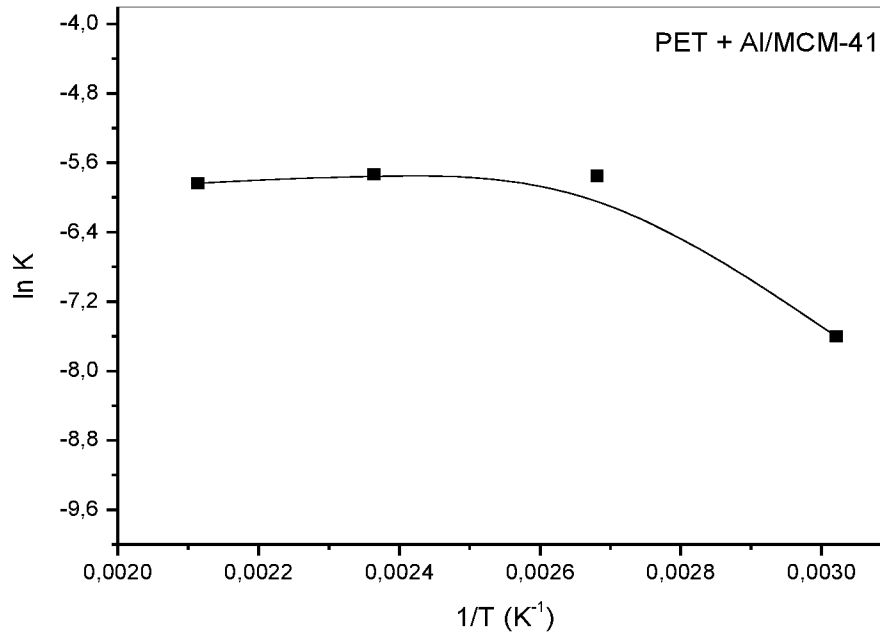
Assim, plotou-se gráficos utilizando as informações dos dados da pesquisa, os mesmos estão sequencialmente distribuídos abaixo, e representam justamente o comportamento de Arrhenius.

Gráfico 4:Comportamento de Arrhenius na degradação térmica do PET.



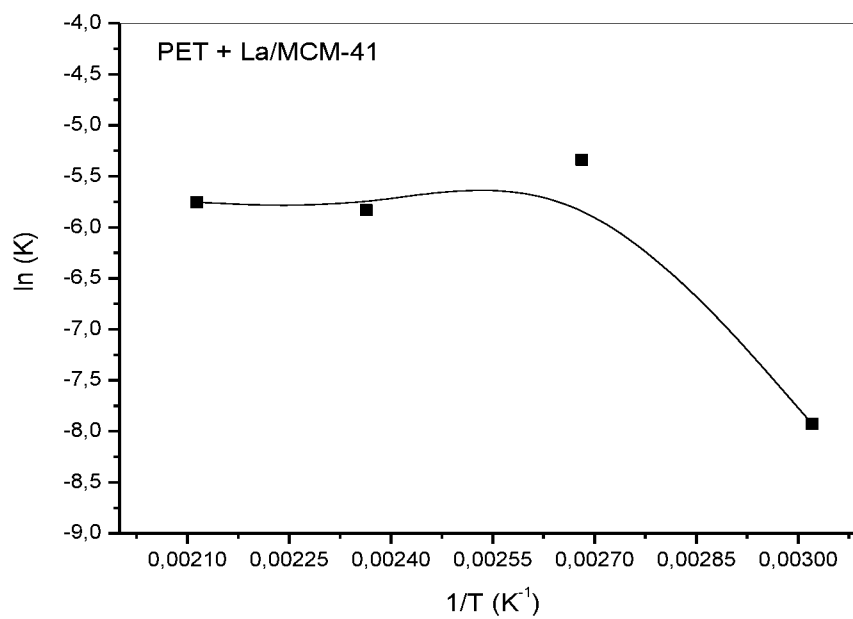
Fonte: Dados da pesquisa.

Gráfico 5: Comportamento de Arrhenius da degradação térmica do PET com o catalisador Al/MCM-41.



Fonte: Dados da pesquisa.

Gráfico 6: Comportamento de Arrhenius da degradação térmica do PET com o catalisador La/MCM-41.



Fonte: Dados da pesquisa.

Depois de calculados os dados elencados acima, pode-se definir os parâmetros de Arrhenius, dessa maneira, através de uma regressão linear e partindo das equações 4.0, 5.0 e 6.0 (BOLDRINI et al, 1980), encontrou-se os parâmetros pretendidos na pesquisa, nesse caso, o fator pré exponencial (A) e a energia de ativação (Ea).

$$Y = a_0 + a_1X \quad (4.0)$$

$$a_0 = \frac{SY \cdot SX^2 - SX \cdot SXY}{n \cdot SX^2 - SX \cdot SX} \quad (5.0)$$

$$a_1 = \frac{n \cdot SXY - SX \cdot SY}{n \cdot SX^2 - SX \cdot SX} \quad (6.0)$$

Com os dados da tabela abaixo, pode-se calcular os parâmetros de Arrhenius pretendidos, utilizando os valores da degradação do PET puro.

Tabela 3: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET puro.

X	Y	XY	X²
0,00302	-7,1309	-0,02154	0,00000912
0,00268	-6,72543	-0,01802	0,000007182
0,00236	-6,64539	-0,01568	0,000005569
0,00211	-6,50229	-0,01732	0,000004452
SX= 0,01017	SY= -27,00401	SXY= -0,06896	SX²= 0,000010021

Fonte: Dados da pesquisa.

Partindo da equação da reta (4.0) em comparação com a equação de Arrhenius $\ln K = \ln A - E_a/RT$ (LEVENSPIEL, 1983), calculou-se o fator pré exponencial, como sendo igual ao $\ln A$, que é o exponencial de A_0 , segundo a equação supracitada, e a energia de ativação (Ea), como sendo:

$$A_1 = -E_a/R \Rightarrow$$

$$E_a = -a_1 \cdot R. \quad (7.0)$$

Segue explícito abaixo, as tabelas que contém os valores referentes a PET+Al-MCM-41 e La-MCM-41, utilizados nos cálculos, respectivamente.

Tabela 4: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET+Al-MCM-41.

X	Y	XY	X²
0,00302	-7,6009	-0,02132	0,00000912
0,00268	-5,75087	-0,01541	0,000007182
0,00236	-5,73218	-0,01353	0,000005569
0,00211	-5,83617	-0,01231	0,000004452
SX= 0,01017	SY= -27,92012	SXY= -0,06257	SX²= 0,000010021

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 5: Valores utilizados para calcular os parâmetros para o PET+La-MCM-41.

X	Y	XY	X²
0,00302	-7,92941	-0,02395	0,00000912
0,00268	-5,33914	-0,01431	0,000007182
0,00236	-5,83275	-0,01377	0,000005569
0,00211	-5,75402	-0,01214	0,000004452
SX= 0,01017	SY= -24,85532	SXY= -0,06417	SX²= 0,000010021

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 6: Parâmetros finais de Arrhenius obtidos ao final dos processos.

AMOSTRAS	Fator pré exponencial (A)	Energia de Ativação (E_a) KJ/mol.k
PET	$1,114 \times 10^{-3}$	5,37
Al-MCM-41	$26,469 \times 10^{-6}$	1,11
La-MCM-41	$390,472 \times 10^{-3}$	17,40

Fonte: Dados da pesquisa.

Mediante a obtenção dos parâmetros de Arrhenius, dispostos na Tabela acima, podemos afirmar que a degradação térmica do PET puro resulta numa energia de ativação (E_a) considerada média quando comparamos com a energia de ativação com o catalisador Al-MCM-41 que foi pequena e como o La-MCM-41 que é considerada muito alta.

Relacionados com os fatores pré exponenciais, também é perceptível uma diferença significativa, pois a amostra do PET pura resultou em um valor de $1,114 \times 10^{-3}$, considerado pequeno se comparado com o valor obtido para a amostra com o catalisador Al-MCM-41 e com La-MCM-41.

Tais comportamentos existem, porque a ação catalítica dos materiais, na degradação foram distintas e cada uma trouxe uma gama de características diferentes, tanto em relação a

energia de ativação, quanto aos fatores pré-exponenciais encontrados após a regressão linear utilizando o método de Cramer.

6. CONCLUSÕES

Partindo desses pressupostos, é possível afirmar que a energia de ativação envolvida em um processo é a energia necessária para que o evento ocorra, ou seja, de acordo com o perfil reacional aonde se compara a energia em função do tempo, é a energia para transpor uma barreira de ativação necessária para que haja a conversão de reagentes em produtos, a presença de um catalisador é muitas vezes necessária para diminuir essa energia de ativação e dessa forma facilitar e/ou acelerar o processo reacional.

A presença do catalisador mesoestruturado tipo MCM-41 contendo alumínio (Al/MCM-41) favoreceu a reação uma vez que diminuiu em aproximadamente 80% a energia necessária para a degradação do PET quando comparado ao processo de degradação térmico. Esse catalisador deve favorecer ao processo provavelmente em função da presença de alumínio (íon trivalente, Al^{3+}) por substituição isomórfica ao silício (íon tetravalente, Si^{4+}) na estrutura do MCM-41 gerar sítios ácidos de Bronsted.

Já a amostra contendo lantânio não foi satisfatória ao processo, uma vez que aumenta a energia de ativação envolvida, embora o lantânio também seja um cátion trivalente (La^{3+}) é de conhecimento científico que a presença de orbitais *f* disponíveis torna as terras raras com propriedades/comportamento químico bem característico aos elementos lantanídeos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Astm, E. "399-90:"**Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials.**" Annual book of ASTM standards 3.01 (1997): 506-536.

BIESEKI, L. **Síntese de Silicogermanatos Zeolíticos empregando compostos amônio quaternários como direcionadores de estrutura.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal- RN, 2016.

Bipm, I. E. C., IsO IFcc, and I. U. P. A. P. IUPAc. "OImL." Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement 19931 (1995).

BOLDRINI, J.L et al. **Algebra linear.** Departamento de Matemática da Universidade Estadual de Campinas. 3ª Ed. Editora Harbra Ltda. São Paulo, 1980.

BROWN ME. ed. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications.** 2.ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001. p.181-214. (Hot topics in thermal analysis and calorimetry, v.1).

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise,** Editora Moderna LTDA., São Paulo, 1981.

Coleta seletiva de resíduos urbanos – Conscientização e importância da reciclagem. II Encontro de Extensão da UFPB. João Pessoa (1995).

CORMA, A.; **Chem. Rev.,** 97 (1997) 2373.

FOGLER, H.S.; **Elements of Chemical Reaction Engineering,** Third edition Prentice Hall Inc., New York, 1999.

FONTES, M.S.B., COSTA, C.C., MELO, D.M.A., VIANA, L.M., RIBEIRO, S.O., SANTOS, L. M.; **Síntese do Al-MCM-41 usando como fonte de sílica o cascalho de perfuração de poços de petróleo.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 2016.

FOOK, M. V. L., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., SOUZA, N. A., SANTOS, Z. I. G.;

<https://www.epa.gov/> acesso em 23/12/2017.

JÚNIOR, O.S.L., CAVALCANTI, R.M., MATOS, T.M., VENÂNCIO, J.B., BARROS, I.B.,
JÚNIOR, V.F.V., BARROS, I.C.L.; **Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando
esponja de água-doce como fonte de sílica.** *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 9, 2013.

LEVENSPIEL, Octave; **Engenharia das reações químicas.** Vol. 1, São Paulo, 1983.

LUNA, F. Jr.; **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** *Química Nova*, 24 (2001) 885-
892.

LUZ, A. B., **Zeólitas: propriedades e usos industriais/**Adão Benvindo da Luz – Rio de
Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MASCARENHAS, AJ SANTOS, E. C. Oliveira, and H. O. Pastore. "**Peneiras moleculares:
selecionando as moléculas por seu tamanho.**" *Cadernos Temáticos de Química Nova na
Escola*, Edição especial (2001): 25-34.

NETO, B. B., Ieda Spacino Scarminio, and Roy Edward Bruns. **Como Fazer Experimentos:-
Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** Bookman Editora, 2010.

NETTO, D. **Utilização de zeólitas como adsorvente no tratamento terciário de efluentes
líquidos provenientes de indústrias de processamento de leite.** Monografia – (Química
Industrial)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

OZAWA, T. **A new method of analyzing thermogravimetric data.** *Bulletin of the Chemical
Society of Japan*, v.38, n.11, p.1881-1886, 1965.

SALVIO NETO, Helio. **Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do
prednicarbo por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica
mesoporosa do tipo SBA-15.** 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SANTOS, J. C. O., **Parâmetros termoanalíticos, cinéticos e reológicos de óleos comestíveis
comerciais;** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de
Química, João Pessoa (2001).

SCOTT, D. S., CZERNIK, S. R., PISKORZ, J., RADLEIN, D.; **Energ. Fuel**, 4 (1990) 407-411.

SILVA, P.H.; Siaram. **Pedra Pomes**. São Miguel. 2014.

SILVA, Talita de C., and Leila Figueiredo de MIRANDA. "**Estudo comparativo das propriedades do poli (tereftalato de etileno) virgem e reciclado.**" Universidade Mackenzie, Departamento de Engenharia de Materiais, São Paulo. 2003.

SINFRÔNIO, F.S.M, SOUZA, A.G.; **Avaliação termoanalítica da reciclagem de polietileno e polietileno tereftalato usando materiais micro e mesoporosos.** Tese de Doutorado, 2006.

YOSHIDA, M.I. **Cinética e mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido: influência de variações estruturais no ligante, sobre o parâmetro cinético.** Tese de Doutorado - Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1993.