



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA
Escola Superior de Tecnologia e Gestão



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PLÁSTICOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO

Jéssica Paula Marim Lopes

Dissertação final submetida à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do Mestrado em Engenharia Química no âmbito do duplo diploma com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadores:

Prof. Dr. Helder Gomes (IPB)

Dr. Jose L. Diaz de Tuesta (IPB)

Prof^ª. Dr^ª. Giane G. Lenzi (UTFPR)

Bragança

September/2020

Agradecimentos

Esse trabalho é a concretização de muitas perspectivas. Durante o desenvolvimento do mesmo fui privilegiada em ter o apoio de pessoas que me deram suporte técnico-científico e psicológico, as quais foram essenciais para que eu pudesse chegar até o fim, dessa forma, estendo meus agradecimentos a todos. Um agradecimento em especial a minha família e ao meu noivo, que foram o suporte de todas as horas, mesmo que distante.

Agradeço também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), minha instituição de ensino no Brasil e ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB) pela oportunidade de realizar a dupla diplomação, e em especial aos professores Dr. Helder T. Gomes e Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi pela orientação do trabalho de dissertação da tese, e ao Dr. Jose L. Diaz de Tuesta pela ajuda desmedida no desenvolvimento de todas as etapas do trabalho. Agradeço também a professora Dr^a Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli por sempre ter me impulsionado e ter sido minha referência durante toda a vida acadêmica.

Agradeço também pelo apoio financeiro do Projeto “PLASTIC_TO_FUEL&MATs - Produção de combustíveis e nanomateriais de carbono na valorização de resíduos plásticos”, com a referência POCI-01-0145-FEDER-031439, através do Programa Operacional de Competitividade e Internacionalização, apoiado pelo Programa Regional Europeu Fundo de Desenvolvimento (FEDER); e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) e ao FEDER, sob o Programa PT2020, pelo apoio financeiro ao CIMO (UIDB/00690/2020).

“A persistência é o caminho do êxito”

(Charles Chaplin)



Abstract

In Portugal, the percentage corresponding to plastic solid waste (PSW) sent to landfills (35%) is higher than the average value among all European countries. This fact, combined with the low degradability of plastic waste, highlights the need for new strategies to reduce the disposal of PSW and to achieve the objectives of Directive 2008/98-EC and PNRS-12305/2010. An alternative is the valorization of PSW into high-added value products, such as nanostructured carbon-based materials (NMCs), namely carbon nanotubes (CNTs). This process requires two steps: 1) the cracking of the PSW into volatile organic compounds (VOCs) and 2) the chemical vapour deposition of the VOCs on a metal substrate, used as catalyst, to grow NMCs. The catalytic chemical vapor deposition (CCVD) also allows to control the size of the carbon nanostructures, requiring the use of suitable catalysts for the process. In the literature, there are different types of transition metals used as active catalyst phase (Ni, Fe and Co) and other structures used as supports, such as zeolites, alumina and silica. In this work, 8 catalysts were prepared by wetness impregnation (IU) and/or co-precipitation (CO) followed by calcination at 800°C for 3 h: Ni/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(CO), Ni-Fe-Al(CO), Ni/HMFI-90(IU), Ni-Fe/HMFI-90(IU), Ni/HBeta-150(IU), Ni-Fe/HBeta-150(IU). The catalysts were characterized by FTIR and XRD analysis, in order to identify structures. The synthesis of mixed metal oxides, called spinel, promoted stabilization of the catalytic activity, offering yields (all above 80%). For the same type of catalyst (Ni-Fe/Al₂O₃) synthesized by different methods, wet impregnation showed a yield of (86%) while co-precipitation showed a yield of 83%. Wet impregnation also showed a lower number of steps for operationalization and lower input expenditure, being listed as the most viable method. The catalysts with zeolite support showed high yields, which means that it has selective structures for the deposited metallic particles. The NMCs were synthesized by thermal pyrolysis of low density polyethylene (LDPE) with subsequent deposition of VOCs on the respective catalyst, except the NMC-Ni/HMFI-90(IU) + Ni/Al₂O₃(IU) synthesized via catalytic pyrolysis of LDPE with Ni/HMFI-90 (IU). This NMC showed a residual mass of 61%, by TGA analysis. This high degree of impurities is justified by formation of a carbonaceous material called coke and clogging of the catalyst pores during the process catalytic pyrolysis, which was poorly placed due to the conformation of the oven. The FTIR spectra have been identified in all NMCs in the band at 872 cm⁻¹, which characterizes C-H bonds. The NMC-Ni-Fe-Al(CO) indicated a residual mass of 12%, which demonstrates low chemical stability of the structures formed, a fact that justifies low intensity

FTIR bands for itself. The Scanning Electron Microscopy (SEM) images show nanometric tubular structures, which demonstrates that the synthesized catalysts were made up of nanometric particles. However, only with SEM analysis it was not possible to confirm whether the structures produced were CNTs or nanofibers (NFCs). Due to the average diameter of the tubes, it is believed in the mixture of both structures.

Keywords: valorization; plastic solid waste; catalyst; chemical vapour deposition; carbon nanostructures

Resumo

Em Portugal, a percentagem correspondente a resíduos sólidos plásticos (RSP) enviados para aterros (35%) é superior ao valor médio praticado nos demais países europeus. Esse fato, combinado com a baixa degradabilidade dos resíduos plásticos, destaca a necessidade de novas estratégias para reduzir o descarte de RSP e alcançar os objetivos da Diretiva 2008/98-CE e PNRS-12305/2010. Uma alternativa é a valorização dos RSP em materiais nanoestruturados de base de carbono (NMCs), como nanotubos de carbono (CNTs). Este processo requer duas etapas: 1) ocorre a quebra dos RSP em compostos orgânicos voláteis (COV), seguindo-se uma etapa de deposição química em fase vapor (CVD) dos COV sobre um substrato metálico, usado como catalisador para o crescimento de NMCs. A deposição química catalítica em fase vapor (CCVD) permite realizar o controlo do tamanho das nanoestruturas de carbono formadas, com o uso de catalisadores adequados ao processo. Na literatura existem diferentes tipos de metais de transição usados como fase catalítica ativa (Ni, Fe e Co) e outras estruturas usadas como suportes, como zeólitos, alumina (Al_2O_3) e sílica. Neste trabalho foram sintetizados 8 catalisadores utilizando o método de impregnação húmida (IU) e/ou co-precipitação (CO), seguidos de calcinação a 800°C por 3 h: Ni/ Al_2O_3 (IU), Ni-Fe/ Al_2O_3 (IU), Ni-Fe/ Al_2O_3 (CO), Ni-Fe-Al(CO), Ni/HMFI-90(IU), Ni-Fe/HMFI-90(IU), Ni/HBeta-150(IU) e Ni-Fe/H-Beta-150(IU). Os catalisadores foram caracterizados por análise de FTIR e DRX, a fim de identificar estruturas. A formação de óxidos mistos de metais, chamados espinélios, promoveu a estabilização da atividade catalítica, proporcionando rendimentos maiores que 80% para todos os catalisadores sintetizados. Para o mesmo tipo de catalisador (Ni-Fe/ Al_2O_3), sintetizado pelos diferentes métodos, a impregnação húmida apresentou rendimento de 86% enquanto a co-precipitação apresentou rendimento de 83%. A impregnação húmida também apresentou menor número de etapas para operacionalização e menor gasto de insumos, sendo elencada como o método mais viável. Os catalisadores com suporte de zeólitos apresentaram rendimentos superiores a 88% o que configura que possuem estruturas seletivas para as partículas metálicas depositadas. Os NMCs foram obtidos por pirólise térmica do polietileno de baixa densidade (PEBD) com posterior deposição dos COV sobre o respectivo catalisador, excetuando o NMC-Ni/HMFI-90(IU)+Ni/ Al_2O_3 (IU) obtido via pirólise catalítica do PEBD com Ni/HMFI-90(IU). Esse NMC apresentou massa residual de 61%, dado pela análise de TGA. O alto valor de impurezas é justificada pela formação de coque e obstrução dos poros do catalisador durante o processo de pirólise catalítica, a qual foi mal sucedida devido a

conformação do forno. Os espectros de FTIR para todos os NMCs identificaram bandas para o carbono a 872 cm^{-1} , que caracteriza ligações C-H. O NMC-Ni-Fe-Al(CO) revelou uma massa residual de 12%, o que demonstra baixa estabilidade química das estruturas formadas, fato que justifica bandas de FTIR de baixa intensidade. As imagens da Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) evidenciaram estruturas tubulares nanométricas, o que demonstra que os catalisadores sintetizados foram constituídos por partículas nanométricas. Contudo, apenas com a análise de SEM não foi possível garantir se as estruturas produzidas são CNTs ou nanofibras (NFCs), o diâmetro médio dos tubos sugere que seja uma mistura de ambas as estruturas.

Palavra chave: valorização, resíduos sólidos plásticos, catalisador, deposição química em fase vapor, nanoestruturas de carbono

Sumário

Agradecimentos	ii
Abstract	iii
Resumo	v
Capítulo 1: Introdução	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	17
Capítulo 2: Estado da Arte.....	19
2.1 POLÍMEROS	19
2.2 PLÁSTICOS	20
2.3 RESÍDUO SÓLIDO PLÁSTICO (RSP).....	22
2.4 SOLUÇÕES DE TRATAMENTO	23
2.5 TERMÓLISE	27
2.5.1 Gaseificação	27
2.5.2 Hidrocraqueamento	27
2.5.3 Pirólise.....	28
2.6 CATALISADORES.....	31
2.6.1 Característica dos Catalisadores.....	32
2.6.2 Alumina (Al_2O_3) e Sílica-Alumina	33
2.6.3. Zeólitos.....	34
2.6.4 Centro Ativo.....	37
2.7 NANOMATERIAIS DE CARBONO (NMCs).....	39
2.7.1 Métodos de Preparação de CNTs	42
2.7.2 Deposição Química em Fase Vapor (CVD).....	44

2.8 CNTs	47
Capítulo 3: Metodologia	49
3.1 REAGENTES	49
3.2 SÍNTESE DE CATALISADORES	49
3.2.1. Preparação de Suportes dos Catalisadores	50
3.3. MÉTODOS PARA SINTETIZAÇÃO DE CATALISADORES	50
3.3.1 Impregnação húmida (IU)	50
3.3.2 Co-precipitação (CO)	52
3.4. PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS CARBONOSOS (NMCs).....	55
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	58
3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	58
3.5.2 Difração de Raio-X	59
3.5.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento	60
3.5.4 Análise Termogravimétrica.....	61
Capítulo 4: Resultados e Discussão	62
4.1.CATALISADORES.....	62
4.1.1 Rendimento dos Catalisadores	62
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	63
4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.2.2 Difração de Raio X (DRX).....	67
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO (NMCs)	71
4.3.1 Reação Experimental.....	71
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	73
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	75
4.3.4 Morfologia dos nanomaterias de carbono	77

Capítulo 5: Conclusões e Trabalhos Futuros.....	83
5.1 CONCLUSÕES	83
5.2 TRABALHOS FUTUROS	85
Referências Bibliográficas	86
Anexos	93
A1.1 Ni suportado pelo método da Impregnação húmida (IU)	93
A1.2 Ni -Fe suportado por Al ₂ O ₃ pelo método da Impregnação húmida (IU)	94
A1.3 Ni-Fe suportado em Al ₂ O ₃ pelo método de Co-precipitação (CO).....	95
A1.4 Ni-Fe-Al pelo método de Co-precipitação.....	97
A2.1 Rendimento dos Catalisadores	98

Lista de Figuras

Figura 1 - Cadeia de Produção Petroquímica(2)	19
Figura 2 - Fluxograma das rotas para tratamento de plásticos-Adaptado(5).....	24
Figura 3 - Fluxograma das principais reciclagens químicas para RSP. Adaptado(20,21)	26
Figura 4 - Diferenças entre entre pirólise térmica e pirólise catalítica (23)	31
Figura 5 - Fases da alumina(42)	34
Figura 6 - Estrutura de um zeólito(44)	35
Figura 7 - Estrutura e diâmetros de A. SWCNT B. MWCNT C. CNF(stacked-cup) (74)	40
Figura 8 - Conformações dos nanotubos de carbono(67).....	42
Figura 9 - Representação esquemática da técnica de descarga de arco(68).....	43
Figura 10 - Configuração do processo de Ablação à Laser(68).....	44
Figura 11 - Forno Tubular(13)	45
Figura 12 – Esquema de crescimento de ponta para NMCs (75).....	46
Figura 13 - Publicação x Ano de publicação (Fonte: Web of Science, palavras-chaves "pirólise e nanotubos de carbono" na data de 20/08/2020	47
Figura 14 - A. Almofariz e Conjunto de Peneiros; B. Orbital shaker	50
Figura 15 - A. Equipamento de Rotavapor com amostra acoplada no banho com aquecimento; B. Compressor de Vácuo.....	51
Figura 16 - A. Amostra acoplada ao Rotavapor; B. Amostra após retirada do Rotavapor; C.Amostra após retirada do balão; D. Estufa; E. Amostra sobre balança analítica para aferição de massa (g).....	52
Figura 17 - A. Amostra depositada em almofariz ; B. Mufla; C. Amostra sobre balança para aferição de massa (g)	52
Figura 18 - Catalisadores preparados pelo método de impregnação húmida (IU) após calcinação a 800 °C por 3 h.	52
Figura 19 - A. Esquema do equipamento montado para a síntese da amostra Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO) t=0; B. t _{final} = 85 min para pH=8 C.Esquema do equipamento montado para a síntese da amostra Ni-Fe-Al(CO) t=0; D. t _{final} = 375 min para pH=8.	54
Figura 20 - A. Amostra após a precipitação; B. Amostra lavada antes da centrifugação; C. Centrifuga; D. Amostra lavada após a centrifugação	54
Figura 21 - Catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação (CO)	55
Figura 22 – Forno Tubular TERMOLAB Posição Vertical	55
Figura 23 - Configuração esquemática do forno tubular (87)	56

Figura 24 – A. PEBD; B.Catalisador; C. NMCs	58
Figura 25 - Etapas de produção de wafers de materiais de carbono nanoestruturados e suporte para determinação de espectros por FTIR.	59
Figura 26 - Padrão de DRX para zeólitos: A1.Hbeta e A3.HMFI; Gráfico de deposição de partículas de NiO antes e depois da calcinação a 550 °C: A2. Hbeta; A4. HMFI. Adaptado(15,89).....	60
Figura 27 - Resultado de FTIR para os suportes utilizados	64
Figura 28 - Resultados de FTIR para catalisadores com suporte de Al ₂ O ₃ e catalisador Ni-Fe-Al (CO) - (Inset: Ampliação do gráfico na faixa de 1000 a 400 cm ⁻¹).	65
Figura 29 - Resultados de FTIR para catalisadores com suporte de zeólitos. A.com suporte HMFI; B. com suporte HBeta.....	66
Figura 30 – Resultados de DRX para os catalisadores com suporte de alumina e para o catalisador Ni-Fe-Al(CO).	68
Figura 31 – Resultados de DRX para catalisadores com suporte de zeólitos	70
Figura 32 – Perdas de massa durante o processo.	72
Figura 33 – Espectros de FTIR para todas as amostras de NMCs produzidas e respectivos catalisadores que lhes deram origem	73
Figura 34 – Espectros de FTIR da amostra NMC-Ni/Al ₂ O ₃ +Ni/HMFI-90, bem como dos catalisadores e suportes que a originaram	74
Figura 35 - Resultados de TGA para as amostras de NMCs produzidas	75
Figura 36 – Micrografias SEM da amostra NMC-Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO).....	77
Figura 37 - Resultados de EDS em regiões selecionadas da amostra NMC-Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO)	78
Figura 38 – Micrografias SEM da amostra NMC-Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO).....	79
Figura 39 – Micrografias SEM para a amostra NMC-Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (IU)	80
Figura 40 – Micrografias SEM e análise EDS para a amostra NMC-Ni/Al ₂ O ₃ (IU)	81
Figura 41 – Micrografias SEM e análise EDS para a amostra NMC-Ni/Al ₂ O ₃ +Ni/HMFI-9082	

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais termoplásticos e suas aplicações(3).....	21
Tabela 2 - Conteúdo de carbono e Valor Calorífico de óleo da pirólise. Adaptado(5,22)	25
Tabela 3 - Termoplásticos e suas características(22)	29
Tabela 4 - Classificação dos principais zeolitos em relação ao tamanho do poro (38).....	36
Tabela 5 - Condições de operação utilizadas na preparação dos NMCs; m_{PEBD} é massa de PEBD; m_{Cat} é a massa de catalisador.....	57
Tabela 6 - Massa (g) inicial (m_0), final (m_f) e rendimento (%) para todos os catalisadores após calcinação a 800 °C durante 3 h.....	62
Tabela 7 – Amostras de NMCs produzidas e quantidades mássicas obtidas.	71
Tabela 8 - Massa do catalisador, massa de NMC, % Cat e % massa residual obtida por TGA	76
Tabela 9 - Rendimento (%) para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ (IU).....	99
Tabela 10 - Rendimento (%) para os catalisadores Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (IU) e Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO), respectivamente.	99
Tabela 11 - Rendimento (%) para o catalisadores Ni/HMFI-90(IU) e Ni/HBeta-150(IU), respectivamente.	100
Tabela 12 - Rendimento (%) para os catalisadores Ni-Fe/HMFI-90(IU) e Ni-Fe/HBeta-150(IU), respectivamente.	100
Tabela 13 - Rendimento (%) para o catalisador Ni-Fe-Al(CO)	101

Lista de Siglas e Abreviatura

BEA	Zeólito Beta
CCVD	Deposição Química Catalítica em Fase Vapor
CE	Conselho Europeu
CNF	Nanofibras de Carbono
CNT	Nanotubos de Carbono
CO	Co-precipitação
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CVD	Deposição Química em Fase Vapor
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Superfície Dispersiva
EU	União Europeia
FCC	Fluído de Quebra Catalítico
FCCVD	Deposição Química em Fase Vapor com Catalisador Flutuante
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HACNTs	Nanotubos de Carbono alinhados horizontalmente
IU	Impregnação Húmida
JCPDS	Conjunto de Padrões de Difração do Pó
MFI	Zeólito família ZS5
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NMC	Nanomateriais de Carbono
PDF	Arquivo de Difração do Pó
PEAD	Polietileno - alta densidade
PEBD	Polietileno - baixa densidade
PECVD	Deposição Química em Fase Vapor com Plasma Aumentado
PET	Polietilenotereftalato
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Polystyrene
PS-E	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinilo
rpm	Rotações por minuto
RSP	Resíduo Sólido Plástico

SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
VACNTs	Nanotubos de Carbono alinhados verticalmente
ZSM-5	Zeólito Socony Mobil

Capítulo 1: Introdução

Plástico é um termo usado para definir uma ampla família de materiais poliméricos sintéticos inseridos no cotidiano para atender às necessidades da vida moderna. Os plásticos tornaram-se alternativas a materiais tradicionais, como madeira, metais e cerâmicas, devido à sua versatilidade, baixo custo e durabilidade (estabilidade química e baixa degradabilidade) (1).

Os polímeros plásticos são divididos em duas grandes categorias (termoplásticos e termorrígidos), ambas provenientes de transformações químicas oriundas de uma indústria de segunda geração da cadeia produtiva do petróleo (2). O processo tem início com o óleo bruto, o qual passa por processos de refinamento e craqueamento para se obter os monómeros, sendo submetidos numa etapa posterior a polimerização (2). Este processo confere características estruturais para obtenção de materiais para aplicações específicas passíveis de serem encontrados nos mais diversos setores, como construção civil, eletrônica, saúde, energia, embalagens, entre outros(3).

A cadeia de valor da indústria do plástico é muito significativa na balança comercial e dinamiza a economia. Dados mostram que em 2018 a Europa contribuiu com 17% dos plásticos (termoplásticos e poliuretanos) produzidos no mundo de um total de 359 Mton e foi responsável por uma procura de 51,2 Mton, dos quais cerca de 50% eram polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD) (4). As embalagens plásticas são a principal aplicação de PP e de PE com quase 40% da procura total (4). Tipicamente, as embalagens são utilizadas uma única vez e são depois descartadas (4), o que causa grandes preocupações devido ao seu curto ciclo de vida (5). Os resíduos sólidos plásticos (RSP) quando não seguem corretamente o fluxo de descarte geram acumulações em aterros e habitats naturais, causando problemas para a vida animal e conseqüentemente para a vida humana(3).

Dados de 2018 mostram que apenas 29,1 Mton de RSP acabaram em fluxos oficiais de resíduos, representando 56,8% da quantidade procurada nesse ano (4). Dessa quantidade, 32,5% representam material recuperado por meio de reciclagem, 42,6% material recuperado em forma de energia e os restantes 24,9% encaminhados para aterros sanitários (4). Em Portugal, a percentagem correspondente aos RSP enviados para aterros sanitários (35%) é superior ao valor médio verificado em todos os países europeus (4). Esse facto, combinado com a longa duração e baixa biodegradabilidade dos resíduos plásticos, evidência a

necessidade da correta gestão dos RSP.

A incineração ou a reciclagem mecânica são as soluções propostas mais comuns para a gestão dos RSP. No entanto, a incineração contribui para a poluição, causada por emissões tóxicas e nocivas (6). Além disso, ambos os processos são caros e podem não ser economicamente viáveis em diferentes situações (7). A adoção de novas estratégias para reduzir o descarte de RSP está alinhada com os objetivos da Diretiva 2008/98/EC (8), com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS-Brasil) (9) e com os princípios de uma economia circular.

O conceito de economia circular é uma medida economicamente atrativa para a gestão dos resíduos. Uma alternativa que se apresenta viável é a preparação de nanomateriais de carbono (NMC), usando RSP como precursores de carbono (5,10,11), pois permite aliar a redução de RSP intratáveis dispostos em aterros sanitários com os potenciais benefícios advindos dos materiais de carbono. Entre os materiais carbonáceos, os nanotubos de carbono (CNTs) despertam muito interesse, devido suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas para utilização em aplicações tecnológicas (12,13).

A produção de CNT a partir de RSP é uma nova alternativa conceitualmente relatada pela primeira vez há uma década, mas tem sido pouco estudada até recentemente (14) . O processo requer a quebra dos RSP e a utilização das frações de degradação como precursores de átomos de carbono para a formação dos CNTs sobre um catalisador. Dessa forma os esforços têm-se concentrado no desenvolvimento de catalisadores adequados ao processo (15,16). A presente dissertação propõe uma nova abordagem para tratar e valorizar os RSP em nanomateriais de carbono, desenvolvendo catalisadores que sejam viáveis e adequados ao processo.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de catalisadores de níquel ou níquel/ferro suportados em zeólitos ou em alumina (Al_2O_3) por 2 métodos diferentes (impregnação húmida ou co-precipitação) para posterior obtenção de nanomateriais de carbono (NMCs) pelo método de Deposição Química Catalítica em Fase Vapor (CCVD). O PEBD comercial foi o polímero utilizado como modelo representativo de RSP.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar e sintetizar diferentes catalisadores a serem utilizados na produção de NMCs;
- Caracterizar os catalisadores e o seu rendimento;
- Otimizar as condições operacionais no reator tubular utilizado para processo sequencial pirólise/CCVD;
- Caracterizar os NMCs produzidos.

1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Esta dissertação de mestrado está disposta em cinco capítulos e Anexos.

No capítulo 1 é feito um breve resumo sobre polímeros plásticos, a sua relevância estratégica e os esforços realizados para encontrar soluções alternativas para o tratamento dos resíduos gerados. Também apresenta os objetivos do trabalho.

O capítulo 2 contextualiza o material plástico desde a sua concepção, utilização e descarte dos resíduos plásticos, bem como os processos tecnológicos que se tornaram alternativas aos processos de reciclagem mecânica e incineração. A reciclagem química é abordada como uma técnica promissora de recuperação de carbono, em associação com catalisadores. Estes catalisadores são também discutidos do ponto de vista do favorecimento da produção de nanomateriais de carbono, uma estratégia que se tornou atrativa para valorizar os resíduos sólidos plásticos.

O capítulo 3 descreve as metodologias utilizadas para a síntese dos catalisadores e para produção dos NMCs. Apresenta os reagentes, os equipamentos e os procedimentos experimentais realizados para ambos os processos. No fim deste capítulo é feita uma abordagem sobre as técnicas analíticas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos. Os cálculos referentes à metodologia utilizada encontram-se nos Anexos.

O capítulo 4 apresenta os resultados das análises de FTIR, DRX e rendimentos apresentados pelos catalisadores, bem com a caracterização por FTIR, TGA, massa obtida e SEM/EDS dos NMCs, com o objetivo de identificar as estruturas formadas nos processos de síntese e compreender da adequabilidade dos catalisadores para a produção de NMCs.

Finalmente, no capítulo 5, são compiladas as principais conclusões observadas e propõe-se sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2: Estado da Arte

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros são materiais com constituição macromolecular formada por unidades repetitivas unidas por ligações covalentes, caracterizados pelo seu tamanho, estrutura química e interações moleculares (intra ou inter). Os polímeros podem ser naturais, como a seda, a celulose e as fibras de algodão, ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o politereftalato de etileno (PET), o polietileno (PE) e o policloreto de vinilo (PVC), entre outros(1,17).

A matéria-prima constituinte dos polímeros é proveniente de combustíveis fósseis, derivada de fontes não renováveis como gás natural, petróleo ou carvão (2). Na indústria do carvão mineral, este é submetido ao processo de destilação seca com produção de gases de hulha, amoníaco, alcatrão da hulha e coque (resíduos) , sendo os gases de hulha utilizados para a obtenção de polímeros (1). Em relação ao óleo bruto, após a sua extração, o mesmo é submetido ao processo de destilação fracionada para obtenção de diversos produtos, entre eles a nafta. Esta é a fração de interesse que é exposta ao craqueamento térmico, também chamado de pirólise, a uma temperatura de aproximadamente 800 °C e posterior catálise (utilização de catalisadores), gerando frações gasosas com moléculas saturadas (etano e propano) e insaturadas (etileno, propileno e butadieno). As moléculas de instauração são as moléculas de interesse para posterior polimerização (1).

A Figura 1 apresenta a seqüência dos processos envolvidos e dos produtos gerados em cada uma das unidades que tipicamente compõem a cadeia produtiva dos polímeros.

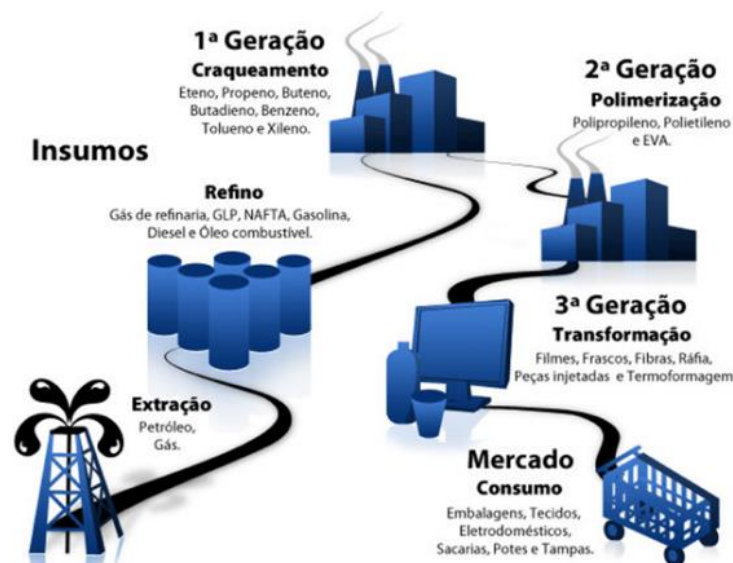


Figura 1 - Cadeia de Produção Petroquímica(2)

A cadeia de produção petroquímica é dividida em indústrias de três gerações, e o processo de polimerização, que é o de interesse, se encontra na indústria de segunda geração.

Os polímeros, devido ao seu comportamento mecânico, podem ser classificados como elastômeros ou borrachas, fibras e plásticos (17). Os elastômeros possuem como característica principal a grande capacidade de deformação (superior a 200%) e posterior retração, mantendo as propriedades mecânicas. Isso é possível devido ao conjunto de cadeias flexíveis amarradas umas às outras que formam ligações cruzadas, estrutura proveniente do processo de vulcanização. O grande representante é a borracha vulcanizada, também conhecido como pneu (1). As fibras são materiais orientados, que estão no sentido longitudinal do eixo principal da fibra, satisfazendo a condição geométrica de comprimento/diâmetro > 100 . A orientação das cadeias e dos cristais feita de modo forçado durante a fiação aumenta a resistência mecânica desta classe de materiais tornando-os possíveis de serem usados na forma de fios finos (1). As fibras possuem uma estreita faixa de extensibilidade, são parcialmente reversíveis e resistem a variações de -50 a 150 °C, em alguns casos são infusíveis (17). Como exemplos têm-se as fibras de poliácrlonitrila e náilons, entre outros. Os plásticos são materiais representantes da classe dos polímeros e como é a classe de interesse será abordada com maiores detalhes na próxima secção.

2.2 PLÁSTICOS

A palavra plástico vêm do grego “Plastikós” que significa algo adequado para a moldagem (18), logo são materiais poliméricos que podem ser modelados usando temperatura e/ou pressão, contudo à temperatura ambiente são sólidos (1). O plástico não é apenas um material, mas uma família de centenas de diferentes materiais (4). Os polímeros conhecidos como plásticos enquadram-se em duas grandes categorias, os termoplásticos e os termorrígidos, que possuem características e propriedades diferentes entre si (18).

O termoplástico é um grupo dessa família de materiais que se destaca por possuir a capacidade de ser derretido quando aquecido e endurecido quando resfriado de forma cíclica, ou seja, essa característica que dá o nome a essa categoria indica que esse material possui propriedades que permite que ele possa ser aquecido, modelado e resfriado repetidas vezes, definindo uma reversibilidade no processo (1). Os exemplos mais importantes e as suas aplicações são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais termoplásticos e suas aplicações(3)

Abreviação	Nome	Aplicação
PEBD	Polietileno de baixa densidade	sacos reutilizáveis, bandejas e recipientes, filme agrícola, filme para embalagem de alimentos
PEAD	Polietileno de alta densidade	brinquedos, garrafas de leite, garrafas de shampoo, tubulações, utilidades domésticas
PP	Polipropileno	embalagens para alimentos, tampas articuladas, recipientes para microondas, tubulações, peças automotivas, cédulas bancárias
PET	Polietilenotereftalato	garrafas para água, refrigerantes, produtos de limpeza
PS	Poliestireno	armações de óculos, copos de plástico, bandejas de ovos
PS-E	Poliestireno expandido	embalagens, isolamento de edifícios
PVC	Policloreto de vinilo	caixilhos de janelas, perfis, revestimento de pisos e paredes, tubos, isolamento de cabos, mangueiras de jardim, piscinas infláveis;

Os plásticos termorrígidos sofrem uma alteração química quando aquecidos, o que favorece a formação de uma rede tridimensional, não tendo por isso a capacidade de serem remodelados (3). É exemplo o poliuretano (PUR), usado como isolamento de edifícios, em travesseiros e colchões e em espumas isolantes para geladeiras. A resina epóxi é outro exemplo. Estas resinas são amplamente utilizadas como adesivos, em equipamentos elétricos e em componentes automotivos. O silicone é amplamente utilizado em próteses, devido à sua baixa rejeição pelo corpo humano, em cremes para as extremidades, como mãos e pés e produtos de cozinha. As resinas fenólicas que hoje substituem as bolas de bilhar também

contribuem para revestimentos e adesivos (3).

Em 2018, a UE contribuiu com 17% da produção mundial de plásticos, de um total de 359 milhões de toneladas produzidas em todo o mundo. É possível ver a expansão desse setor com base nos números, uma balança comercial de mais de 15 bilhões de euros em 2018, dado que inclui apenas a produção de matéria-prima e conversão de plásticos. Também se destaca por ocupar a sétima posição no ramo da indústria devido à sua importância económica e em valor agregado, dados de 2013 (4). A indústria de produção de plásticos compete em grau de importância com a indústria farmacêutica (3).

Dentre os polímeros mais produzidos encontra-se o PP, o PEBD e o PEAD, que juntos detêm uma fatia de aproximadamente 50% da produção europeia. Contudo, as suas aplicações estão dirigidas a embalagens, representando quase 40% de toda a produção. Tipicamente, as embalagens têm uma única utilização, sendo de seguida descartadas (4). Sendo assim, este resíduo é gerado em grande quantidade, sendo necessário dar a destinação correta seguindo o fluxo de descarte (3).

2.3 RESÍDUO SÓLIDO PLÁSTICO (RSP)

De acordo com a Diretiva 2008/98 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, de 19 de novembro de 2008 (8), segue a definição de alguns termos relacionados a RSP:

“Resíduo : qualquer substância ou objeto que o responsável pela gestão se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer; Tratamento : qualquer operação de valorização ou de eliminação, incluindo a preparação prévia; Valorização : qualquer operação cujo resultado principal seja a transformação dos resíduos de modo a servirem um fim útil, substituindo outros materiais que, caso contrário, teriam sido utilizados para um fim específico, ou a preparação dos resíduos para esse fim, na instalação ou no conjunto da economia; Eliminação : qualquer operação que não seja de valorização, mesmo que tenha como consequência secundária a recuperação de substâncias ou de energia.”

A eliminação dos resíduos plásticos é uma opção incorreta de direcionar esse passivo, dada a sua capacidade de transformação em nova matéria-prima ou em energia (3). Entre 2006 e 2018, o volume de resíduos plásticos coletados para reciclagem aumentou 19%, devido à evolução no tratamento de resíduos. Contudo, 25% dos resíduos sólidos plásticos ainda são enviados para os aterros, valores muito distantes do ideal (4).

A quantidade crescente de resíduos plásticos gerados, associado à sua baixa degradabilidade e à disposição em aterros e/ou em habitats naturais, está causando grandes

problemas a nível global. A interação dos plásticos com a vida animal está resultando principalmente na alteração do ciclo de vida dos ambientes aquáticos, sendo as questões mais relevantes a ingestão e o emaranhamento de animais nas embalagens plásticas (3). A ingestão pode levar os indivíduos rapidamente à morte, contudo a maioria dos problemas ocorre a longo prazo com alterações nas funções orgânicas, como reprodução, e também a um desequilíbrio na cadeia alimentar (19).

O impacto do descarte inadequado de resíduos também atinge padrões sociais e económicos, pois o RSP nas fontes de água causam danos a atividades como o turismo, a pesca e o transporte marítimo, causando mudanças na cadeia de valor (19). Até 2030 o Compromisso Voluntário das Indústrias de Plásticos da UE está com foco na prevenção do tratamento de plásticos, que inclui evitar que os mesmos cheguem aos aterros e habitats naturais, prevendo a melhoria da eficiência dos recursos por meio da inovação do ciclo de vida dos produtos e da promoção da economia circular (3).

2.4 SOLUÇÕES DE TRATAMENTO

A Diretiva da UE (8) e a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010-PNRS-Política Nacional de Resíduos Sólidos do Brasil (9), estabelecem diretrizes para o tratamento de RSP. No que diz respeito a política de prevenção e gestão de resíduos, existe uma priorização a ser seguida: 1 - Prevenção e redução; 2 - Preparação para reutilização; 3 - Reciclagem; 4 - Outra recuperação, por exemplo recuperação de energia; 5 - Eliminação.

Essa hierarquia deve ser seguida a menos que um fluxo de resíduos específico seja necessário e preconizado. Nessas legislações estão compilados os princípios gerais de proteção e precaução ambiental, viabilidade técnica e viabilidade económica, proteção de recursos, bem como minimização de impactos ambientais, económicos e sociais e da saúde humana, visando o bem estar comum (8).

Os RSP apresentam uma característica favorável porque no final da sua vida útil os mesmos ainda são valiosos devido ao seu poder pós-consumo (5), ou seja, é possível aplicar alternativas para o seu reuso. Na Figura 2 é possível observar as rotas que podem ser fornecidas aos plásticos após seu uso.

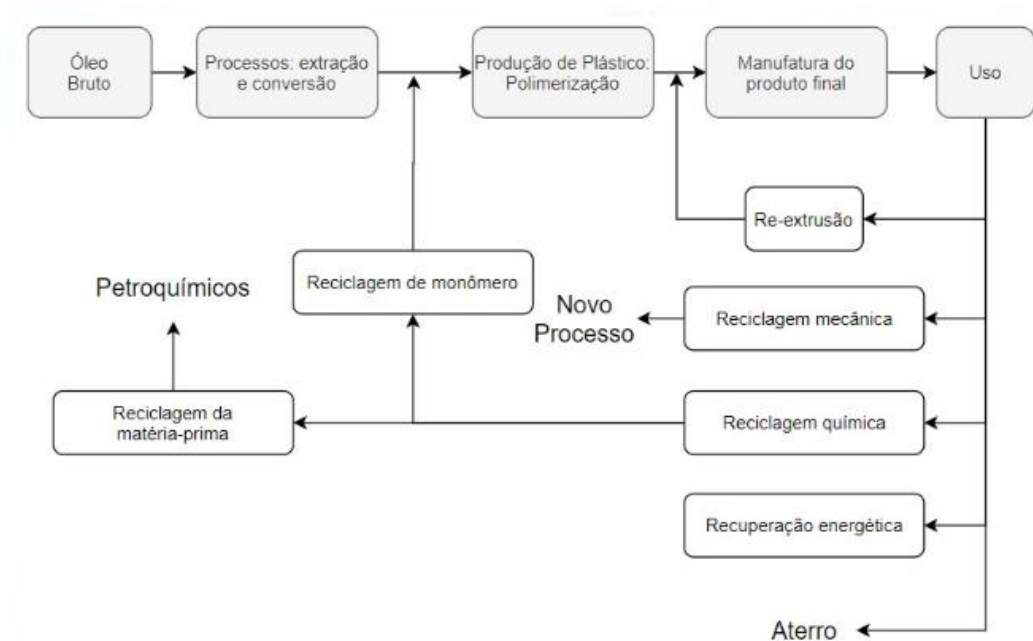


Figura 2 - Fluxograma das rotas para tratamento de plásticos-Adaptado(5)

A reciclagem permite a substituição de matérias - primas por materiais de pós-consumo, evitando na sua produção a utilização de recursos naturais, cada vez mais escassos (5). Tendo em consideração os diferentes tipos de reciclagem, segue suas definições:

1. Reciclagem primária ou re-extrusão: Consiste em reutilizar sucatas do polímero isolado para produção de produtos de material similar;
2. Reciclagem secundária ou mecânica: O processo de reciclagem mecânica é usado principalmente para termoplásticos. Geralmente ocorre com mistura de plásticos, como PE, PET e PP, obtendo-se um produto secundário comumente reciclado da mistura (5).
3. Reciclagem terciária ou química: converte os plásticos em estruturas básicas de formação de polímeros, sejam monómeros ou frações de hidrocarbonetos, dependendo das condições de trabalho.
4. Recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. A incineração não é propriamente um tipo de reciclagem, contudo reaproveita o alto teor de energia dos resíduos de plástico para obter calor, vapor e eletricidade, uma vez que os materiais plásticos possuem alto valor calorífico e o mesmo pode causar uma redução de até 90% no volume de resíduos após a queima (20).

A reciclagem primária é aplicada a resíduos plásticos homogêneos que são coletados separadamente sem evidentes resquícios de contaminação. Contudo, apesar de parecer uma operação ecologicamente limpa, o procedimento não é rentável, pois requer custo com

limpeza, triagem, transporte e reprocessamento. No caso da reciclagem secundária, quando os plásticos estão contaminados com resíduos biológicos torna-se muito dispendioso fazer a limpeza. (21).

A incineração é um processo exotérmico, ou seja, que libera energia na forma de calor a partir da combustão de um material combustível em reação com oxigénio, um processo aplicado a hidrocarbonetos como gasolina, diesel e óleos combustíveis, que fornecem elevadas quantidades de energia. A gasolina fornece energia acima de 40 MJ por kilograma de massa de produto, enquanto o carvão gera 30 MJ/kg e o metano, que apresenta uma capacidade muito superior aos demais, gera 56 MJ/kg (22). Na Tabela 2 apresentam-se valores de poder calorífico e quantidades em peso de carbono dos polímeros utilizados em larga escala.

Tabela 2 - Conteúdo de carbono e Valor Calorífico de óleo da pirólise. Adaptado(5,22)

Polímero	Carbono (%)	Poder Calorífico (MJ/kg)
Polietileno (PE)	85,6	40
Polipropileno (PP)	85,6	40,8
Poliestireno (PS)	92,2	43,0
Polietilenotereftalato (PET)	62,6	28,2
Policloreto de vinilo (PVC)	43	21,1

Ao comparar os valores da Tabela 2 com os valores de poder calorífico dos combustíveis nota-se que a incineração dos polímeros corresponde às expectativas de obtenção de energia em substituição dos combustíveis de referência, pelo que se justificaria o emprego para tal fim. Contudo, é de conhecimento que a incineração contribui para a poluição devido à produção de gases de efeito estufa e a emissões nocivas e tóxicas, como o dibenzo dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzo furanos policlorados (PCDF)(6,21).

A reciclagem mecânica e a incineração ainda são as soluções comumente propostas para a gestão de RSP, apesar de ambos os processos serem economicamente dispendiosos e poderem não ser viáveis em diferentes situações (7). Todavia, entre as rotas de reciclagem, a terciária têm ganho notoriedade devido a melhor perspectiva para implementação em larga escala, permitindo a produção de combustíveis, produtos químicos e gases de síntese/syngas a partir da degradação de RSP em hidrocarbonetos (20). A rota química pode ser dividida

em processos de despolimerização, oxidação parcial e fissuração ou craqueamento, como na Figura 3, que mostra o fluxograma de processos e os produtos que podem ser obtidos.

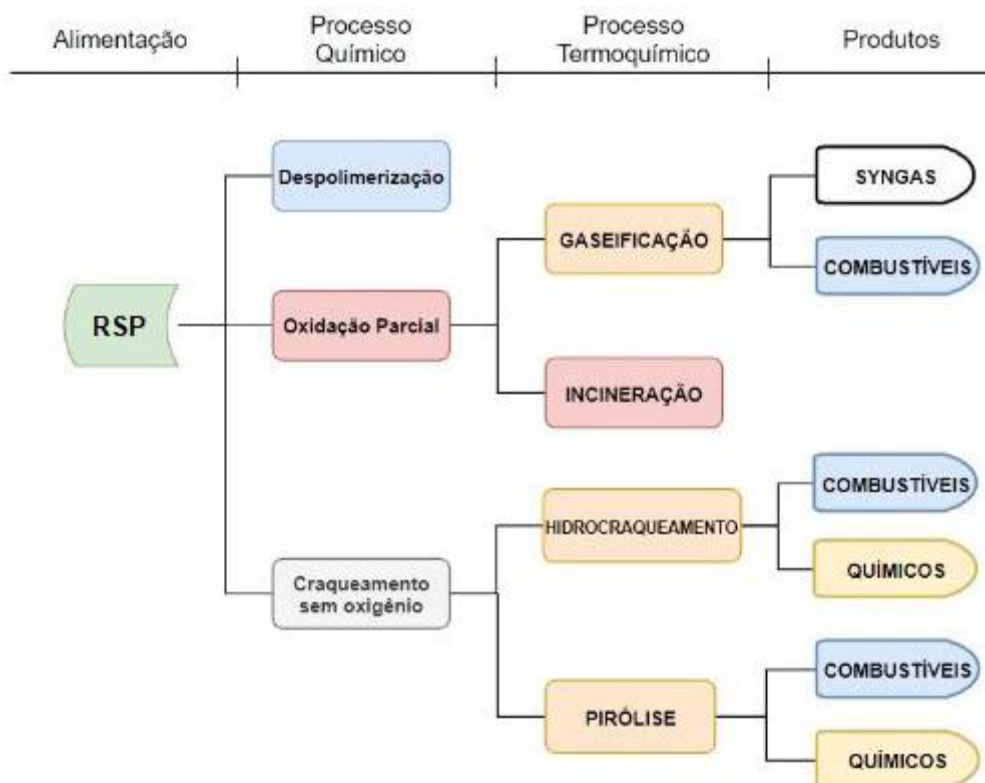


Figura 3 - Fluxograma das principais reciclagens químicas para RSP. Adaptado(20,21)

A despolimerização é um processo que ocorre por meio de reações de síntese reversa, as quais são aplicáveis para polímeros formados por reação de condensação, como poliésteres e poliamidas. Contudo, polímeros formados por reações de adição, que inclui principalmente as poliolefinas (PE e PP) não são facilmente despolimerizados em monómeros por meio de síntese reversa. A oxidação parcial abrange os métodos de incineração, como já comentado, e a gaseificação, que utiliza oxigênio ou vapor de água para obter hidrocarbonetos e gás de síntese. Por fim, o craqueamento que causa fissuras nas cadeias poliméricas para obtenção de compostos de menor peso molecular. O craqueamento ainda pode ser dividido em hidrocraqueamento, que é a fissura com adição de hidrogênio e a pirólise. A pirólise pode ser térmica ou catalítica e ambas operam sem a injeção de oxigênio. A pirólise térmica não faz uso de um catalisador enquanto que a pirólise catalítica sim (21).

Uma estratégia favorável tem sido a reciclagem de matérias-primas por meio de gaseificação ou pirólise, principalmente pirólise catalítica de RSP para a produção de óleos combustíveis (23). Recentemente, como uma solução atraente e avançada, houve o interesse da preparação de nanomateriais de carbono (NMCs), principalmente nanotubos de carbono

(CNTs), usando RSP como precursores de carbono (10,11).

2.5 TERMÓLISE

A reciclagem do tipo termoquímica é uma proposta de tecnologia avançada que causa alterações na estrutura química de um material na presença de calor e sob um ambiente controlado (20). Os processos de termólise são processos endotérmicos que contemplam reações de hidrocraqueamento (quebras de ligações e adição de hidrogénio), gaseificação (na presença de oxigénio) e pirólise (degradação térmica em atmosfera inerte) (24). Como se mostra na Figura 3, os processos termoquímicos podem gerar produtos de grande valia industrial, daí o interesse em se estudar cada processo.

2.5.1 Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão de um combustível sólido em gases. Os RSP, o carvão, a madeira e outros materiais ricos em carbono são exemplos de combustíveis que podem ser considerados (20).

O processo consiste no aquecimento do combustível na presença de ar/oxigénio ou de vapor como agente gaseificante, de acordo com Munir *et. al* (2018). O produto gerado é um gás denominado "gás de síntese", uma mistura de gases constituída principalmente por hidrogénio (H_2) e monóxido de carbono (CO) (25). Num processo ideal de gaseificação de RSP deve-se produzir um gás de alto valor calorífico, que não possua alcatrão, e não deve haver formação de carvão, pois estes são subprodutos indesejáveis (24).

Dadas as particularidades dos RSP, especialmente a baixa condutividade térmica, o comportamento pegajoso, a alta volatilidade e a formação de alcatrão, essas características dificultam o tratamento das tecnologias de gaseificação, que se apresentam como um desafio para a implementação do processo (20). Uma vantagem notável é a maior flexibilidade para operar conjuntamente plásticos de composição diferente misturados entre si ou com outras matérias primas (20).

2.5.2 Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento é considerado um importante método de conversão de RSP em combustíveis líquidos saturados de alta qualidade. É definido pelo processo de fissuramento do material e adição de hidrogénio (H_2) na presença de catalisador, onde as moléculas de alto peso molecular são rompidas por clivagem das ligações carbono-carbono e hidrogenadas em produtos de menor peso molecular (25).

De acordo com Ding *et. al* (1997) utiliza-se um catalisador bifuncional, o qual desempenha duas funções específicas no processo (26), o craqueamento catalítico e a hidrogenação, podendo ocorrer de forma simultânea ou sucessiva (25). O craqueamento ocorre no suporte do catalisador, de característica ácida, o qual possui grande área de superfície, e a hidrogenação é favorecida devido aos metais que estão depositados sobre o suporte. As pressões relativamente altas são utilizadas para evitar a formação de coque e reações de polimerização indesejadas (25).

O hidrocraqueamento é o método mais vantajoso quando se pretende obter um produto líquido altamente saturado que pode ser utilizado sem processamento subsequente, como combustível de transporte ou como óleo combustível para a produção de energia. A aplicação de reações de hidrocraqueamento envolve temperaturas mais baixas do que os demais processos e geram quantidades reduzidas de olefinas, de aromáticos e de coque nos produtos da reação. Além disso, a presença de hidrogénio resulta na remoção de heteroátomos, como cloro, bromo e flúor, que podem existir nos resíduos de plástico (25).

2.5.3 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição por calor que ocorre na ausência de oxigénio e em atmosfera inerte para obtenção de gases, líquidos ou sólidos (carvão) (22). De acordo com Lopes *et. al* (2011) durante a pirólise ocorre a reação de craqueamento, que é a fissura das longas cadeias poliméricas e, posteriormente, a obtenção de hidrocarbonetos de cadeias menores (27). Essa reação define a fração do produto a ser obtido e a sua pureza (28).

A técnica é determinada por vários parâmetros de processo, como tempo de retenção, composição da matéria-prima, uso de catalisador, teor de humidade, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e temperatura, que pode variar entre 300 e 900 °C (23). A temperatura é um dos parâmetros operacionais mais significativos, pois controla a reação de fissuração da cadeia polimérica (23).


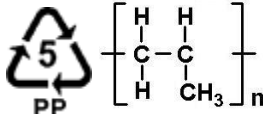
2.5.3.1 Plásticos adequados para pirólise


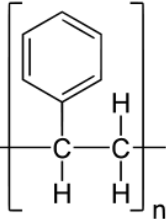

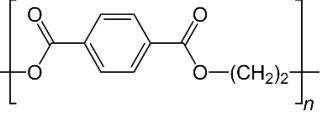

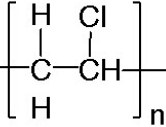
Diferentes plásticos possuem diferentes temperaturas de degradação devido à sua estrutura química. Para termoplásticos como PEAD, PEBD, PP, PS e PET, a temperatura de degradação térmica começa a partir de 350 °C. Para o PVC as temperaturas são mais baixa, inferiores a 220 °C. Além disso, a temperatura operacional necessária depende fortemente do produto que se pretende obter. Se o produto pretendido for gás ou carvão, utilizam-se temperaturas superiores a 500 °C. Se se pretender líquido, recomenda-se temperaturas na

faixa de 300 a 500 °C e essa condição é aplicável a todos os plásticos (22). A pirólise térmica de PE e PP é geralmente realizada a altas temperaturas (> 700 °C) para obtenção de uma mistura de olefinas (C₁-C₄) e de compostos aromáticos (principalmente benzeno, tolueno e xileno). A temperaturas mais baixas (entre 400 e 500°C) favorece-se a formação de um gás de alto valor calorífico, óleo de hidrocarboneto condensável e ceras. No primeiro caso, o objetivo é potencializar ao máximo a fração gasosa para obtenção de olefinas (C_nH_{2n}) e posterior monómero. A degradação ocorrida a baixas temperaturas deixam um produto ceroso no reator que consiste principalmente em parafinas (C_nH_{2n+2}) juntamente com um carvão carbonizado (29). Em geral, o craqueamento térmico é mais difícil no PEAD, seguido pelo PEBD e, finalmente, pelo PP (29).

Os termoplásticos possuem características que definem a sua viabilidade para uso no processo de pirólise. Na Tabela 3 apresenta-se as características dos termoplásticos.

Tabela 3 - Termoplásticos e suas características(22)

TERMOPLÁSTICO	CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS
<p>Polietileno (PE) [C₂H₄]_n</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Requer temperaturas maiores que 700 °C para produzir uma mistura de olefinas (C₁-C₄) e de compostos aromáticos (principalmente benzeno e tolueno). 2. Numa atmosfera entre 400 e 500 °C), formam-se 3 frações: gás de alto poder calorífico, óleo e ceras (29). 3. Poder calorífico acima de 40 MJ/kg (22).
<p>Polipropileno (PP) [C₃H₆]_n</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Requer temperaturas maiores que 700 °C (29). 2. Depois do PE, é o termoplástico mais difícil de degradar por pirólise térmica. Na pirólise catalítica produz óleo de alto rendimento com componentes aromáticos (23). 3. Poder calorífico acima de 40 MJ/kg (22).

<p style="text-align: center;">Poliestireno (PS) [C₈H₈]_n</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="text-align: center;">  </div> </div>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Requer temperaturas menores quando comparado com PP e PE. 2. Produz óleo menos viscoso quando comparado com PE e PP (23). 3. O poder calorífico do PS é menor do que o das poliolefinas, por existirem anéis aromáticos na sua estrutura, que possui menor poder de combustão do que os componentes alifáticos (22).
<p style="text-align: center;">Polietilenotereftalato (PET) [C₁₀H₈O₄]_n</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="text-align: center;">  </div> </div>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Contém heteroátomos (23). 2. Valor calorífico abaixo de 30 MJ/kg, devido à presença de ácido benzóico que deteriora a qualidade do óleo formado (22).
<p style="text-align: center;">Policloreto de vinilo (PVC) [C₂H₃Cl]_n</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="text-align: center;">  </div> </div>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produz perigoso gás clorídrico. 2. Decloração a baixas temperaturas (250 a 320 °C) ou adsorção química ou física. 3. Na pirólise catalítica, a presença de cloro ocasiona deposição de coque e interfere na atividade catalítica (23). 4. Poder calorífico abaixo de 30 MJ/kg devido a componentes de cloro que diminuem a qualidade do óleo (22).

De acordo com a Tabela 2 e a Tabela 3 é possível comparar as características dos polímeros e dos seus valores caloríficos para definir viabilidade para utilização em pirólise. A pirólise de PE, PP e PS é favorável devido o rendimento em líquidos e em gases com alto poder calorífico e por não possuírem restrições tóxicas ou nocivas ao ambiente e à saúde humana. A pirólise pode tolerar misturas de diferentes resinas plásticas, com a adição de PS para acelerar a pirólise e a levar à decomposição de produtos com um comprimento de cadeia menor, por exemplo, produtos mais voláteis (30).

Em relação ao PET e ao PVC, estes tornaram-se polímeros pouco estudados devido ao seu baixo rendimento em óleo. Contudo, algumas pesquisas mostram que estes não são adequados devido à formação de ácido benzóico e de compostos de cloro, presentes,

respectivamente, na cadeia polimérica de PET e de PVC, o que justifica a baixa qualidade do produto formado (22). O PVC além de formar ácido clorídrico, forma também um óleo de baixa qualidade, que possui compostos clorados, tóxico ao meio ambiente.(22)

Durante a pirólise térmica a temperaturas mais elevadas, dependendo do tipo de polímero, ocorre a cisão da cadeia final ou a cisão de cadeia aleatória das macromoléculas. No primeiro caso ocorre formação de monómeros, enquanto no segundo ocorre formação aleatória de fragmentos de comprimento irregular (31), principalmente em poliolefinas (PEBD, PEAD e PP) (29).

2.6 CATALISADORES

Num processo de pirólise, a utilização de um catalisador permite diminuir a temperatura e o tempo de retenção, exigindo menos energia e otimizando o processo (23). O catalisador atua alterando o mecanismo da reação química, diminuindo a energia de ativação (32).

Na Figura 4 apresentam-se as principais diferenças entre pirólise térmica e pirólise catalítica (na ausência e presença de catalisador, respectivamente).

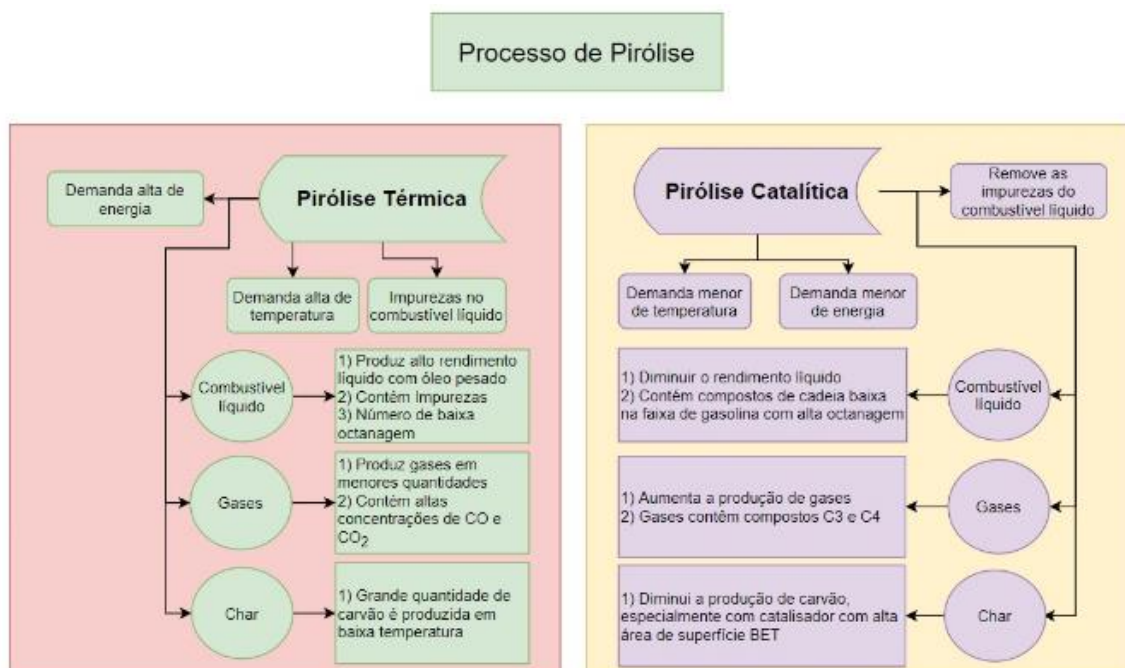


Figura 4 - Diferenças entre entre pirólise térmica e pirólise catalítica (23)

É possível observar que a grande diferença está na proporção de obtenção dos diferentes produtos formados. Enquanto que na pirólise térmica se obtêm óleo em maior quantidade, o craqueamento catalítico contribui para a formação de gases em maior proporção e também para produtos com menor teor de impurezas, uma vez que alguns dos

compostos de maior cadeia de carbono são adsorvidos no catalisador ou posteriormente degradados em compostos de carbono de cadeias menores (5). O uso de catalisadores proporciona maior potencial de conversão do produto, dadas as suas características, e garante melhor qualidade dos produtos de pirólise (33).

Os catalisadores têm diferentes impactos no processo de pirólise e nos seus produtos. Na fase inicial da pirólise catalítica, ocorrem fissuras na superfície externa do catalisador. A estrutura porosa interna do catalisador atua como canal de movimento seletivo e de decomposição de compostos maiores em compostos menores (34). Devido ao pequeno tamanho dos poros, os gases são produzidos principalmente dentro dos poros, enquanto que a produção de cera ocorre devido a fissuras externas no local externo do catalisador. Este fenómeno mostra que a degradação de moléculas de olefina de elevado peso molecular ocorre na superfície externa do catalisador, mas a degradação e a seletividade do produto ocorrem nos poros internos do catalisador (34).

2.6.1 Característica dos Catalisadores

Os catalisadores são definidos pela sua morfologia, dada a forma e o tamanho das partículas que os constituem. O conjunto dessas características é capaz de oferecer maior atividade de conversão e seletividade para o catalisador (35).

O catalisador consiste num material que pode ter ou não pequenas partículas ativas dispersas sobre uma substância menos ativa, à qual chamamos de suporte. Como material ativo frequentemente é utilizado um metal puro ou uma liga metálica. Quando acontece essa dopagem da espécie ativa no suporte, esses catalisadores são particularmente chamados de catalisadores suportados (36). Quando o catalisador possui suporte com centro ácidos e centros activos metálicos, diz-se serem bifuncionais (35).

Os principais parâmetros que influenciam a atividade catalítica de qualquer catalisador são a área superficial específica, tamanho e volume dos poros e acidez (23). A acidez é uma característica que está contida no catalisador e atua para melhorar o processo de craqueamento dos polímeros (21). A quebra catalítica ocorre em locais fortemente ácidos. Os locais ácidos de Brønsted-Lowry e de Lewis são os parâmetros considerados durante a medição da acidez do catalisador (29).

A porosidade é outro parâmetro que afeta a atividade catalítica pelo mecanismo de adsorção seletiva (37). McBain, em 1932, criou um termo chamado de peneiro molecular para caracterizar sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitia a sua entrada dentro dos canais (38). Um catalisador microporoso possui um grande

volume de espaço interno, pelo que atua para aumentar a produção de gás e diminuir o rendimento de óleo líquido (39).

Existem diferentes catalisadores que podem ser utilizados no processo de catálise, os mais utilizados são os catalisadores de craqueamento catalítico de fluido (FCC), catalisadores de sílica-alumina e catalisadores à base de zeólitos(23).

Os catalisadores de craqueamento catalítico de fluido (FCC) são conhecidos por serem amplamente utilizados em refinarias de petróleo para craqueamento de óleo pesado em gasolina e de óleo de petróleo líquido. No geral, comparados a outros catalisadores, os catalisadores FCC aumentam o rendimento do óleo líquido (23).

2.6.2 Alumina (Al_2O_3) e Sílica-Alumina

A alumina é um suporte amorfo que promove boa dispersão de um metal impregnado na superfície, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas (36). É considerada um óxido de grande importância em reações catalíticas devido suas características, área superficial específica entre 200 e 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, mesoporos entre 5 a 15 nm, volume de poros de 0.5 a 1.0 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e acidez considerada de fraca a moderada (40). No entanto, quanto a acidez, apresenta apenas centros ácidos de Lewis, sendo possível contudo depositar-se ou ancorar compostos com propriedades ácidas, como metais, óxidos metálicos, o que é uma alternativa eficiente para se aumentar a acidez de catalisadores sólidos (32). Quanto maior for a acidez, menor será a produção de óleo líquido (41).

A γ -alumina é uma fase da alumina assim como existem outras, sendo a temperatura o parâmetro que interfere na formação das mesmas.(42) .Costa *et al* (2014), no seu trabalho, dedicou-se a avaliar a influência da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método de Pechini e concluiu que para temperaturas inferiores a 900 °C, a alumina se apresentava com fases amorfas (43). Outros autores, como Araujo (2013) (44), reporta que a transformação de fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para as fases θ e α começa a ocorrer a temperaturas acima de 800 °C. Silva (2016) apresenta na Figura 5 que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser detectada após processo de calcinação da boemita em temperatura acima de 500 °C, apresentando picos de DRX a 37 °, 45 ° e 60 °, representativos para o óxido de alumínio na fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acordo com arquivos do comitê de Conjunto de Padrões de Difração do Pó (JCPDS – Cartão 47- Número 1308)(45). Para identificar estruturas e as suas fases, são utilizadas análises de detecção como Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia de força atômica, análise termogravimétrica (TGA), isotérmicas de dessorção de azoto, entre

outras análises (46).

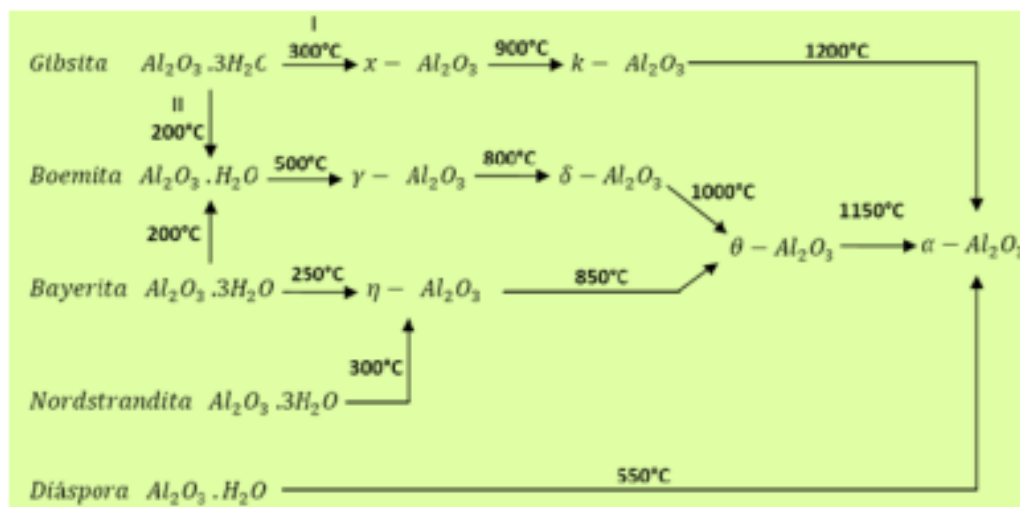


Figura 5 - Fases da alumina(42)

A Figura 5 ilustra rotas para a mudança de fases da alumina e as suas temperaturas associadas. Todas as mudanças de fase envolvem mudanças de temperatura, e são chamadas de fases metaestáveis. A fase estável é a α - Al_2O_3 , obtida a temperaturas acima de 1150°C (42).

A sílica, ou dióxido de silício (SiO_2), é representada por uma rede tridimensional constituída por unidades tetraédicas $[\text{SiO}_4]^{2-}$. Funciona como suporte, com poros de largura de 8 nm, sendo por isso considerado um material mesoporoso (47). A sílica-alumina amorfa (ASA) é uma combinação entre a estrutura da alumina e da sílica (48). A sua atividade é atribuída aos locais ácidos dos tipos Lewis e Brønsted-Lowry, que estão distribuídos sobre a superfície do catalisador. A sílica-alumina amorfa apresenta atividade no craqueamento de polietileno e de polipropileno em hidrocarbonetos mais leves, devido à sua acidez, mas é muito inferior à sílica-alumina cristalina na formação de aromáticos e de hidrocarbonetos ramificados, por causa da estrutura amorfa (21).

2.6.3. Zeólitos

Os materiais constituídos por sílica-alumina cristalina são também conhecidos como zeólitos (48). Zeólito (do grego zeo, ferver + lithos, pedra) foram reconhecidos devido ao potencial do mineral "ferver" sob aquecimento. Só posteriormente foi descoberto que esse fenómeno era devido à água armazenada nos seus microporos (49). Devido às suas características, os zeólitos possuem aplicações como adsorventes para purificação de gases, agentes de permuta iónica em detergentes, catalisadores na refinação de petróleo, na

petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro inferior a 10 Å (38).

Os zeólitos são materiais aluminossilicatados que possuem alto grau de cristalinidade e estrutura aberta, formados por uma rede constituída por tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigénio (38). Esses catalisadores clássicos possuem elevada capacidade de formação de centros ácidos fortes porque, além da acidez de Brønsted-Lowry, os aluminossilicatos possuem também acidez de Lewis, que está associada ao alumínio substituído isomorficamente no lugar do silício (32). A substituição dos átomos de silício, que possuem carga formal +4, por catiões trivalentes de alumínio, gera uma carga negativa por cada átomo substituído. A carga negativa é tomada por um metal de compensação, geralmente da família 1 A ou 2 A, que são passíveis de trocas (49). Sendo assim apresentam diferentes proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que determinam a sua reatividade (38). Na Figura 6 é ilustrada a disposição dos átomos e a valência negativa devido à substituição isomórfica.

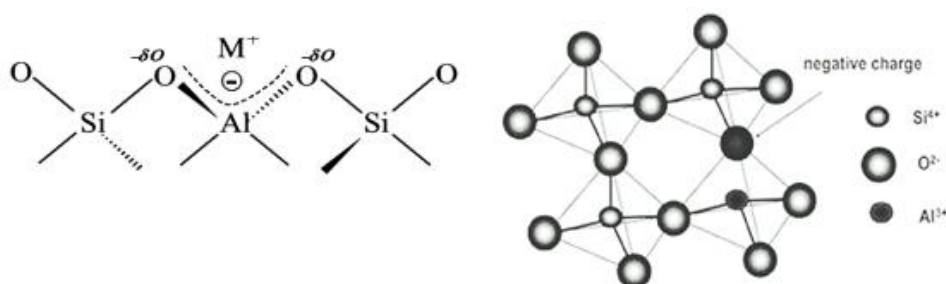


Figura 6 - Estrutura de um zeólito(44)

A estrutura dos zeólitos é definida por uma rede (framework) construída a partir de tetraedros de Si ligado a oxigénios: um átomo de silício no centro do tetraedro e os 4 oxigénios nos vértices. A flexibilidade de conformação da ligação Si-O-Si possibilita agrupar os tetraedros de diversas formas, o que justifica grande quantidade de representantes dessa classe (50). Os zeólitos representam-se pela fórmula molecular $M_{x/m}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde m é a valência do catião M e n é a quantidade de água (49). Atualmente podem-se encontrar cerca de 80 estruturas naturais e mais de 200 sintéticas (50). Essa rede apresenta gaiolas, cavidades e canais interligados, com tamanho bem definido e apropriado para alojar pequenas moléculas ou iões (51). Os zeólitos são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e das cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenómeno de catálise (49). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os zeólitos de acordo com o tamanho de poros:

poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4-6 \text{ \AA}$), grandes ($6-8 \text{ \AA}$), extra-grandes ($8-14 \text{ \AA}$). Os peneiros moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosos (38). A Tabela 4 apresenta tamanho de poro, nome usual do zeólito, símbolo e dimensão de cavidade dos poros, considerando unidirecional (1), bidirecional (2) e canais nas três dimensões x, y e z (3).

Tabela 4 - Classificação dos principais zeólitos em relação ao tamanho do poro (38)

TAMANHO DO PORO	DIAMETRO DO PORO (\AA)	NOME COMUM	SÍMBOLO DA ESTRUTURA	DIMENSÃO
X-GRANDE	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3
	12,1	VPI-5	VFI	1
	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1
GRANDE	6 x 7	Zeólito β	BEA	3
	7,4	Zeólito X,	FAU	3
	7,3	Y	AFI	1
		AIPO-5		
MEDIO	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1
	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM5	MFI	3
PEQUENO	4,1	Zeólito A	LTA	3

O zeólito BEA ou Beta, caracteriza-se por apresentar um sistema de canais tridimensionais com abertura elíptica com anéis de 12 membros, que demonstra alta estabilidade térmica, possui poros grandes e apresentam as relações Si/Al bem altas, o que lhe conferem grande acidez (50).

O zeólito MFI é formado por unidades chamadas de pentasil (5 lados), de tamanhos de poro médio com canais retos e tortuosos interligados. Os dois tipos de canais possuem 10 membros. Contudo, o canal reto tem abertura circular e o canal sinuoso possui abertura elíptica (50). Tanto o zeólito Beta como o zeólito MFI tem grande relevância e são bastante estudados, devida às suas características físico químicas que os tornam excelentes candidatos para atuar como catalisador.

Em catalisadores ácidos que operam frequentemente a temperaturas elevadas, pode ocorrer a formação de resíduos carbonáceos denominados de coque. O coque formado deposita-se na superfície interna e externa dos catalisadores, impedindo o acesso aos centros ativos e causando a desativação do material (32), impedindo assim o acesso dos gases de pirólise aos locais de metais ativos (52). A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de um zeólito à desativação, sendo os de 3 dimensões com menor possibilidade de bloqueio dos canais em comparação aos de perfil unidimensional (38). A sinterização das partículas metálicas do catalisador também pode ocorrer, o que produz aglomeração dos metais em partículas maiores e diminui a disponibilidade dos locais de metais ativos para interagir com os gases de pirólise (52). O depósito de coque pode ser minimizado alterando-se as condições operacionais e também as características ácido-base, que limite a formação ou polimerização dos carbonáceos (38).

2.6.4 Centro Ativo

Um grande número de compostos podem ser introduzidos nos zeólitos ou nas aluminas para atuar como centros ativos: 1. metais nobres (Pd, Pt, ...), 2. metais de transição (Ni, Co, Fe, ...), 3. óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO, ...), 4. sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS, ...) e 5. complexos metálicos. Estes componentes podem ser introduzidos por diferentes métodos como troca-iônica, encapsulação, modificação de síntese e substituição isomórfica (38). O método de dopagem ou substituição isomórfica, consiste na introdução de cátions de metais de transição que substituem isomorficamente átomos de alumínio. Os dois fatores que influenciam a substituição do alumínio, ou também do fósforo, que é muito comum, por metais de transição, são: a compatibilidade entre o raio iônico do metal substituinte ($r(M^+)/r(O^{2-})$) e o oxigênio, e a geometria assumida pelo metal substituinte (38).

A secagem e a calcinação dos suportes impregnados são etapas fundamentais em que ocorre a agregação de partículas de metal em entidades maiores, melhor ainda se a calcinação for realizada sob ar estático (15). O processo de calcinação, no qual ocorre oxidação a pressão atmosférica, promove a decomposição de hidróxidos, nitratos e carbonatos em óxidos. Esses óxidos não voláteis permanecem dispersos por todo o suporte, melhorando a dispersão, atividade e uniformidade das partículas catalisadoras resultantes (16). Dessa forma, o processo ocasiona mudanças morfológicas que afetam a área superficial, o volume de poros e a estrutura (35).

2.6.4.1 Partículas de Níquel

Os catalisadores que possuem partículas de níquel fornecerão fases estruturais como NiO, NiO₂ e Ni⁰ (forma reduzida). A reação de Ni com oxigênio, NiO, na presença de Al₂O₃ produz NiAl₂O₄ (53). O NiAl₂O₄ é uma estrutura cristalina chamada de espinélio, pois possui fórmula similar ao composto chamado espinélio de fórmula MgAl₂O₄ (50), (fórmula genérica A⁺²B₂⁺³O₄). O NiAl₂O₄ apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, em que os cátions divalentes ocupam centros tetraédricos e os cátions trivalentes Al³⁺ ocupam os centros octaédricos (54). Justyna Zygmuntowicz *et. al* (2016) (53) descrevem no seu trabalho a sinterização de amostras para produção de NiAl₂O₄ a uma temperatura de 1400 °C. Também são relatadas temperaturas acima de 1000 °C para o processo de sinterização (55), contudo há autores que citam temperaturas acima de 900 °C (56). Anchieta *et al* (2015) reportou que a temperaturas acima de 700 °C, partindo do método de co-precipitação, é suficiente para obtenção NiAl₂O₄. Logo é possível inferir que, apesar das altas temperaturas, o valor não é consensual variando em uma faixa entre 700 a 1000 °C, contudo a temperatura de formação desse espinélio é fortemente dependente das condições dos parâmetros do processo de calcinação ou sinterização envolvidos (46).

Para o óxido de níquel é plausível encontrar picos de DRX a 43,3 ° (45) e 43,35 °, 62,97 °, 75,44 ° e 79,5 °, de acordo com o banco de dados do Arquivo de Difração do Pó (PDF N° 087108) (56), apresentando NiO₂ e NiO os mesmos picos (57). Para o níquel cúbico encontram-se picos de 2θ a 44,6 °, 52 ° e 76,6 ° (56). Os picos para a estrutura NiAl₂O₄ podem ser detectados a 19,06 °, 31,04°, 55° e 66° (JCPDS N° 10-0339) (58) e a 19,10 °, 37,22 °, 44,55 ° e 66,94 ° (JCPDS N° 10-0339) (56). Essa estrutura é decorrente da reação de NiO e Al₂O₃ em fase sólida, indicando uma forte interação do metal com o suporte e fornecendo estabilidade química e térmica (35).

Para as análises de FTIR, as vibrações estão alocadas na faixa de 400 a 950 cm⁻¹ com as ligações Ni-O, Al-O e Ni-O-Al e alongamentos atribuídos a diferentes estados de coordenação dos átomos de Al (AlO₆ e AlO₄) (58). A frequência de alongamento encontrada em torno de 550 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração da ligação Ni-O (46), em 410 cm⁻¹ (59), e em 482 cm⁻¹ (60).

2.6.4.2 Partículas de Ferro

Para as amostras que contém ferro pode-se encontrar diferentes estruturas e variações de fase. A principal fase do óxido é α-Fe₂O₃ conhecida como hematite (JCPDS 33-0664). γ-

Fe₂O₃ ou Maghemite (JCPDS N° 39-1346), magnetite (JSPDS 19-0629) e espinélio de FeAl₂O₄ (JCPDS N° 34-0192) são fases menores. Os componentes metálicos são o ferro cúbico de face centrada (bcc) (JCPDS N° 06-0696) e FeAl intermetálico (JCPDS N° 45-0983) (61).

A estrutura de óxido de ferro (III), Fe₂O₃, pode ser encontrada em 2 fases (α e γ). A diferença estrutural entre as fases α e γ do Fe₂O₃ está nas posições ocupadas pelos átomos de ferro e de oxigénio na estrutura do óxido de ferro. Na fase α , os oxigénios estão presentes num arranjo hexagonal, e os ferros ocupam posições octaédricas, enquanto na fase γ os oxigénios possuem um arranjo cúbico, onde os iões de ferro ocupam aleatoriamente posições tetraédricas e octaédricas na estrutura do Fe₂O₃. Temperaturas de calcinação do óxido de ferro acima de 500 °C favorecem principalmente a formação da fase hematite. Fatores como método de preparação, tamanho de partícula e interação metal-suporte influenciam a temperatura de transição da fase γ para fase α (44). A fase α -Fe₂O₃ é caracterizada por apresentar picos a 25 °, 33 °-34 °, 35 °-36 ° e 57 ° e a fase γ -Fe₂O₃, ou maghemite por picos a 23,8 °, 32,1 ° e 38,7 ° (JCPDS N°. 04-0755) (44). Outra fase de ferro, como a magnetite, Fe₃O₄, possui picos a 30,32 °, 35,70 °, 43,35 °, 53,69 °, 57,18 ° e 62,82 ° (JCPDS N° 19-0629) (62) coincidentes com os picos citados por Jayan *et al* (2019) (63) para a face centrada de Fe₃O₄ cúbica em 30,04 °, 35,44 °, 37,35 °, 56,7 ° e 67 °.

A ferrite de níquel, NiFe₂O₄, que é um óxido ferromagnético, possui espinélio inverso do tipo A²⁺B₂³⁺O₄ (54) e apresenta picos a 30 °, 35 °, 37 °, 43 °, 54 °, 57 ° e 63 ° (JCPDS N° 10-0325). Como se pode notar, os picos para a magnetite e para a ferrite de níquel são coincidentes (64). Outro material de ferro que pode ser formado a partir de Fe e Al é FeAl₂O₄, que apresenta picos a 30,8 °, 36,4 °, 44,1 ° e 66 ° o mesmo é formado a partir de Fe₂O e Al₂O₃ (JCPDS N° 007-0068) (65). As bandas de FTIR para as ligações podem ser detectadas entre 562 cm⁻¹ – 573 cm⁻¹ para Fe-O, 975 cm⁻¹ – 1020 cm⁻¹ para Fe-O-H e para óxido de ferro (III) bandas a 475 cm⁻¹, 581 cm⁻¹ e 690 cm⁻¹ (66). Camenar *et al* (2018) aponta comprimentos de onda de Fe-O a 612 cm⁻¹ – 619 cm⁻¹ e Fe-O-H próximo de 790 cm⁻¹ e 890 cm⁻¹ (67).

2.7 NANOMATERIAIS DE CARBONO (NMCs)

A Nanociência é o estudo de partículas que variam na escala nanométrica e foi apenas na década de 90 que os estudos a respeito dos nanomateriais estruturados começaram a ganhar credibilidade. Os pioneiros de estudos relevantes na área foram Kroto (68) e Smalley (69), que durante a década de 80 fizeram a descoberta de fulerenos, e Iijima, em 1991 (70),

que durante o teste de um novo método de evaporação de arco para a fabricação de moléculas de carbono C_{60} (fulereno), conseguiu produzir nanotubos de carbono (CNTs) de paredes múltiplas (12).

As nanoestruturas de carbono compreendem alótropos do elemento carbono, que é definido por diferentes arranjos espaciais dos átomos de carbono na escala nanométrica, entre eles diamante, grafite, fulereno, nanofibras, grafeno, CNTs e outros. Os fulerenos são estruturas geométricas semelhantes a gaiolas de átomos de carbono, compostas por faces hexagonais e pentagonais, o C_{60} (gaiola com 60 átomos de carbono) foi a primeira estrutura fechada e convexa a ser criada (69).

Na sequência dos fulerenos obteve-se a descoberta de CNTs, provenientes de folhas de grafeno (grafite com 1 átomo de espessura) enroladas em forma de tubo ou também chamado de paredes, dispostas de forma paralela ao eixo do filamento, formando uma cavidade oca no seu interior (71). Os CNTs podem ser classificados em duas categorias: CNT de parede única, definido pela sigla SWCNT, ou CNT de parede múltipla (MWCNTs), que são vários tubos concêntricos encaixados uns dentro dos outros (72). Quanto a espessuras, os SWCNT formam tubos longos com diâmetros variando de 0,6 a 4 nm (73), e os MWCNTs, apesar de não possuírem um consenso sobre o valor da sua espessura, no Handbook de Nanomateriais Springer (2013) definem diâmetros entre 3 e 30 nm (74), enquanto Hiremath e Bath (2017) definem diâmetros entre 5 e 50 nm (75), ambos acrescentando que o comprimento pode chegar a micrómetros. As nanofibras de carbono (CNFs) são estruturas muito similares aos CNTs, contudo são definidas como estruturas tubulares com obstrução parcial (tipo bambu) ou completa da cavidade tubular interna (76). Na Figura 7 é mostrado a diferença entre CNTs e CNFs quanto à estrutura e diâmetros.

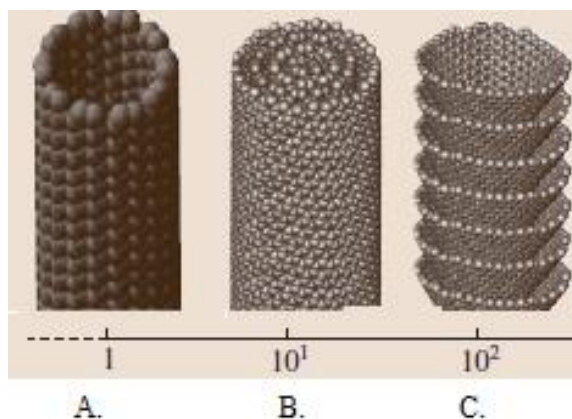


Figura 7 - Estrutura e diâmetros de A. SWCNT B. MWCNT C. CNF(statcked-cup) (74)

Para as CNFs, os filamentos de carbono encontram-se empilhados em várias placas

de grafite orientadas com um ângulo em relação ao eixo da fibra. Nas fibras stacked (planar empilhada), o ângulo das fibras é perpendicular ao eixo, e nas fibras herringbone ou stacked-cup (cônica empilhada), as fibras estão inclinadas em relação ao eixo (77). Os diâmetros dos CNFs variam de 50 a 200 nm (75,78) .

Em relação à estrutura empilhada em copos, as CNFs possuem comportamento de semicondutor e, devido à sua expressiva condutividade elétrica e térmica, são usadas em aplicações de descarga eletrostática, interferência de radiofrequência, fabricação de papéis para supercapacitores e membranas de células combustíveis. Não obstante, os esforços continuam para alinhar as fibras na direção da rotação do filamento para explorar as suas propriedades mecânicas, e para servir como compósitos para outros materiais. As CNFs possuem estrutura interna e externa quimicamente ativa, podendo ser utilizadas como catalisador (75). Contudo as diferenças estruturais das CNFs em relação aos CNTs promovem alteração das propriedades, o que difere as aplicações, sendo a condutividade térmica dos CNTs até 3 vezes maior que a das CNFs, a resistência à tração e o módulo de elasticidade também apresentam valores mais expressivos (75).

Os CNTs são nanomateriais de carbono de alto desempenho e o seu interesse é proveniente das suas propriedades excepcionais (12,13), o que fornece grande potencial para aplicações tecnológicas. A resistência à tração é superior a 100 vezes à do aço inoxidável (150 GPa), enquanto que a densidade é de apenas um sexto (1100 a 1300 kg m⁻³), possui estabilidade química, a sua condutividade térmica é frequentemente comparável a do diamante (3000 W m⁻¹ K⁻¹) e a sua condutividade elétrica é superior à do cobre (11). Devido a todas essas características são requeridos em muitas áreas de aplicação como: filmes condutores, células solares, células de combustível, supercapacitores, transistores, memórias, displays, membranas e filtros de separação, sistemas de purificação, sensores, roupas e outros (12). Quando possuem alta qualidade e estão bem alinhados são essenciais para as aplicações no campo da nanoeletrônica onde muitas dessas aplicações dependem da quiralidade e do seu diâmetro. A presença de defeitos e de impurezas eletronicamente e quimicamente ativas pode alterar essas propriedades (79).

A forma como os carbonos estão dispostos ao longo da estrutura do grafeno para formar os SWCNT determina a quantidade de ‘torção’ no tubo. Existem 3 configurações possíveis, como é possível visualizar na Figura 8, quiral, poltrona e a forma zigue-zague. Na conformação em zigue-zague, duas ligações C-C opostas de cada hexágono são paralelas ao eixo do tubo, enquanto na conformação de poltrona as ligações C-C são perpendiculares ao eixo (73). Essa característica define as propriedades elétricas, mecânicas e ópticas dos CNTs

(12).

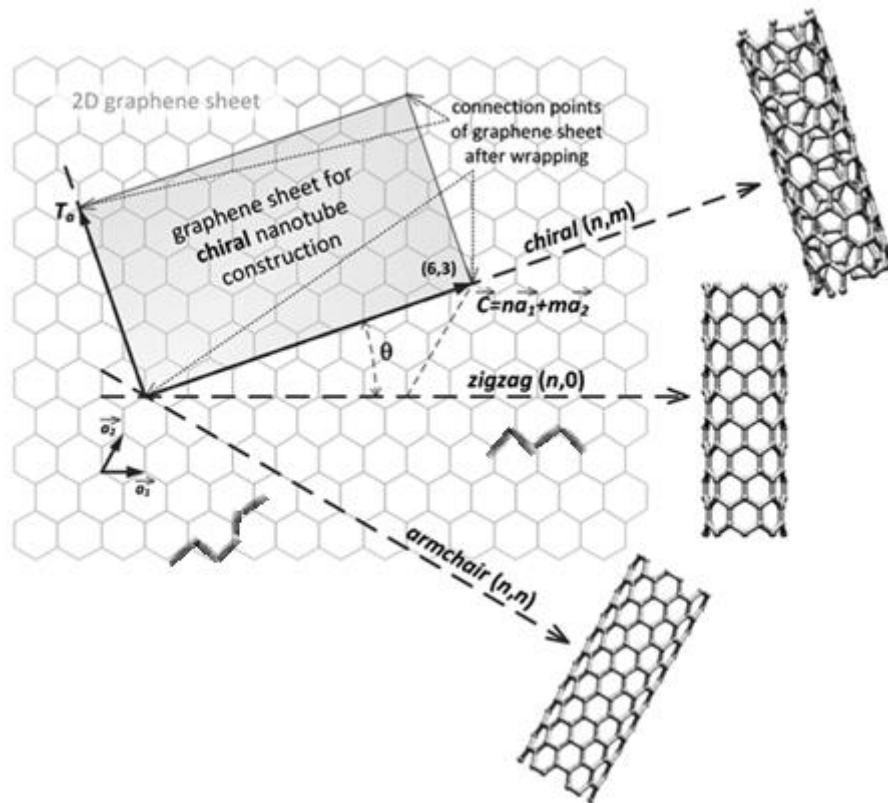


Figura 8 - Conformações dos nanotubos de carbono(12)

2.7.1 Métodos de Preparação de CNTs

Os métodos de preparação de descarga de arco ou ablação a laser foram inicialmente utilizados para produzir CNTs. Essas técnicas empregam altas temperaturas. Iijima e Ando (1993) (80) escreveram sobre o crescimento dos MWCNTs pelo método de descarga de arco com temperaturas próximas de 2500 °C. Com o passar do tempo ocorreu o desenvolvimento de outros métodos de produção de CNTs, cada um deles apresentando vantagens e desvantagens, resultando em produtos de diferentes qualidades. Contudo, em todos eles, é inevitável que os CNTs venham acompanhados de algum tipo de impurezas, sejam elas outras partículas carbonáceas ou resquícios de metais de catalisadores (12).

O método de descarga de arco (AD) consiste numa descarga de arco elétrico entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) que devem estar dispostos a uma curta distância para que uma corrente possa fluir (50–150 Amperes) (12) até que em um curto espaço de tempo os eletrodos são colocados juntos e um arco é disparado. É realizado a baixa pressão (30-130 torr ou 500 torr) (13), sendo o gás hélio comumente utilizado, embora alguns trabalhos relatem o uso de atmosfera de hidrogénio ou de azoto (73). O gás e a sua pressão influenciam o crescimento dos CNTs, tanto no rendimento quanto na morfologia (12). Está reportado que

a pureza e o rendimento também dependem da pressão do gás no vaso de reação (12). A Figura 9 mostra um esquema da técnica de descarga de arco.

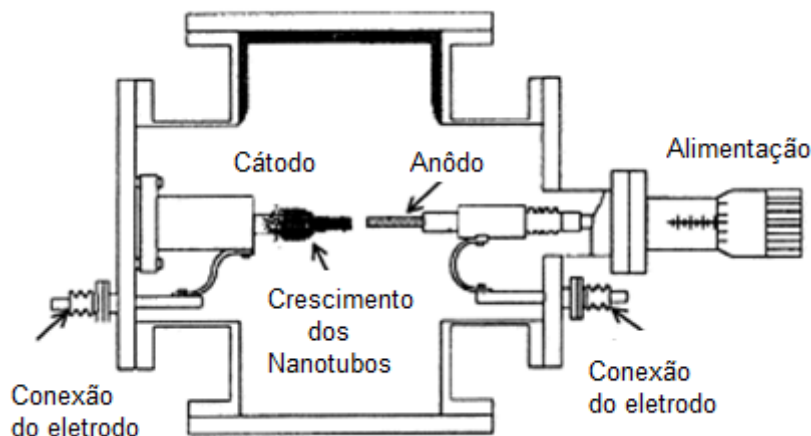


Figura 9 - Representação esquemática da técnica de descarga de arco(69)

Prasek *et al* (2011) realizou uma técnica na qual foram produzidos MWCNTs utilizando dois eletrodos de grafite de alta pureza (com diâmetro variando entre 6 e 12 mm) inseridos numa câmara com gás hélio a pressão sub-atmosférica. A tensão constante entre o ânodo e o cátodo foi mantida ajustando a posição do ânodo, a temperatura na zona entre os eletrodos era muito alta, acima de 1700 °C, na qual o carbono do eletrodo positivo (ânodo) foi consumido e permitiu o depósito no cátodo, consistindo no crescimento de uma camada de CNTs (13). A partir dessa técnica foram formados vários tipos de produtos em diferentes partes do reator, incluindo fuligem nas paredes, depósitos de carbono e cinzas ao redor do cátodo, além de carbono amorfo, nanopartículas de metal encapsuladas e carbono poliédrico. A fuligem contém fulerenos, enquanto MWCNTs e nanopartículas de carbono em grafite, são encontrados no depósito de carbono (13).

Os eletrodos do ânodo podem ser puros ou podem conter metais que são usados como fase ativa de catalisadores e favorecem a produção de estruturas carbonáceas, incluindo alguns CNTs no núcleo dos depósitos, concomitantemente com os metais utilizados (13). Em geral, os MWCNTs são produzidos quando não há presença de catalisadores, enquanto os SWNTs constituem 80% do produto do processo, isolado ou em feixes, quando há presença de determinados catalisadores. Os metais de transição normalmente utilizados na fase ativa da catálise são Fe, Ni, Co e Mo, isoladamente ou em mistura (13,72).

O mecanismo de operação do processo de ablação a laser (LA) é muito semelhante ao de descarga de arco, a principal diferença é que nesse processo a energia é fornecida por

um laser atingindo um metal de grafite dopado de materiais catalisadores (Ni ou Co) (12). Dentro do aparelho de vaporização a laser (a alta temperatura, em torno de 1200 °C), um raio laser (532 nm) é direcionado a um alvo composto de grafite metálico. O raio laser deve varrer a superfície do alvo, fornecendo uma face uniforme para a vaporização. A fuligem produzida pela vaporização a laser é aspirada pelo fluxo de gás Ar da zona de alta temperatura e será depositada fora do forno (13). As propriedades dos CNTs preparados dependem principalmente das propriedades do laser (fluência energética) (12). As principais impurezas do produto são carbono amorfo, partículas de grafite, catalisadores e fulerenos (13). A Figura 10 mostra um esquema da técnica de ablação a laser.

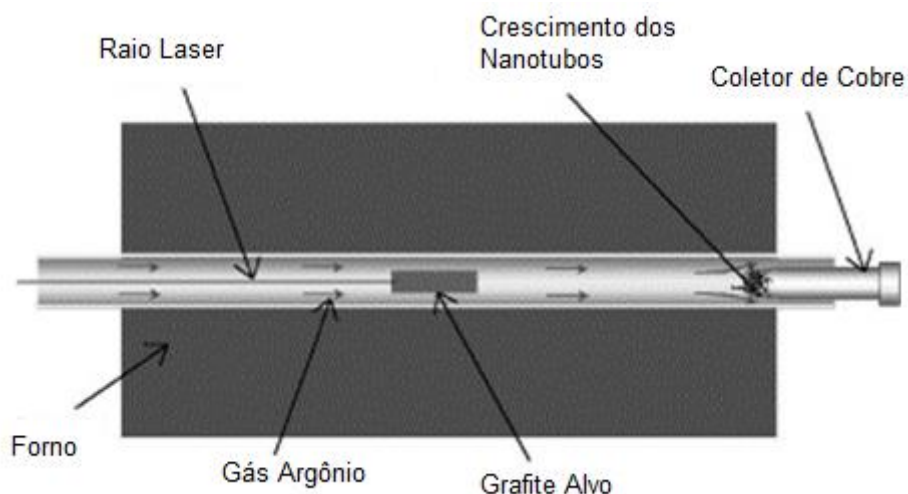


Figura 10 - Configuração do processo de Ablação à Laser(69)

Ambos os métodos citados acima possuem em comum a alta energia demandada por meios físicos para a degradação da grafite, seja como uma descarga de arco ou como um feixe de laser. Esses sistemas requerem condições de vácuo, substituição contínua dos alvos de grafite (72), e posteriores tratamentos de purificação e separação dos CNTs obtidos (69), exigências que dificultam a operacionalização dessas técnicas em larga escala, além de fornecerem produtos de baixa pureza (13). Contudo, entre as técnicas de produção de CNTs, a técnica de Deposição Química em Fase Vapor está sendo amplamente difundida devido à sua viabilidade. Esta técnica será abordada com maior detalhe na próxima seção, pois é a técnica considerada no presente trabalho.

2.7.2 Deposição Química em Fase Vapor (CVD)

O CVD de gases de hidrocarbonetos tem sido usado para fabricar filamentos de carbono, fibras de carbono, nanofibras de carbono e nanotubos de carbono há mais de 30

anos (72). O CVD é atualmente a técnica mais utilizada para obtenção de CNTs, pois opera com condições mais suaves quando comparadas com as dos demais processos, sendo por isso economicamente viável, com maior poder de produção em larga escala e maior controle do processo (73). O processo faz uso de temperaturas moderadas e pressão atmosférica para decomposição de gases de carbono, os quais libertam átomos que se agregam para formar CNTs. Como característica única da técnica de CVD, de destacar a capacidade de sintetizar nanotubos de carbono com diâmetro e comprimento controlados (72).

A Deposição Química Catalítica em Fase Vapor (CCVD) é um processo em que se utiliza catalisadores de metais de transição para deposição dos átomos de carbono sobre partículas suportadas (13). O processo requer o catalisador, o substrato, um reator e o precursor de carbono. No presente trabalho foram utilizados RSP como precursor de carbono (73).

O processo envolve a passagem de um vapor de hidrocarboneto através de um forno de tubo no qual um material catalisador está presente a uma temperatura suficientemente alta (600-1200 °C) para decompor o hidrocarboneto (81). O processo ocorre num forno de fluxo à pressão atmosférica, o qual funciona em duas configurações, horizontal e vertical. O mais utilizado é o forno horizontal, onde o catalisador é depositado em recipientes de cerâmica ou de quartzo e colocado dentro de um tubo de quartzo. A Figura 11 mostra a configuração de um forno tubular.

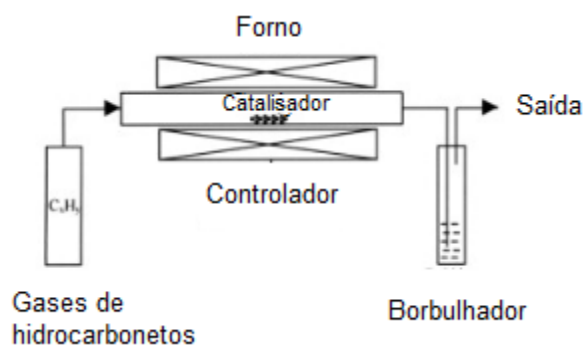


Figura 11 - Forno Tubular(13)

. (77). O processo ocorrerá a temperaturas entre 500 e 1100 °C (13), no qual as espécies de carbono decompostas do hidrocarboneto se dissolvem nas nanopartículas metálicas e, após atingir a supersaturação, precipitam e se estende para um cilindro de carbono (81), levando ao crescimento de sólidos tubulares de carbono por extrusão (72).

Quando a interação substrato-catalisador é forte, o NMC cresce com a partícula catalisadora enraizada na sua base, conhecida como modelo de crescimento de base. Quando a interação substrato-catalisador é fraca, a partícula catalisadora é elevada pelo NMC em

crescimento e continua a promover o crescimento do NMC na sua ponta, sendo este o modelo de crescimento de ponta. A Figura 12 retrata o crescimento de ponta para NMCs.

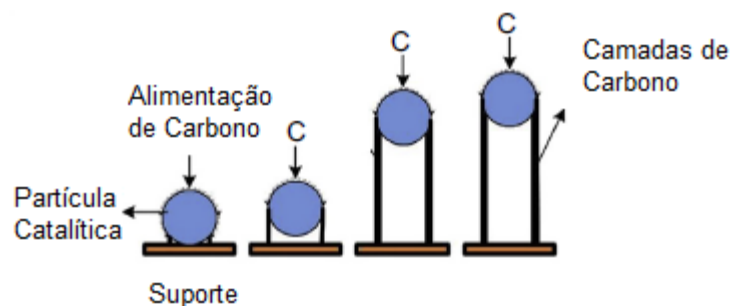


Figura 12 – Esquema de crescimento de ponta para NMCs (75)

A formação de SWNTs ou MWNTs é governada pelo tamanho da partícula de catalisador. Em termos gerais, quando o tamanho das partículas é de poucos nanómetros, os SWNTs formam-se, enquanto as partículas de algumas dezenas de nanómetros de largura favorecem a formação de MWNT (81).

De acordo com o seu comportamento de aglomeração, os CNTs podem ser divididos em dois tipos: emaranhados, nos quais os CNTs são aleatoriamente entrelaçados; e alinhados, em que os CNTs ficam quase paralelos entre si. Os alinhados possuem interessantes propriedades como orientação uniforme e pureza extra elevada (72). De acordo com a relação entre a direção de crescimento dos CNTs e o substrato, existem CNTs alinhados verticalmente (VACNTs) e CNTs alinhados horizontalmente (HACNTs) (72). Os HACNTs não possuem resistência de espaço devido ao modo de crescimento horizontal, especialmente para crescimento induzido por fluxo, assim podem formar CNTs superlongos com comprimentos até 20 cm e os VACNTs também são conhecidos como CNTs tipo floresta ou tapete e a orientação de todos os CNTs é guiada por uma direção comum (perpendicular ao substrato) (72).

Para melhorar os resultados de formação dos VACNTs, os investigadores têm desenvolvido diferentes tipos de CVD, que se diferem pelo método de aquecimento utilizado (82). Modificações na técnica de descarga de arco com evaporação a laser de gases levaram ao desenvolvimento da técnica de deposição química em fase vapor sobre substrato com plasma aumentado (PECVD), que oferece a viabilidade da produção em massa de CNT com estrutura controlada e custo reduzido (82). O CVD de catalisador flutuante (FCCVD) é uma técnica na qual a pirólise ocorre a uma temperatura adequada ao passo que é inserido nanopartículas de metal in situ, ocorrendo formação de CNTs dispersos pela extensão do reator a ser utilizado. Os CNTs são coletados após arrefecimento à temperatura ambiente

(81). Também desenvolveu-se a técnica de CVD em leito fluidizado, CVD assistido por água, CO₂, álcool e outros. Entre todas as novas técnicas de CVD, as técnicas de FCCVD e PECVD são as que possuem maiores perspectivas para o futuro (82).

As características dos CNTs produzidos pelo método CVD dependem do tipo de precursor de carbono, dos catalisadores e dos tamanhos de partículas usadas, sendo que o controle do diâmetro dos nanotubos é possível variando as partículas ativas na superfície do catalisador (73).

2.8 CNTs

Tanto a produção de combustível como de CNTs a partir de RSP envolve o craqueamento de longas cadeias moleculares presentes em plásticos através de um processo de pirólise com um catalisador sólido adequado. A produção de combustíveis a partir de RSP por pirólise é uma tecnologia conhecida e tem sido amplamente estudada a décadas. Entretanto, a produção de CNTs a partir de RSP é uma alternativa conceitualmente recente, relatada há apenas uma década (14), entretanto sendo a sua relevância notada através de busca de dados realizada na Web of Science com os tópicos “pyrolysis and carbon nanotubes” onde se pode encontrar um total de 3493 publicações sobre o tema, dos quais 3275 são artigos. Na Figura 13 pode-se analisar a distribuição do número de publicações feitas ao longo dos últimos 10 anos.



Figura 13 - Publicação x Ano de publicação (Fonte: Web of Science, palavras-chaves "pirólise e nanotubos de carbono" na data de 20/08/2020)

É notável o aumento no número de publicações nos últimos 5 anos em comparação

ao tempo total apresentado no gráfico, o que incentiva mais investigadores a desenvolver trabalhos relacionados com o tema.

Como descrito ao longo do trabalho, a aplicação de pirólise é muito abrangente e o uso de catalisadores pode ser feito por meio de diversas combinações de fase ativa/suporte para que seja possível obter catalisadores que sejam adequados e ofereçam rendimentos consideráveis para obtenção de CNTs. Prasek *et al* (2011) ratifica que os catalisadores frequentemente mais utilizados são de metais de transição, principalmente Fe, Co e Ni (12), devido sua configuração eletrônica. É possível observar entre os muitos trabalhos que, entre os metais de transição, o Ni é o metal utilizado com maior frequência como fase ativa na pirólise de RSP, devido à sua notória atividade catalítica(79,80). Contudo, também é relatado que a combinação com outros metais, como Al, Mg, Mo ou Mn (83–85) pode estabilizar o catalisador. O ferro era pouco utilizado como fase ativa na pirólise de RSP, mas publicações recentes sobre a produção magnética de CNT indicam o ferro como uma fase ativa promissora (82,86).

Os estudos científicos citados demonstram o esforço pela busca de formas ecologicamente corretas de tratamento de RSP para produção de compostos de valor acrescentado, nomeadamente CNTs.

Capítulo 3: Metodologia

3.1 REAGENTES

Os seguintes reagentes foram utilizados para constituir o suporte e a fase ativa dos catalisadores a serem sintetizados, utilizando as técnicas de impregnação húmida e de co-precipitação.

Suporte:

- Óxido de Alumínio (BASF); Fórmula: Al_2O_3 .
- Zeólito H-Beta-150 (Süd Chemie).
- Zeólito H-MFI-90 (Süd Chemie).

Fase Ativa :

- Nitrato de Níquel (II) hexahidratado (99%); VWR Chemicals; Fórmula: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Nitrato de Ferro (III) nonohidratado (98%); VWR Chemicals; Fórmula: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- Nitrato de alumínio nonohidratado (99%); VWR Chemicals; Fórmula: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- Ammonium hydroxide: $\text{NH}_4(\text{OH})$ provided by Panreac.
- PEBD: Polyethylene - Molecular Weight Distribution 35000 g/mol; (Aldrich Chemistry) Fórmula: $-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-$.

3.2 SÍNTESE DE CATALISADORES

O suporte é a base do catalisador e serve de estrutura para a deposição da fase ativa. Após o processo de deposição, os catalisadores são deixados em estufa para secagem e posterior calcinação, que ocorre em mufla.

Neste trabalho foram preparados catalisadores à base de Ni e de Fe por impregnação húmida (IU) e por co-precipitação (CO) em presença dos diferentes suportes de alumina e zeólitos H-MFI e H-Beta:

1. Impregnação húmida de precursores de Ni sobre Al_2O_3 : Ni/ Al_2O_3 (IU)
2. Impregnação húmida de precursores de Ni e Fe sobre Al_2O_3 : Ni-Fe/ Al_2O_3 (IU)
3. Co-precipitação de precursores de Ni e Fe: Ni-Fe/ Al_2O_3 (CO)
4. Co-precipitação de precursores de tri-óxidos de Ni, Fe e Al: Ni-Fe-Al(CO)

5. Impregnação húmida de precursores de Ni sobre HMFI: Ni/HMFI-90(IU)
6. Impregnação húmida de precursores de Ni e Ferro sobre HMFI-90: Ni-Fe/HMFI-90(IU)
7. Impregnação húmida de precursores de Ni sobre HBeta-150: Ni/HBeta-150(IU)
8. Impregnação húmida de precursores de Ni e Fe sobre HBeta-150: Ni-Fe/HBeta-150(IU)

3.2.1. Preparação de Suportes dos Catalisadores

Primeiramente ocorre a trituração ou moagem em almofariz da alumina e dos zeólitos extrudados HBeta-150 e HMFI-90. Após isso é feita a peneiração dos suportes num tamanho de partícula entre 53-106 μm , utilizando um conjunto de peneiros Cisa e o agitador Orbital shaker IKA® KS 130 basic, este último para auxiliar na agitação.

A Figura 14 mostra o conjunto de peneiros e o Orbital Shaker.

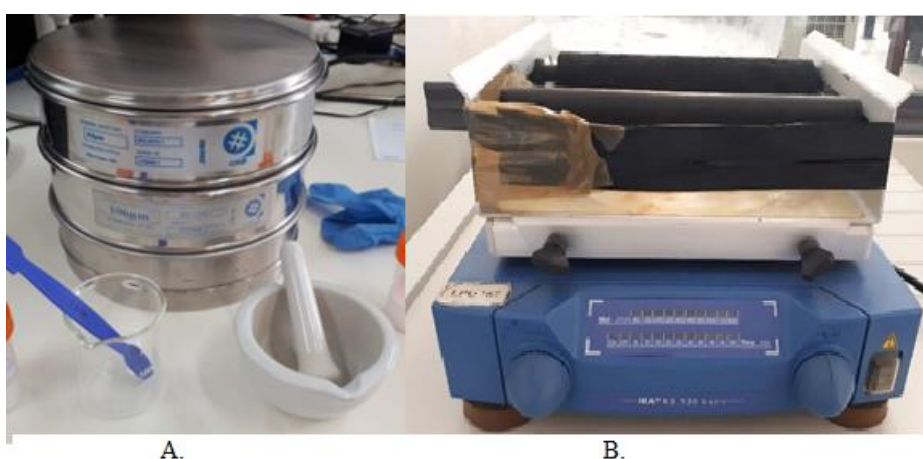


Figura 14 - A. Almofariz e Conjunto de Peneiros; B. Orbital shaker

3.3. MÉTODOS PARA SINTETIZAÇÃO DE CATALISADORES

3.3.1 Impregnação húmida (IU)

Para a síntese de catalisadores pelo método de impregnação húmida foi utilizada as metodologias de Arul Jayan et al (2019) (87) e de Randall L.Vander Wal et al (2001) (16).

Para a realização da impregnação foi utilizado o equipamento RotaVapor R-114 da marca Buchi acoplado a um compressor a vácuo com controlador da marca Buchi – Modelo B271. O equipamento contempla uma chapa de aquecimento de água B-480 marca Buchi, um sistema de compressão a vácuo para acelerar o processo de vaporização do solvente da

amostra e um condensador acoplado com um balão de fundo redondo que armazena o solvente condensado. O Rotavapor permite o acoplamento de um balão de fundo redondo no qual é introduzida a amostra com 4 g de suporte e 10 mL de uma solução 1,35 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{IU})$, $\text{Ni}/\text{HMFI-90}(\text{IU})$, $\text{Ni}/\text{HBeta-150}(\text{IU})$ e uma solução com uma concentração de 0,42 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e 0,87 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para os catalisadores $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{IU})$, $\text{Ni-Fe}/\text{HMFI-90}(\text{IU})$ e $\text{Ni-Fe}/\text{HBeta-150}(\text{IU})$ (mais detalhes da preparação de cada catalisador no Anexo A.1.1. e Anexo A.1.2).

É apresentado na Figura 15 o equipamento usado.



Figura 15- A. Equipamento de Rotavapor com amostra acoplada no banho com aquecimento; B. Compressor de Vácuo.

O tempo de permanência da amostra é proporcional à remoção do solvente por vaporização. O equipamento de compressão a vácuo é operado a 72 mbar pois água é usada como solvente à temperatura de 70 °C e o tempo médio de remoção da mesma é de 3 h. A amostra foi colocada numa placa de Petri, a qual permaneceu na estufa FD 115, Binder, a 60 °C por 24 h, e logo após medida sua massa, como pode ser visualizado no fluxograma da Figura 16.

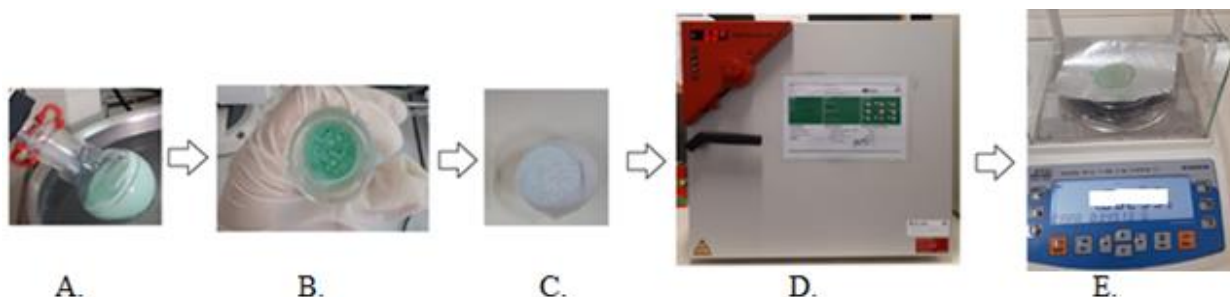


Figura 16 - A. Amostra acoplada ao Rotavapor; B. Amostra após retirada do Rotavapor; C. Amostra após retirada do balão; D. Estufa; E. Amostra sobre balança analítica para aferição de massa (g)

Todas as amostras obtidas por IU foram levemente trituradas num almofariz de cerâmica e submetidas a calcinação numa Mufla (Thermolyne 6000 Furnace) a uma temperatura de 800 °C por 3 h. Após esse procedimento a amostra foi pesada novamente como se mostra no fluxograma da Figura 17.



Figura 17 - A. Amostra depositada em almofariz ; B. Mufla; C. Amostra sobre balança para aferição de massa (g)

Na Figura 18 é possível observar os catalisadores obtidos após serem submetidos ao processo de calcinação.

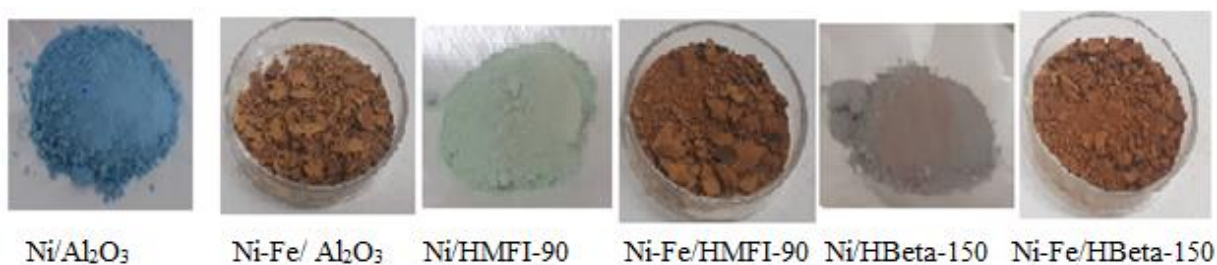


Figura 18 - Catalisadores preparados pelo método de impregnação húmida (IU) após calcinação a 800 °C por 3 h.

3.3.2 Co-precipitação (CO)

Para a síntese de catalisadores pelo método de co-precipitação foi utilizada a metodologia descrita em trabalhos prévios do grupo de investigação onde decorreu este

trabalho (88).

Para a realização das experiências foram necessários os seguintes equipamentos:

- Peristaltic pump ISM 845, ISMATEC, responsável pelo gotejamento;
- Magnetic stirring plate IKA® C-MAG HS 7, responsável por manter a solução homogeneizada
- pHmetro PHS-3BW MICROPROCESSOR, responsável por controlar o pH da solução

Para obtenção do catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO) foram utilizados 250 mL de Ni(NO₃)₂ 0,027 M e Fe(NO₃)₃ 0,054 M na presença de 6,28 g de Al₂O₃ (os cálculos de molaridade estão descritos no Anexo A.1.3). A essa solução foram adicionados 88 mL de NH₄(OH) 1 M por gotejamento utilizando a bomba peristáltica durante 85 min até que a solução alcançasse pH igual a 8.

Para obtenção do catalisador Ni-Fe-Al(CO) foram utilizados 250 mL de Ni(NO₃)₂ 0,027 M, Fe(NO₃)₃ 0,054 M e Al(NO₃)₃ 0,22 M (os cálculos de molaridade estão descritos no Anexo A.1.4). A essa solução foram adicionados 364 mL de NH₄(OH) 1 M pelo mesmo método durante 375 min até que a solução alcançasse pH igual a 8.

Na Figura 19 pode-se visualizar a montagem dos equipamentos para a realização da técnica com a bomba peristáltica, o agitador e o pH metro para ambas os catalisadores supracitados.

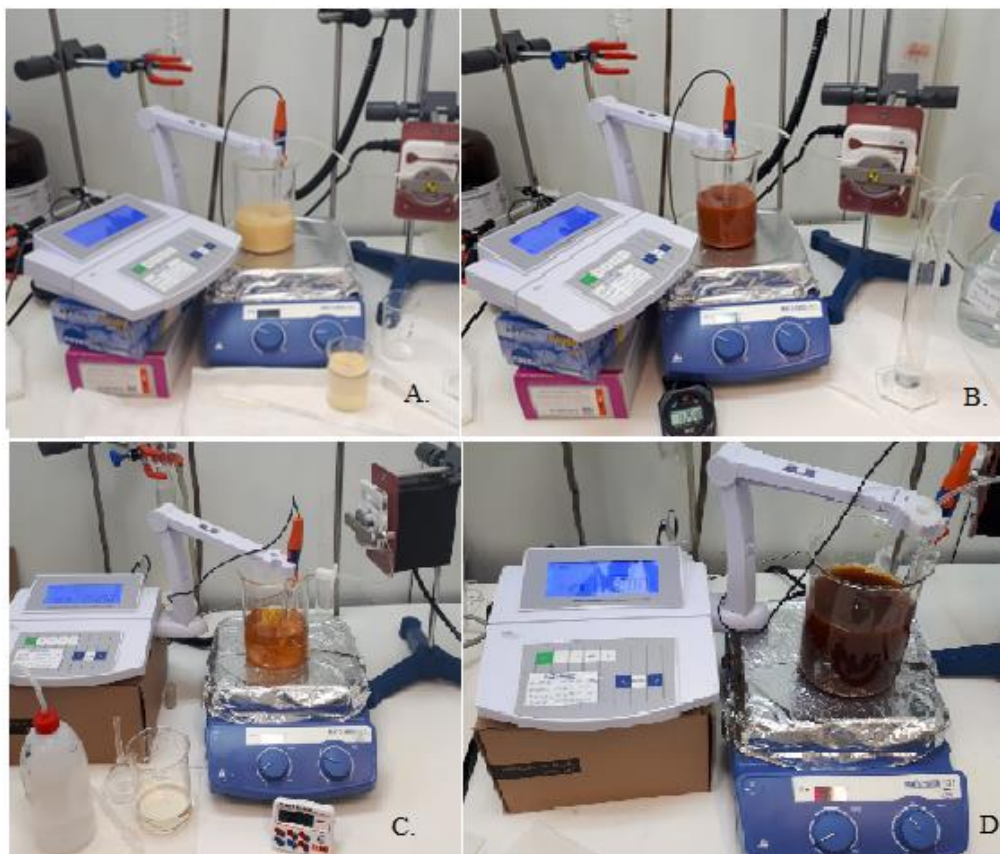


Figura 19 - A. Esquema do equipamento montado para a síntese da amostra Ni-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO})$ $t=0$; B. $t_{\text{final}}= 85$ min para $\text{pH}=8$ C. Esquema do equipamento montado para a síntese da amostra Ni-Fe-Al(CO) $t=0$; D. $t_{\text{final}} = 375$ min para $\text{pH}=8$.

Após o término do procedimento de co-precipitação descrito foi realizada a centrifugação dos catalisadores Ni-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO})$ e Ni-Fe-Al(CO) na Centrifuga MPW-260R, MPW Med. Instruments por 5 min com rotação de 6000 rpm, para separação e remoção do sobrenadante. As amostras foram submetidas a tríplices lavagens. A Figura 20 apresenta o catalisador Ni-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO})$ nas diferentes etapas de preparação, precipitação, lavagem, centrifugação e pós-centrifugação.

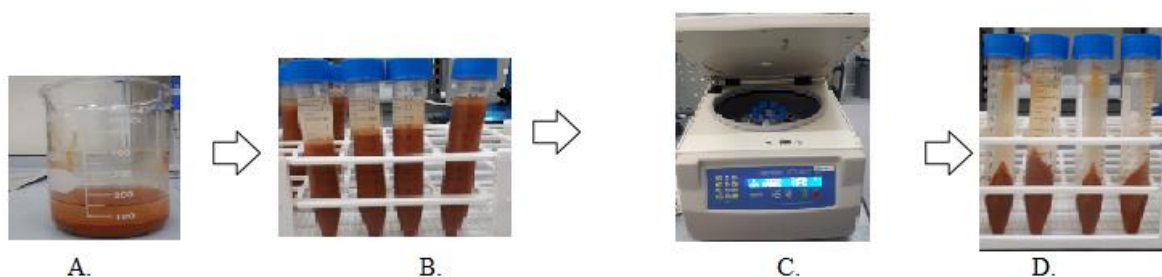


Figura 20 - A. Amostra após a precipitação; B. Amostra lavada antes da centrifugação; C. Centrifuga; D. Amostra lavada após a centrifugação

As amostras foram dispostas numa placa de Petri, as quais permaneceram na estufa FD 115, Binder, a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para remoção de humidade. Após esse procedimento foi

realizada a primeira pesagem de cada amostra.

As amostras obtidas foram levemente trituradas em almofariz de cerâmica e submetidas a calcinação em mufla (Thermolyne 6000 Furnace) a uma temperatura de 800 °C por 3 h. Após esse procedimento foram novamente pesadas.

A Figura 21 mostra os catalisadores produzidos por co-precipitação após a calcinação.

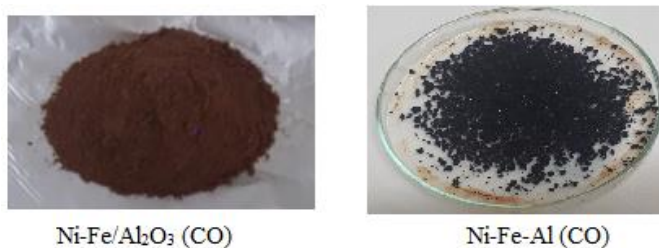


Figura 21 - Catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação (CO)

3.4. PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS CARBONOSOS (NMCs)

O reator utilizado para produção de NMCs é um forno tubular com 50 mm de diâmetro interno e 500 mm de comprimento, disposto em posição vertical e produzido por TERMOLAB (Figura 22).



Figura 22 – Forno Tubular TERMOLAB Posição Vertical

Para elucidar a estrutura e funcionamento do forno tubular, a Figura 23 mostra um esquema do mesmo.

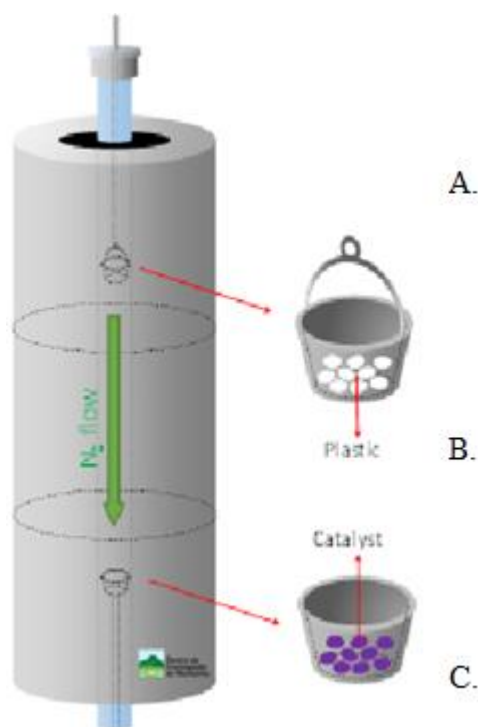


Figura 23 - Configuração esquemática do forno tubular (89)

Para montagem do forno foi necessária a abertura das flanges superiores e inferiores para remoção das hastes estruturais que serão apoios para cadelhos de carbono vítreo (diâmetro 46 mm x 50 mm de altura), que recebem as amostras de polímero e de catalisador. Na parte superior a haste é colocada de cima para baixo com um cadinho pendurado por uma alça (como ilustra a Figura 23 na letra A). Esse cadinho contém o polietileno de baixa densidade (PEBD) que foi usado como RSP modelo. Na parte inferior, a haste é colocada de baixo para cima, na qual possui no seu topo um prato que deve sustentar um outro cadinho com o catalisador, no qual haverá deposição das frações de polímero craqueadas (como ilustra a Figura 23 na letra C).

Antes de iniciar os processos de craqueamento dos plásticos e de deposição química em fase vapor, é acionada a válvula de azoto gasoso por 2 h, para propiciar uma atmosfera inerte para realização da experiência. Após a inertização do reator, é ligado o sistema de arrefecimento por água das flanges, e assim iniciado o aquecimento do reator, sendo necessário cerca de uma hora e meia para que o controlador 3 chegue a 850 °C na zona C. As temperaturas dos controladores nas zonas A e B foram definidas em 250 °C. Contudo, durante as experiências, esse era o valor mínimo e a temperatura aumentando livremente e

atingindo temperaturas maiores que 400 °C, ou seja, no sistema montado ocorre transferência de calor da região C para a região A. Logo após se alcançar essa temperatura a mesma mantém-se estável por uma hora. Após esse tempo deixa-se o sistema arrefecer mantendo o fluxo de água e de azoto. Após o arrefecimento, o forno é aberto. No cadinho inferior obtém-se as nanoestruturas carbonosas (NMCs) produzidas, sendo as mesmas removidas e pesadas.

Foram produzidas 6 amostras de NMCs nas condições operacionais descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de operação utilizadas na preparação dos NMCs; m_{PEBD} é massa de PEBD; m_{Cat} é a massa de catalisador

Amostra de NMCs	Cadinho superior do forno		Cadinho inferior do forno	
	m_{PEBD} (g)	Catalisador craqueo	Catalisador CCVD	m_{Cat} (g)
1	5	-	Ni-Fe/ Al ₂ O ₃ (CO)	1
2	10	-	Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO)	2
3	5	-	Ni-Fe-Al(CO)	1
4	5	-	Ni/Al ₂ O ₃ (IU)	1
5	5	-	Ni_Fe/Al ₂ O ₃ (IU)	1
6	5	Ni/HMFI- 90(IU) (1 g)	Ni/Al ₂ O ₃ (IU)	1

Para definir a quantidade de massa a ser utilizada testou-se a utilização de massas de 5 e 10 gramas para o catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO), com o intuito de observar a capacidade de rendimento em massa dos NMCs a partir da massa inicial dos reagentes. Também foi testada a produção de uma amostra com uma mistura de PEBD com catalisador Ni/HMFI-90(IU) no cadinho superior, com o intuito de realizar o procedimento de pirólise catalítica, e posterior CCVD com o catalisador Ni/Al₂O₃. De forma ilustrativa, a Figura 24 mostra o cadinho superior com PEBD e o cadinho inferior com catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(IU), bem como os NMCs obtidos no cadinho inferior.

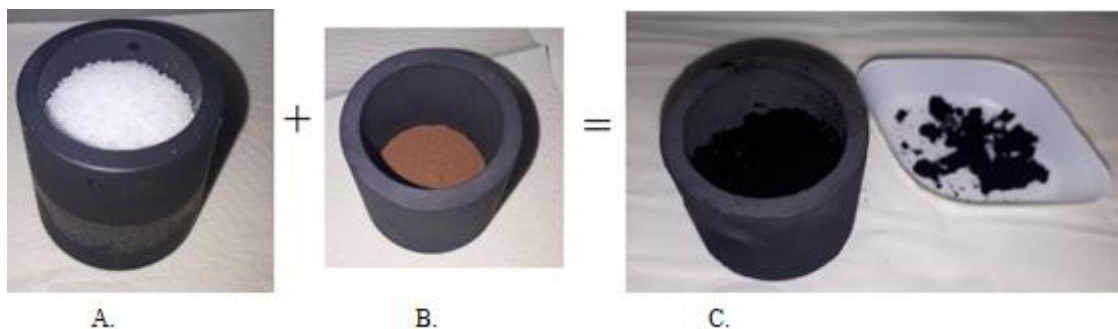


Figura 24 – A. PEBD; B. Catalisador; C. NMCs

Com o auxílio dos catalisadores sintetizados foram produzidas 6 amostras de NMCs no forno tubular, utilizando o PEBD como precursor do carbono. As 6 amostras estão identificadas da seguinte forma:

- NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO) proveniente do catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO)
- NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO) proveniente do catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO)
- NMC-Ni-Fe-Al(CO) proveniente do catalisador Ni-Fe-Al(CO)
- NMC-Ni/Al₂O₃(IU) proveniente do catalisador Ni/Al₂O₃(IU)
- NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(IU) proveniente do catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(IU)
- NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90(IU) proveniente do catalisador Ni/Al₂O₃(IU) e do catalisador Ni/HMFI-90(IU).

As amostras NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO), NMC-Ni-Fe-Al(CO) e NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(IU) são provenientes de co-óxidos de níquel e de ferro, a amostra NMC-Ni/Al₂O₃(IU) é constituída apenas por precursor de níquel e a amostra NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90 foi produzida a partir de dois catalisadores: o catalisador Ni/Al₂O₃(IU) e o catalisador Ni/HMFI-90(IU), ambos provenientes de precursores de níquel.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para obter espectros e emissões de vibrações de ligações ou átomos presentes no meio (90).

Os espectros de FTIR das diferentes amostras de catalisadores e nanoestruturas de carbono foram registrados num espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR-UATR

Espectrofotômetro de infravermelho Two, com resolução de 4 cm^{-1} . O intervalo de número de onda usado na análise foi de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. As análises foram realizadas à temperatura ambiente.

Os catalisadores foram preparados como pó sólido, enquanto os nanomateriais de carbono obtidos, sem tratamento adicional de purificação, foram misturadas com KBr na proporção de 2 mg de amostra para 175 mg de KBr num almofariz de porcelana (de acordo com recomendações do fabricante). Posteriormente, a mistura foi inserida num suporte cilíndrico formado por 2 espelhos, os quais são responsáveis por prensar a amostra. O cilindro é colocado na Prensa Hidráulica Manual Specac acoplada a uma bomba de vácuo, que após submetida a pressão até 10 Ton forma wafers de 13 mm de diâmetro da mistura prensada. Algumas amostras foram repetidas várias vezes visto a wafer precisar de estar no formato circular, adequado para ser acomodada no suporte do espectrofotômetro para realização da análise. Essa ação foi necessária devido ao facto dos materiais de carbono nanoestruturados em pó não apresentarem detecção na análise de FTIR.

A Figura 25 ilustra o fluxograma realizado para obtenção dos espectros para os materiais de carbono. As análises de FTIR para os catalisadores não necessitaram de produção de waffers.

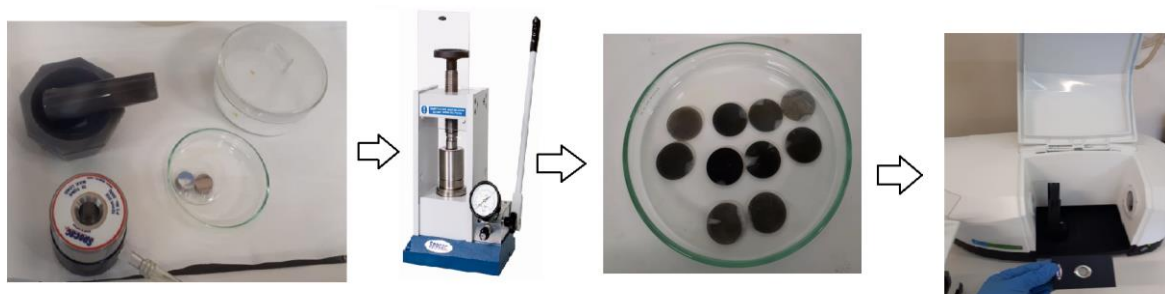


Figura 25 - Etapas de produção de wafers de materiais de carbono nanoestruturados e suporte para determinação de espectros por FTIR.

3.5.2 Difração de Raio-X

A difração de pó por raios X (DRX) é uma técnica analítica que é baseada na interferência construtiva de raios X numa amostra cristalina com o objetivo de identificação das fases de um material cristalino. As medidas de Difração de Raio-X em pó (DRX) foram obtidas depositando o material no suporte de amostras de vidro e analisado num difratômetro DRON-3.

O difractograma dos zeólitos HBeta e HMFI são apresentados na Figura 26 de acordo

com a Collection of Simulated DRX Powder Patterns for Zeolites (91), o qual é uma coletânea de difractogramas de zeólitos. Ao lado dos mesmos encontram-se os gráficos de Escola *et al* 2011 (15), obtidos no seu trabalho com os respectivos zeólitos HBeta e HMFI. Essas imagens servirão de suporte para as análises de DRX apresentadas no capítulo 4.

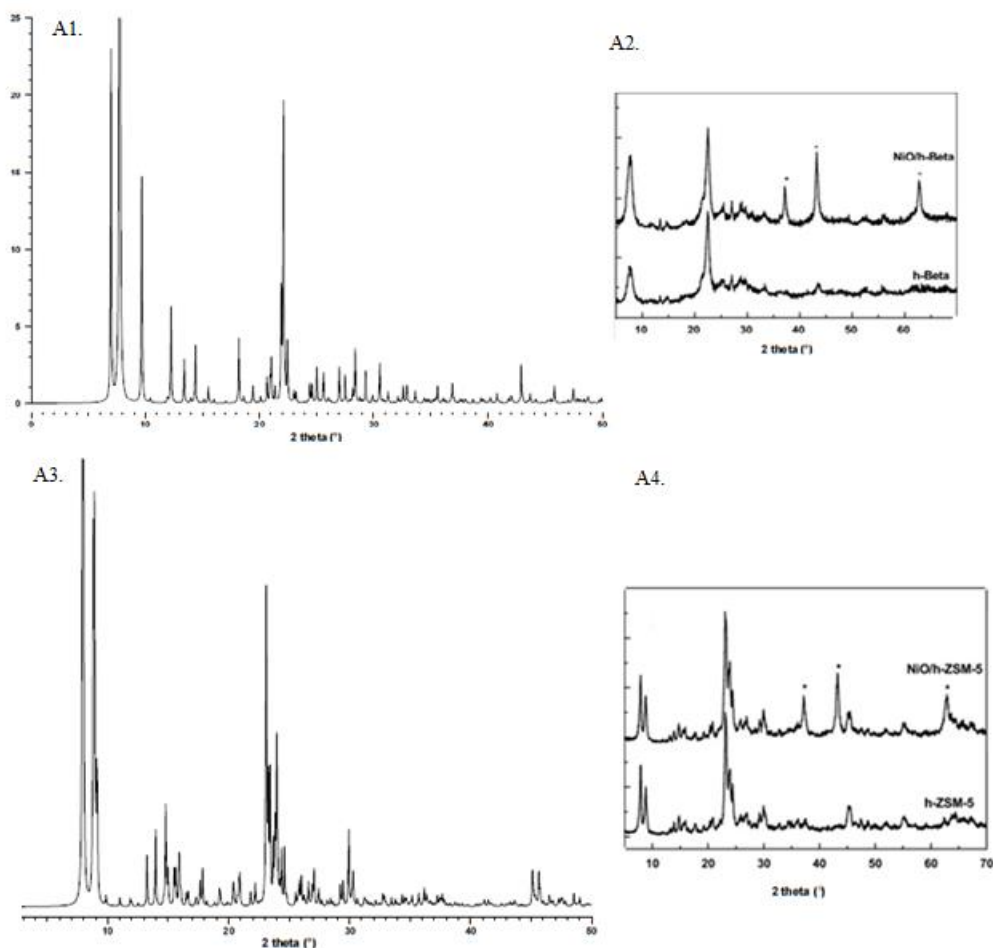


Figura 26 - Padrão de DRX para zeólitos: A1.Hbeta e A3.HMFI; Gráfico de deposição de partículas de NiO antes e depois da calcinação a 550 °C: A2. Hbeta; A4. HMFI. Adaptado(15,91)

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) evidencia imagens da superfície de uma amostra em formato tridimensional e está associado à Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), uma técnica que permite a análise cristalográfica de materiais. A análise SEM/EDS foi realizada com o uso de um microscópio eletrônico de varrimento ambiental de alta resolução (Schottky) com microanálise por raios-X e análise de difração por retrocesso de electrões: FEI Quanta 400 FEG EMEV/EDAX Genesis X4M.

3.5.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) pode ser usada para avaliar a estabilidade térmica de um material e caracterizar a sua pureza (76), por meio da variação de massa de uma substância, medida em função da temperatura, quando submetida a uma variação de temperatura controlada.

A análise foi realizada pelo equipamento NETZSCH TG 209F3, em atmosfera de ar, com um programa de temperaturas a variar entre 30 e 920 °C.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1.CATALISADORES

4.1.1 Rendimento dos Catalisadores

A Tabela 6 apresenta os catalisadores com os respectivos valores de massa pesada antes e após o processo de calcinação. Com os valores de massa do produto é possível obter o seu rendimento em relação ao número de mols das espécies envolvidas, pois é de conhecimento a massa de cada reagente que foi utilizado e suas respectivas massas molares. Na última coluna da tabela apresenta-se o rendimento mássico real (%) dos catalisadores, valores e resultados obtidos em cada cálculo é possível ser observado nas tabelas do Anexo A.2.1

Tabela 6 - Massa (g) inicial (m_0), final (m_f) e rendimento (%) para todos os catalisadores após cacinação a 800 °C durante 3 h.

Catalisador	m_0 (g)	m_f (g)	Rendimento (%)
Ni/Al ₂ O ₃ (IU)	5,53	4,39	88
Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (IU)	6,11	4,29	86
Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (CO)	8,32	6,13	83
Ni-Fe-Al(CO)	7,73	3,88	90
Ni/HMFI-90(IU)	5,42	4,42	88
Ni-Fe/HMFI-90(IU)	5,77	4,72	94
Ni/HBeta-150(IU)	5,81	4,68	93
Ni-Fe/HBeta-150(IU)	5,52	4,59	92

Os catalisadores sintetizados por impregnação húmida com suporte de alumina forneceram rendimentos muito similares, Ni/Al₂O₃(IU) – 88% e Ni-Fe/Al₂O₃(IU) - 86%. Para efeitos de cálculo foi considerado que não houve perdas de Al₂O₃ no processo de síntese desses catalisadores, no qual para catalisadores sintetizados por impregnação húmida foi definido utilização de 4 g. Foi considerado também que para o catalisador Ni/Al₂O₃(IU), o precursor de níquel se converteu integralmente em óxido de níquel (II). Por exemplo, nos cálculos realizados, a diferença entre 4,39 g de massa pesada de catalisador no fim do

processo menos 4 g Al_2O_3 de alumina, forneceu 0,39 g de NiO que se depositou sobre o suporte. Para o catalisador Ni-Fe/ Al_2O_3 foi considerado que o produto formado foi ferrite de níquel, proveniente do óxido de níquel (II) e óxido de ferro (III).

O catalisador Ni-Fe/ Al_2O_3 (IU) teve um rendimento de 86% e o catalisador Ni-Fe/ Al_2O_3 (CO), proveniente dos mesmos precursores, entretanto sintetizado pelo método de co-precipitação, teve um rendimento de 83%. Ambas as técnicas tiveram resultados similares, contudo a técnica de impregnação húmida se apresentou como uma técnica mais viável, a qual demandou menor quantidade de insumos e contemplou menor número de etapas para síntese, o que contribui em menor propagação de erros experimentais e erros associado ao operador.

Os catalisadores produzidos a partir do suporte zeólito HMFI, Ni/HMFI-90(IU) e Ni-Fe/HMFI-90(IU) tiveram rendimentos de 88 e 94% respectivamente, enquanto os catalisadores produzidos a partir do suporte zeólito HBeta, Ni/HBeta-150(IU) e Ni-Fe/HBeta-150(IU) tiveram rendimentos de 93 e 92%, respectivamente. O rendimento dos catalisadores à base de zeólitos demonstraram que as partículas de níquel e de ferro tiveram grande interação com os mesmos.

O catalisador Ni-Fe-Al(CO) obteve um rendimento de 90%. Este catalisador é diferente dos restantes, uma vez que não possui um suporte definido e as partículas formadas são provenientes dos óxidos dos precursores de nitratos de níquel, ferro e alumínio.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 27 apresenta a análise de FTIR realizada com amostras dos suportes utilizados para a síntese dos catalisadores. Esses espectros foram obtidos para fazer comparações com os espectros dos catalisadores.

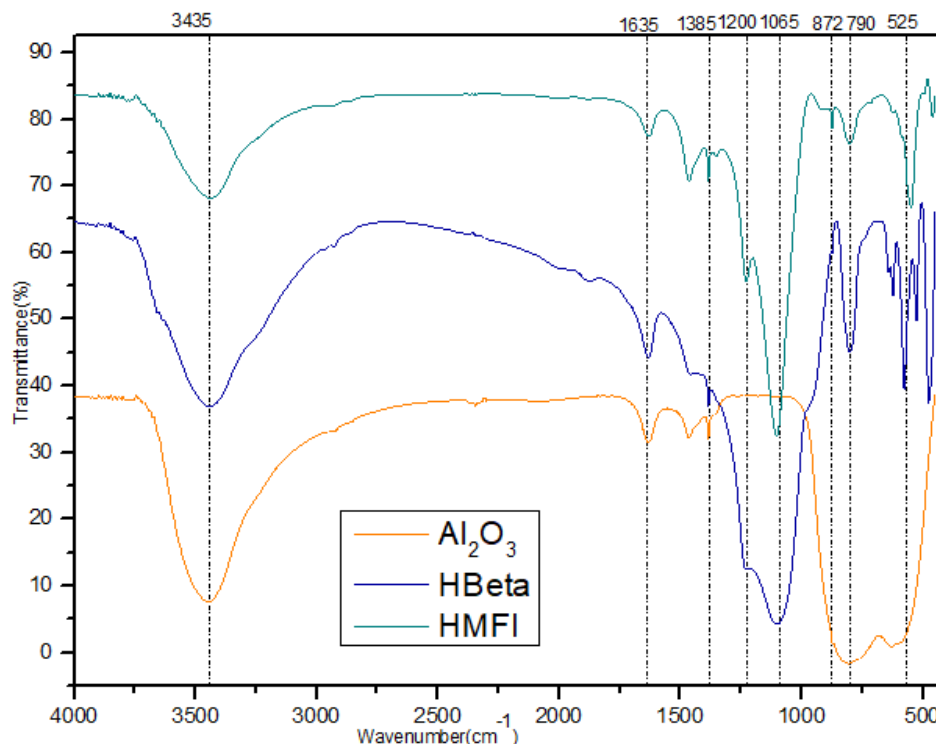


Figura 27 - Resultado de FTIR para os suportes utilizados

Os espectros de todos os suportes apresentaram uma banda a 3435 cm^{-1} , na qual se identificam ligações O-H (67) e a 1635 cm^{-1} , a banda correspondente à deformação angular de H-O-H (92). A partir do comprimento de onda a 1385 cm^{-1} , os espectros da alumina e dos zeólitos se apresentam de formas diferentes. A alumina, após retomar um patamar entre 1385 e 1000 cm^{-1} apresenta uma banda profundamente intensa entre 1000 e 400 cm^{-1} , correspondente a ampla faixa de vibrações do alumínio com oxigênio. Os espectros de ambos os zeólitos apresentam bandas nos comprimentos de onda a 1200 , 1069 e 790 cm^{-1} , além de outras bandas na faixa entre 1000 e 400 cm^{-1} , bandas as quais diferenciam os espectros de cada zeólito.

Os alongamentos atribuídos a diferentes estados de coordenação dos átomos de Al (AlO_6 e AlO_4) encontram-se no intervalo de comprimentos de onda entre 400 e 950 cm^{-1} (58), assim como as ligações de Si, que se encontram na faixa entre 1200 e 400 cm^{-1} (93). Os catalisadores sintetizados a partir de precursores de níquel apresentam no seu espectro as frequências de vibração do níquel e do alumínio com oxigênio, que são características das ligações Ni-O, Al-O e Ni-O-Al na faixa entre 400 e 950 cm^{-1} (58). Os catalisadores que possuem também ferro apresentam as vibrações correspondentes M-O-M e M-O (sendo M alumínio ou ferro), que também estão posicionadas no intervalo de 400 a 1000 cm^{-1} (92). É interessante observar a intensidade das bandas, visto que a escala de transmitância aponta a intensidade das vibrações para o comprimento de onda analisado.

A Figura 28 apresenta os espectros dos catalisadores com suporte de alumina e o catalisador tri-óxido, o qual contempla os espectros de Ni/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(CO) e Ni-Fe-Al(CO).

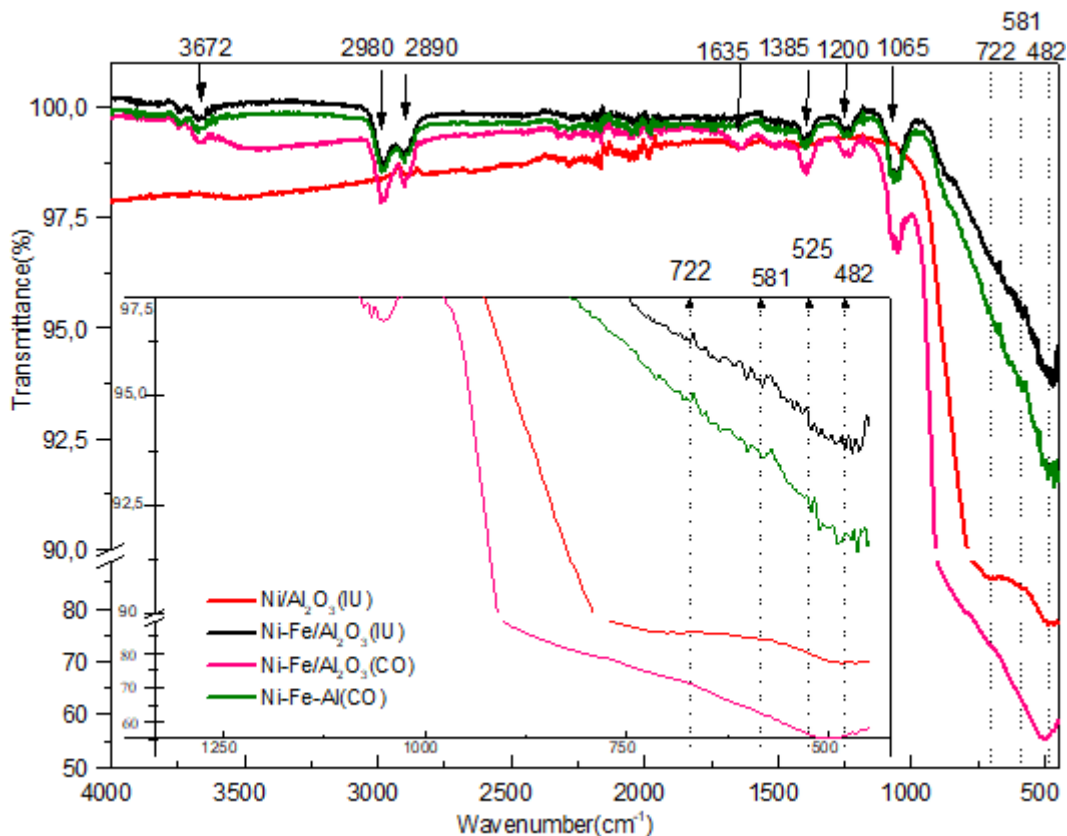


Figura 28 - Resultados de FTIR para catalisadores com suporte de Al₂O₃ e catalisador Ni-Fe-Al (CO) - (Inlet: Ampliação do gráfico na faixa de 1000 a 400 cm⁻¹).

Nos espectros é possível observar uma banda num pequeno intervalo entre 3672 e 3660 cm⁻¹, banda atribuída à vibração de estiramento -OH da água adsorvida na estrutura (67,94). Apesar das amostras terem sido calcinadas é plausível a posterior inserção de ligações OH, visto os catalisadores terem sido expostos a ar atmosférico. A banda a 1635 cm⁻¹ é correspondente à vibração de flexão da molécula de H₂O (92).

Em 1200 cm⁻¹ tem-se uma banda suave, referente à fixação de azoto (79), correspondendo a resquícios provenientes dos precursores utilizados. A faixa entre 1000 e 400 cm⁻¹ também podem apresentar modos vibracionais de N-H e de N-O (92). É importante apontar que as bandas citadas acima se encontram numa escala de transmitância com intervalo de 2,5%, ou seja, são visíveis porque foram ampliadas, contudo se comparadas com as bandas da Figura 27 essas bandas são pouco significativas.

Na análise da faixa entre 400 e 1000 cm⁻¹ foi realizado zoom-in para que fosse

possível a identificação das bandas. Os espectros possuem perturbações sutis no comprimento de onda a 482 cm^{-1} , referente a Ni-O (60). Para as ligações de alumínio Al-O, as bandas de expressão para Al octaédrico e hexagonal surgem respectivamente a 722 e 525 cm^{-1} (58). O espectro do catalisador Ni/Al₂O₃(IU), assim como o espectro do catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO), apresenta uma das bandas. Apesar de ser muito sutil, é possível notar uma perturbação nos espectros. Nos espectros dos catalisadores Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe-Al(CO) é possível visualizar as duas bandas.

Os espectros dos catalisadores Ni-Fe/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(CO) e Ni-Fe-Al(CO) também possuem o ferro como elemento em comum e apresentam a banda a 582 cm^{-1} , que é representativo do óxido de ferro (III) (66), ou também a expressão da ferrite de níquel (Al-O-Fe), que possui centros tetraédricos entre 600 e 550 cm^{-1} (95). Reshетенko *et al* (2004) acrescenta que a expressão da ferrite de níquel está entre 585 e 592 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR na Figura 29 representam os catalisadores com suporte de zeólitos: Ni/HMFI-90(IU), Ni-Fe/HMFI-90(IU), Ni/HBeta-150(IU) e Ni-Fe/HBeta-150(IU).

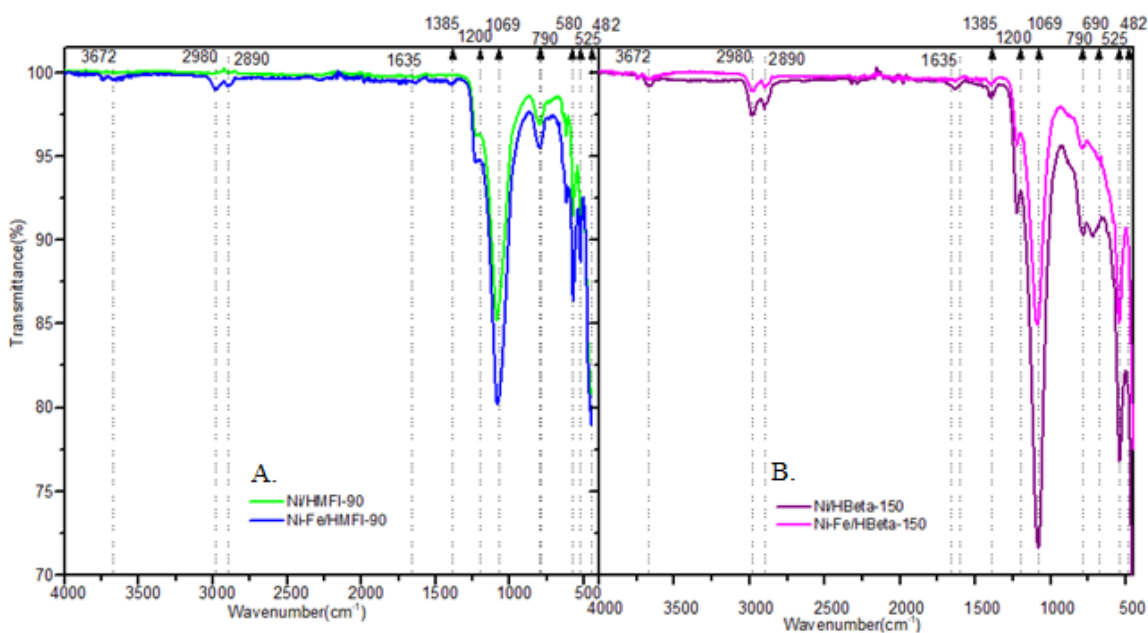


Figura 29 - Resultados de FTIR para catalisadores com suporte de zeólitos. A.com suporte HMFI; B. com suporte HBeta

Também é observada uma banda a 3672 cm^{-1} e uma banda a 1635 cm^{-1} , ambas relacionadas com ligações de OH, demonstrando que estes catalisadores também absorveram humidade.

As espécies de níquel podem ser encontradas em vibrações a 482 cm^{-1} , como descrito anteriormente, encontrando-se presentes em ambos os gráficos (A e B) da Figura 29. As

bandas proeminentes que surgem a 525 cm^{-1} retratam ligações de Al-O. A vibração para o elemento ferro surge como Fe-O ou Fe-O-H e pode ser visualizada no gráfico A para o zeólito HMF1 a 580 cm^{-1} (66) e no gráfico B a 690 cm^{-1} , coincidindo com a vibração de óxido de ferro (III) (67). Os espectros dos catalisadores Ni-Fe/HMF1-90(IU) e Ni-Fe/HBeta-1500(IU) apesar de apresentarem o átomo de ferro na sua constituição não são muito diferentes das espécies sem ferro. Uma explicação pode ser o fato do alumínio e do ferro possuírem raios muito similares, sendo que o Al^{3+} ocupa o lugar do óxido de ferro, o que causa substituições isomórficas em sistemas Fe-O-Al- (67).

Entre 400 e 1200 cm^{-1} observa-se um intervalo importante para os catalisadores com base em zeólitos, pois nessa região, além de estarem incluídas vibrações relacionadas com óxido de alumínio, também estão as ligações do óxido de silício. A 1069 cm^{-1} encontram-se bandas agudas para os 4 espectros, relacionadas ao alongamento assimétrico de Si-O-Si ou Si-O (96):(79). No intervalo de 600 a 400 cm^{-1} estão concentrados os modos de flexão tanto para Si-O quanto para Al-O (97). Ao se identificar ligações de Si, além das ligações de Al, ratificam-se as informações acerca das estruturas dos zeólitos, os quais são constituídos por aluminossilicatos em altas proporções, dada pela intensidade das bandas.

Ao comparar os gráficos de FTIR para os catalisadores à base de alumina e à base de zeólitos, é possível observar que a banda a 525 cm^{-1} , que representa Al-O, possui uma expressão muito intensa para os catalisadores com suporte de zeólitos, mais uma vez confirmando a alta proporção de alumínio nesses catalisadores.

4.2.2 Difração de Raio X (DRX)

Na Figura 30 apresenta-se o difractograma referente aos catalisadores com suporte de alumina e ao catalisador tri-óxido.

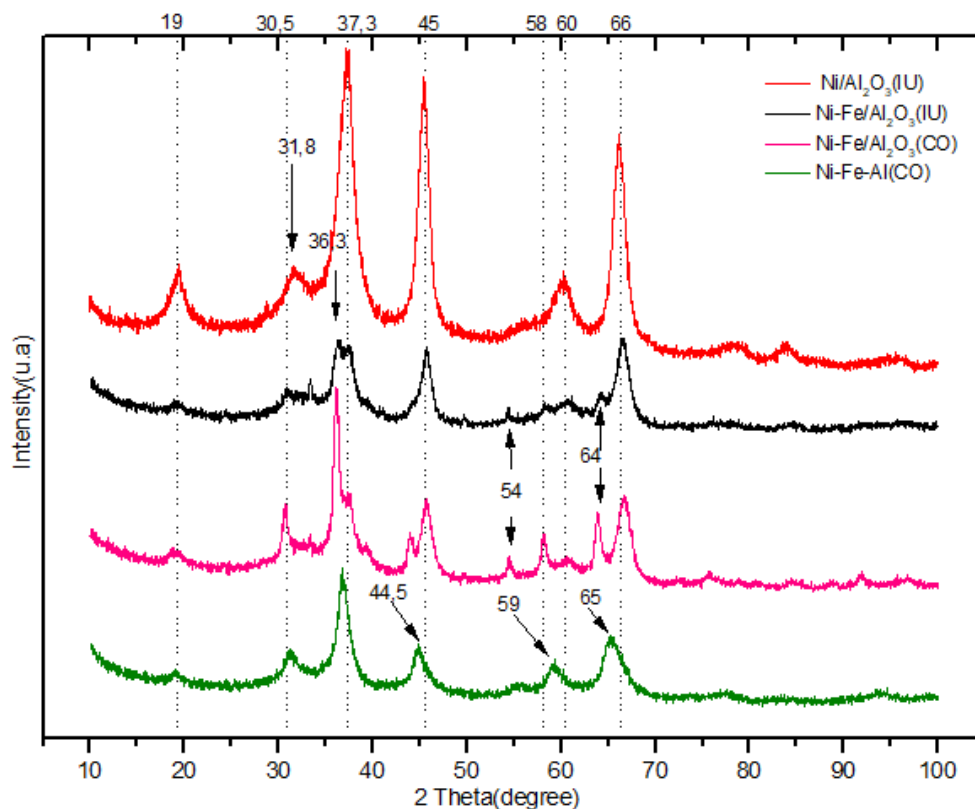


Figura 30 – Resultados de DRX para os catalisadores com suporte de alumina e para o catalisador Ni-Fe-Al(CO).

O difractograma a vermelho, referente ao catalisador Ni/Al₂O₃, mostra picos bem definidos em 2θ igual a 19 °, 31,8 °, 37,3 °, 45,5 °, 60 ° e 66 °. O pico a 19 ° é um pico comum aos 4 difractogramas, dessa forma é plausível que seja uma estrutura de níquel ou de alumina, todavia o 2θ igual a 19 ° é a representação da estrutura de espinélio de níquel NiAl₂O₄ (56,58), logo se conclui que esse pico corresponde a essa estrutura. Outra evidência que reforça a existência da estrutura de espinélio de níquel em 2θ igual a 19 ° é o fato deste pico possuir a maior intensidade no difractograma de Ni/Al₂O₃(IU), o que corrobora com o fato desse espectro apresentar apenas partículas de níquel, excluindo assim a interferência com as estruturas de ferro que podem ter expressão no mesmo ângulo. O pico a 2θ igual a 31,8 ° (58) representa a mesma fase, contudo esse pico está presente apenas no difractograma de Ni/Al₂O₃.

Os difractogramas de Ni-Fe/Al₂O₃(IU), Ni-Fe/Al₂O₃(CO) e Ni-Fe-Al(CO) apresentam em comum o pico a 30,5 ° (63,64), que pode ser referente a NiFe₂O₄ ou a magnetite, pois são estruturas que não estão presentes no difractograma de Ni/Al₂O₃(IU), fato que suporta o resultado de FTIR para esse grupo de catalisadores analisados. Jezini (2015) aponta sobre a dificuldade da análise de picos das fases ferro, porque muitas fases tem coincidências de picos (98).

Os catalisadores de Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe/Al₂O₃(CO) foram preparados com os mesmos precursores de níquel e ferro distinguindo-se apenas pelo método de preparação, o que contribui com algumas similaridades. Ambos possuem o pico a 36,3 °, relativo a α-Fe₂O₃ (44) e apenas os dois espectros apresentam o pico em 2θ igual a 54 °, 58 ° e 64 °. Contudo, o catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO) apresenta picos bem definidos e de maior intensidade, se comparado ao Ni-Fe/Al₂O₃(IU), mostrando que o método de co-precipitação proporcionou estruturas mais cristalinas do que amorfas (66).

O pico definido em 2θ igual a 37 ° está presente em todos os catalisadores e tem representatividade tanto para a estrutura de níquel NiAl₂O₄ (56) como para as estruturas de ferro (62,64,65,87) como magnetite, ferrite de níquel ou aluminato de ferro (FeAl₂O₄). Ao comparar o difractograma de Ni/Al₂O₃(IU) em relação aos dos restantes catalisadores, é possível notar que nos restantes houve abaixamento na intensidade do pico e que nos difractogramas de Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe/Al₂O₃(CO) houve a duplicação dos picos. Uma justificação provável é que tenha ocorrido interferência das estruturas de ferro, NiFe₂O₄ ou α-Fe₂O₃, dado o ângulo 2θ na estrutura de níquel NiAl₂O₄ (67). Os restantes picos definidos a 45 °, 60 ° e 66° partem do mesmo princípio, detecção de fases de estrutura de níquel e abaixamento do pico devido à estrutura de ferro. Nota-se que os difractogramas de Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe/Al₂O₃(CO) possuem comportamento muito semelhante e que os picos de menor intensidade em 2θ igual a 43 °, 54 °, 58 ° e 64 °, não são coincidentes com picos de outras estruturas, o que permite garantir que se referem a ferrite (94).

Os picos observados no difractograma de Ni-Fe-Al(CO) são provenientes dos nitratos de alumínio, ferro e níquel, que o caracteriza como um tri-óxido de Ni, Fe e Al e, diferentemente dos restantes catalisadores provenientes da alumina, o alumínio pode compor diferentes fases, até mesmo espinélios com todos os metais, ou combinações deles (38). É notório que os picos observados nesse difractograma possuem pequenos deslocamentos quando comparados aos picos dos restantes. Uma explicação possível pode ser a formação de fases diferentes das contidas nos restantes catalisadores, além de que a similaridade do raio iónico entre Fe³⁺(0,67 Å) e Al³⁺(0,53 Å) permite a introdução de Al³⁺ na rede no lugar do óxido de ferro, promovendo uma mudança na distância interplanar, contabilizando assim as mudanças observadas (92), como nos picos a 44,5 °, 59 ° e 65 °.

Na Figura 31 observam-se os espectros dos catalisadores produzidos com suporte de zeólitos.

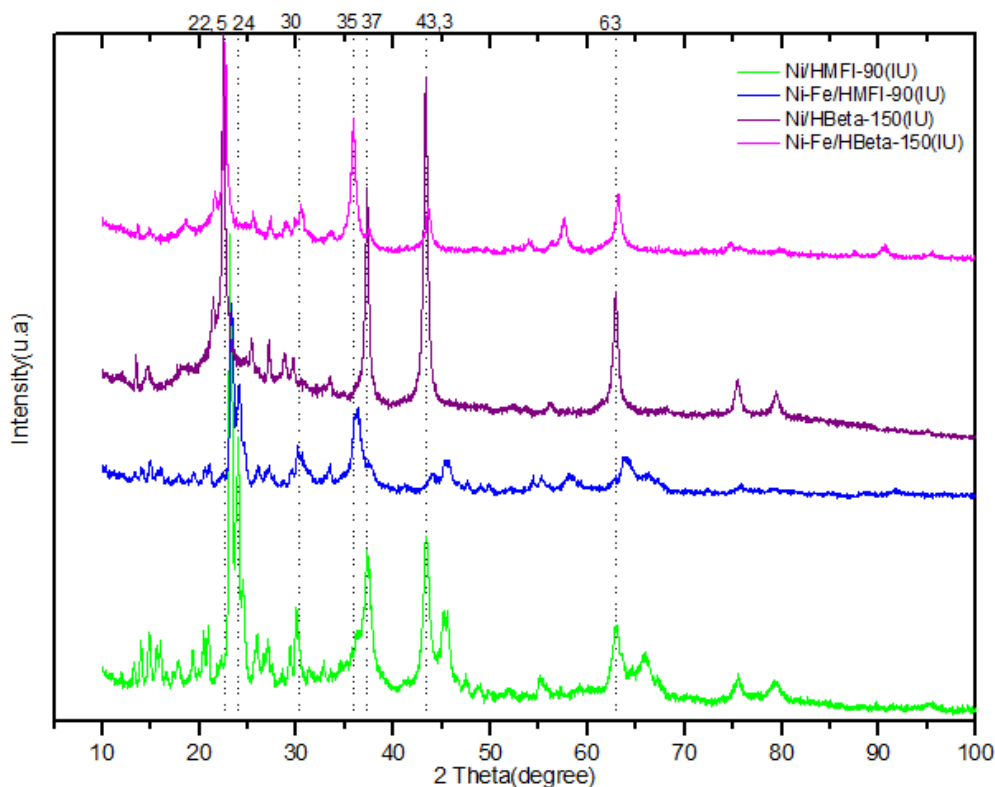


Figura 31 – Resultados de DRX para catalisadores com suporte de zeólitos

Nos difractogramas apresentados no presente trabalho para o zeólito HMFI, estão presentes dois picos bem definidos a $22,5^\circ$ e a 24° , enquanto no difractograma do zeólito HBeta um dos picos ($22,5^\circ$) é bem proeminente e o outro é pouco desenvolvido. Sendo a base dos zeólitos estruturas de aluminosilicatos, os picos agudos na faixa entre 21° e 24° apresentados na Figura 31 devem apontar a presença de óxido de silício. Os estudos de Music *et. al* 2011, registra um padrão de difração de pó de raios X do precipitado de SiO_2 amorfa em 2θ igual a $21,8^\circ$ e 23° (99). Os difractogramas de Escola *et al* (2011) (15), apresentados na Figura 26, de zeólitos com e sem partículas de níquel, além de evidenciar os picos de NiO também permitem visualizar os restantes picos que não correspondem a fases de níquel, fazendo menção a ambos os zeólitos, que surgem evidenciados no pico com 2θ entre 20° e 25° , ratificando o intervalo definido para óxido de silício presente nos zeólitos. O pico a 30° também aparece para ambos os zeólitos, e adicionalmente, o zeólito HMFI apresenta ainda picos em 45° e 55° .

O pico a 30° que está presente em todos os difractogramas pode representar NiAl_2O_4 (58). Contudo, é possível notar que esse pico possui a base um pouco mais alargada para as estruturas que contém ferro, visto que a 2θ igual a 30° também pode surgir um pico que representa a ferrite de níquel (64). É possível que 2 fases surjam no mesmo 2θ , no entanto, nesse tipo de análise uma fase gera interferência no pico da outra (98). O pico a 35° é

referente à estrutura NiFe_2O_4 (58), e está bem evidenciado nos difractogramas de Ni-Fe/HMFI-90(IU) e Ni-Fe/HBeta-150(IU), enquanto que os difractogramas de Ni/HMFI-90(IU) e Ni/HBeta-150(IU), que só possuem níquel na sua constituição, apresentam maior expressão a 37° com o aluminato de níquel (56).

O pico a $43,6^\circ$ pode estar associado a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (45) devido à sua presença em todos os difractogramas. Ao realizar uma comparação entre os difractogramas de Ni/HMFI-90(IU) e Ni/HBeta-150(IU) pode-se notar que no difractograma de Ni/HBeta-150(IU) surge o pico de maior intensidade. Tal é explicado pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 150 para Ni/HBeta-150(IU), enquanto que para Ni/HMFI-90(IU) essa relação é de 90, ou seja, proporcionalmente existe mais átomos de Al no zeólito Hbeta (100). O pico a 63° identifica uma estrutura de óxido de níquel e claramente teve interferência de estruturas de ferro, alterando a intensidade do pico (56) nos difractogramas de Ni-Fe/HBeta-150(IU) e Ni-Fe/HMFI-90(IU).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE CARBONO (NMCs)

4.3.1 Reação Experimental

A Tabela 7 evidencia as produções realizadas, as massas utilizadas e a massa de NMC obtida.

Tabela 7 – Amostras de NMCs produzidas e quantidades mássicas obtidas.

Amostras de NMC	m_{PEBD} (g)	m_{cat} (g)	m_{NMC} (g)	m_{perdas} (g)
NMC-Ni-Fe/ Al_2O_3 (CO)- (5/1)	5	1	1,88	0,13
NMC-Ni-Fe/ Al_2O_3 (CO)- (10/2)	10	2	2,39	0,33
NMC-Ni-Fe- Al(CO)	5	1	1,85	0,32
NMC-Ni/ Al_2O_3 (IU)	5	1	1,80	0,44
NMC-Ni-Fe/ Al_2O_3 (IU)	5	1	1,81	0,50
NMC -Ni/ Al_2O_3 (IU)+ Ni/ HMFI-90(IU) (Sample 3)	5+1	1	0,53	0,36

Para efeitos de cálculo da massa de NMC descontou-se a massa de catalisador utilizado. Na Tabela 7 também são registados as perdas de massa, referidas a um produto de

aspecto semelhante ao NMC, contudo mais aglutinado e denso que estava localizado entre os discos da haste de suporte, próximo ao cadinho inferior. Este material pode ter sido originado pelo arraste do catalisador, do polímero ou mesmo do NMC produzido devido ao fluxo de azoto no sentido descendente dentro do forno tubular, ou seja, ocorreram perdas de material relacionadas com a operacionalização dos parâmetros do processo. O material depositado nas hastes e definido como perda pode ser visualizado na Figura 32.



Figura 32 – Perdas de massa durante o processo.

Quando foi testada a produção de NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)-(10/2) pode-se notar que se obteve uma massa proporcionalmente menor que a massa obtida para o NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)-(5/1), que usam os mesmos reagentes. Ao duplicar as massas esperava-se a duplicação da massa do produto ou seja de 1,88 g para 3,76 g e não apenas 2,39 g (63,5 %). Contudo, devido ao limitado tamanho do cadinho, os 10 g de polímeros não tiveram espaço suficiente para se sobreporem aos 2 g de catalisador, fazendo com que o cadinho inferior ficasse lotado, gerando perdas devido ao extravasamento do volume do cadinho somado ao fluxo de arraste. Após ser evidenciado esse fato foi definida a utilização da proporção de 5 g de PEBD para 1 g de catalisador, de modo a evitar assim perdas de material.

A produção de NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90(IU) contou com a utilização de 2 catalisadores. No cadinho superior foi utilizado conjuntamente 5 g de PEBD e 1 g do catalisador Ni/HMFI-90(IU). Este ensaio teve como objetivo reproduzir a pirólise catalítica do PEBD e posterior crescimento de NMC sobre o catalisador Ni/Al₂O₃(IU), pela técnica de CCVD. Como produto desse ensaio obteve-se uma massa de material carbonáceo depositado no cadinho superior e uma massa de mesmo aspecto no cadinho inferior. O cadinho superior partiu de uma massa total de 6 g e restaram 1,07 g no final do ensaio, condizente com a massa de catalisador utilizada para promover a pirólise catalítica. Uma observação incomum foi a baixa quantidade de NMC obtida no cadinho inferior, 0,53 g, representando 10% da massa

de PEBD utilizada. Comparando esse valor com a massa de NMC-Ni/Al₂O₃(IU) produzida, que possuía as mesmas características, exceto a adição de catalisador no cadinho superior, esta forneceu 1,802 g de NMC, o que representa uma diferença em massa de 26%. Em catalisadores ácidos que operam a elevada temperatura, pode ocorrer frequentemente a formação de resíduos carbonáceos denominados de coque. O coque formado deposita-se na superfície interna e externa dos catalisadores impedindo o acesso aos centros ativos e causando a desativação do material (32). A formação de coque pode explicar a baixa massa de NMC obtida e o fato do ensaio ter ocorrido a altas temperaturas também suporta essa explicação.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 33 são apresentados os espectros FTIR dos catalisadores e dos respectivos NMCs produzidos. Os traços dos espectros dos NMCs estão identificados pela mesma cor, entretanto com menor espessura de linha. Também se visualiza o espectro do suporte alumina, em cor laranja, visto este ser o suporte precursor de todos os NMCs produzidos

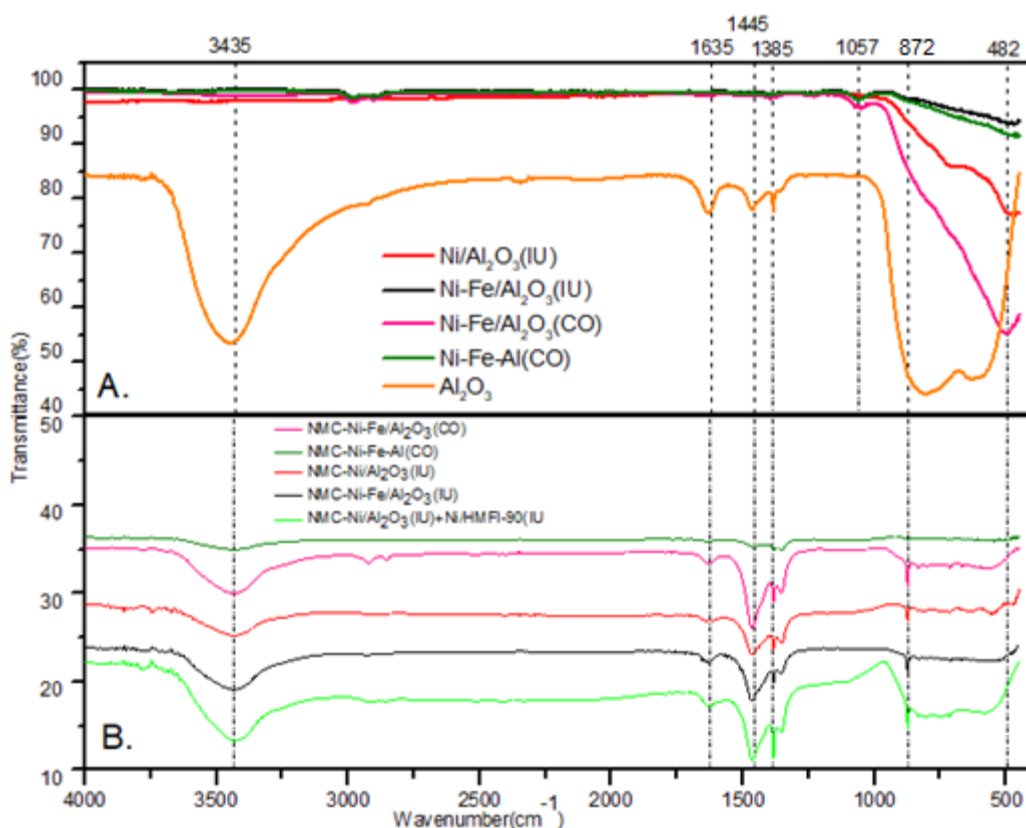


Figura 33 – Espectros de FTIR para todas as amostras de NMCs produzidas e respectivos catalisadores que lhes deram origem

Como é possível visualizar na imagem B da Figura 33, todos os espectros dos NMCs apresentam as bandas a 3435 cm^{-1} , correspondentes às ligações de O-H (67) e a banda a 1635 cm^{-1} , para as ligações H-O-H, que já haviam sido mencionadas. Além dessas, visualiza-se também a banda a 1445 cm^{-1} e a banda a 1385 cm^{-1} . Todas as bandas citadas estão também presentes no espectro da alumina, apresentada no gráfico A da Figura 33. Dessa forma é possível notar que existe uma identidade espectroscópica entre os NMCs e a alumina, explicado pelo fato de todos os NMCs produzidos terem a alumina como suporte.

A banda que se destaca como exclusiva dos NMCs é a banda a 872 cm^{-1} que é referente a ligações de C-H (101). Como é possível visualizar no gráfico A esta banda não estava presente nos espectros dos catalisadores e da alumina, evidenciando que essas estruturas de carbono foram formadas após o processo de calcinação.

O NMC-Ni/ Al_2O_3 (IU)+Ni/HMFI-90(IU) além do suporte de alumina também esteve em contato com o suporte HMFI para promoção da pirólise catalítica. A Figura 34 apresenta o espectro deste NMC, dos catalisadores utilizados para síntese e de ambos os suportes utilizados.

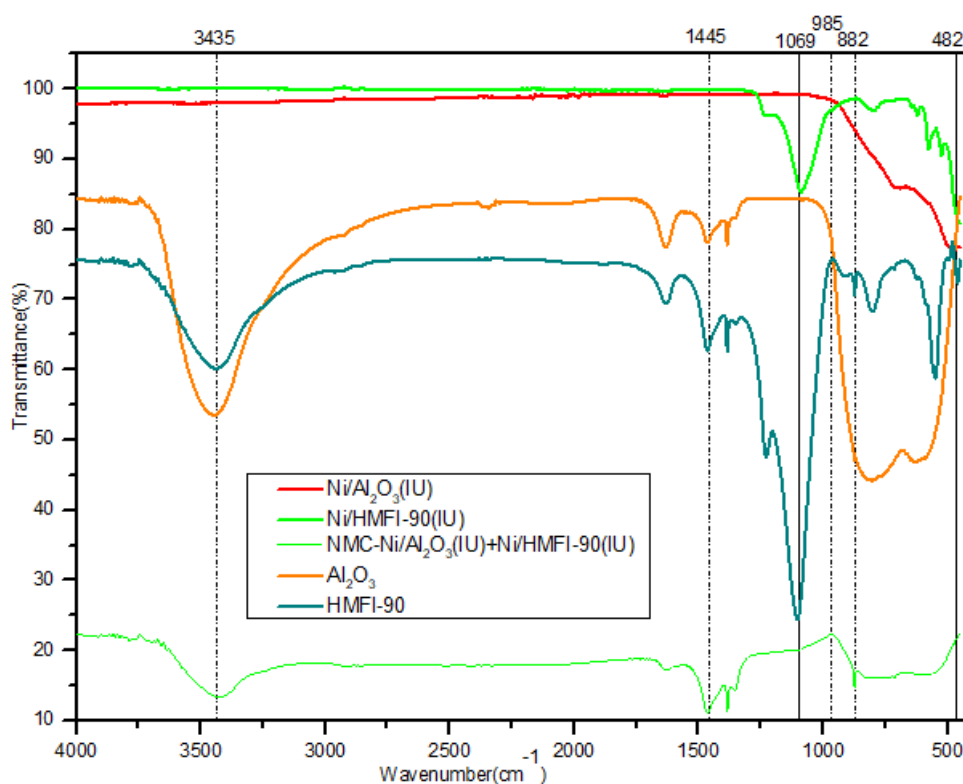


Figura 34 – Espectros de FTIR da amostra NMC-Ni/ Al_2O_3 +Ni/HMFI-90, bem como dos catalisadores e suportes que a originaram

Todas as características citadas para os restantes NMCs também aparecem no espectro, sendo o diferencial observado no NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90(IU) o facto de apresentar um cotovelo muito proeminente próximo a 1000 cm⁻¹. Essa protuberância está relacionada com a estrutura do zeólito (79), como se pode notar no espectro referente ao suporte HMFI na banda a 985 cm⁻¹ e, de acordo com Li *et al.* (2008), nesse comprimento de onda se apresenta a ligação Si-O-Si (93).

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 35 são apresentadas curvas de perda de massa obtidas pela análise de TGA das amostras de NMCs produzidos.

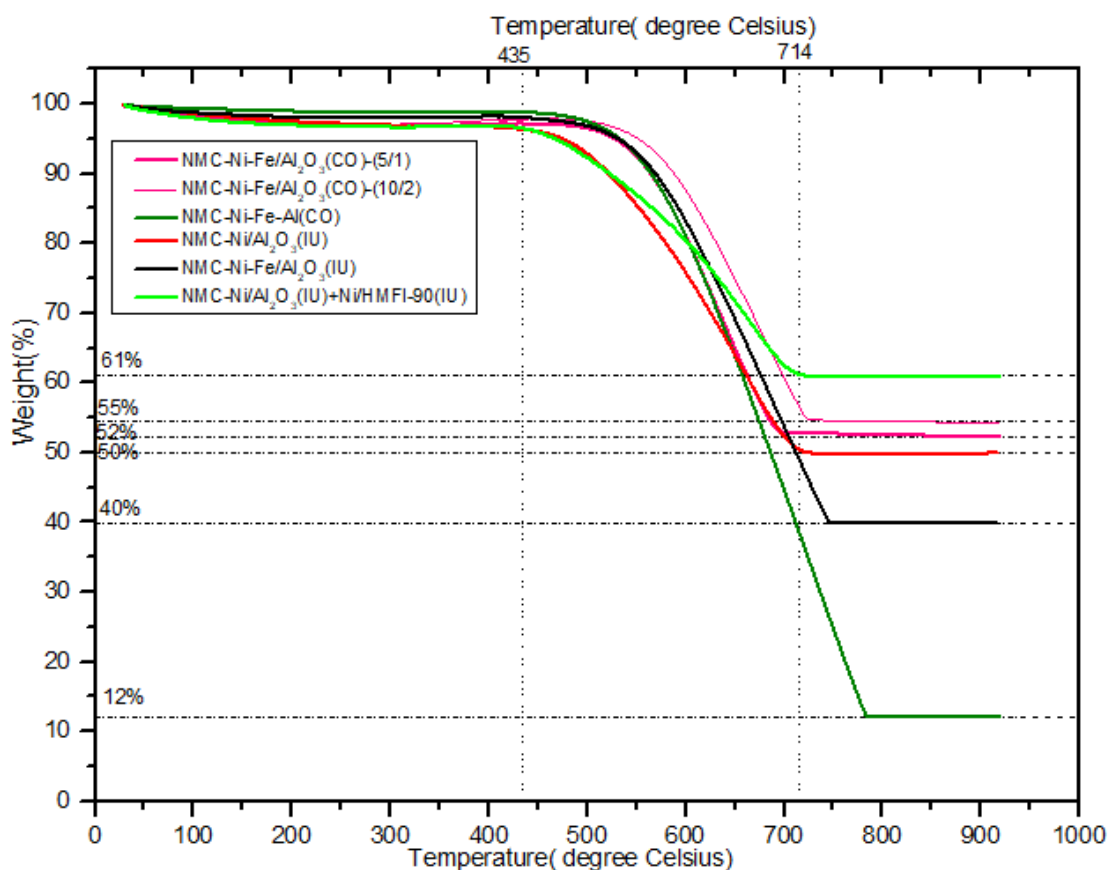


Figura 35 - Resultados de TGA para as amostras de NMCs produzidas

As análises de TGA dos NMCs fornecem curvas que registam a massa residual (%) dos materiais em função da temperatura. A massa residual final corresponde a impurezas remanescentes do processo após decomposição completa de carbono. As impurezas nos NMCs são tipicamente impurezas metálicas ou outras estruturas químicas ligadas aos nanotubos (76). As temperaturas de oxidação de MWCNTs variam de material para material, mas geralmente estão na faixa de 400 a 650 C (76,79). Os resultados indicam que os NMCs

com alto teor de metais correspondem a amostras impuras, pois exibem massa residual alta após a decomposição completa do teor em carbono (76). A curva de perda de massa dos NMCs apresentam apenas um estágio e tem início na temperatura de 435 °C, como é possível visualizar na Figura 35.

Para o catalisador Ni-Fe/Al₂O₃(CO) obtiveram-se duas curvas de TGA porque se referem as 2 amostras (5 g PEBD/1 g catalisador e 10 g de PEBD/2 g de catalisador) que foram feitas para definir a quantidade de massa a ser utilizada nos ensaios subsequentes. Os valores de ambas as curvas são muito próximos, 52% e 55%, valores em duplicado que representam um valor médio de 53% de impurezas para esse catalisador.

Na Tabela 8 apresentam-se valores calculados de % de catalisador em cada NMC e valores de massa residual obtidas por meio de análise TGA.

Tabela 8 - Massa do catalisador, massa de NMC, % Cat e % massa residual obtida por TGA

NMCs	m_{cat} (g)	m_{NMC} (g)	$m_{cat+NMC}$ (g)	Cat^* (%)	$m_{residualTGA}$ (%)
NMC-Ni-Fe/ Al ₂ O ₃ (CO)-(5/1)	1	1,88	2,88	34,7	52
NMC-Ni-Fe/ Al ₂ O ₃ (CO)-(10/2)	2	2,39	4,39	45,6	55
NMC-Ni-Fe- Al(CO)	1	1,85	2,85	35,1	12
NMC-Ni/Al ₂ O ₃ (IU)	1	1,8	2,8	35,7	50
NMC- Ni-Fe/Al ₂ O ₃ (IU)	1	1,81	2,81	35,6	40
NMC-Ni/Al ₂ O ₃ (IU)+ Ni/ HMFI-90(IU)	1	0,53	1,53	65,4	61

* Cat (%) = porcentagem de catalisador dada pela relação $m_{cat}/m_{cat+NMC}$

Ao comparar a coluna 4 e 5 da tabela é possível notar que existe uma diferença entre o valor da massa residual de catalisador, obtido por análise TGA, e o valor teórico (calculado) dado pelo Cat* (razão entre a massa de catalisador produzido e a soma da massa do catalisador mais NMC produzido). A diferença encontra-se dentro de uma faixa aceitável (10 a 15%), podendo ser justificada devido a erros experimentais e outras variáveis do processo. No entanto, o NMC-Ni-Fe-Al(CO) apresenta uma massa residual de 12 %, destoando em 23% do valor calculado. Sendo esse valor tão abaixo do esperado é possível inferir sobre a baixa estabilidade termo-química das estruturas formadas para a deposição de NMCs, o que também é evidenciado no gráfico pelo decaimento mais acentuado da curva

em verde oliva. Esse comportamento justifica os espectros pouco expressivos de FTIR do catalisador e do seu respectivo NMC.

O NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90(IU) apresenta uma massa residual de 61 %, o que corresponde a uma alta quantidade de catalisador, caracterizando um material de baixa qualidade (76). Estas impurezas derivam do catalisador que não foi impregnado devido a pirólise catalítica que ocorreu previamente, impedindo a formação dos COVs.

4.3.4 Morfologia dos nanomateriais de carbono

A análise SEM foi utilizada para caracterizar a morfologia superficial das amostras bem como para obter as dimensões dos tubos cilíndricos formados. Na Figura 36 apresentam-se as micrografias SEM para a amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)(5g/1g).

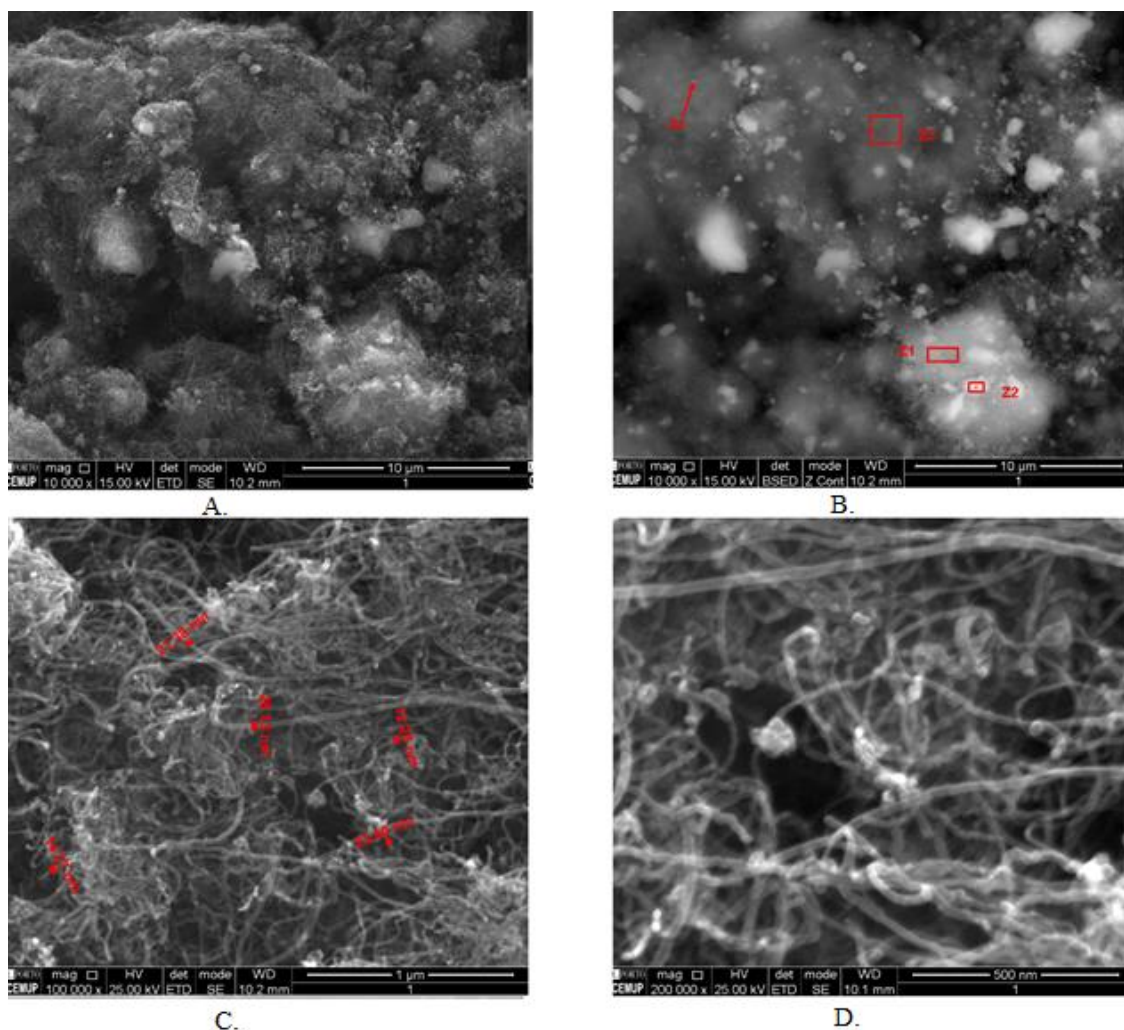


Figura 36 – Micrografias SEM da amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)

Na imagem A da Figura 36 pode-se observar uma superfície irregular demonstrando que houve deposição de partículas sobre o suporte (76). Na imagem B apresenta-se a

marcação de pontos (Z1, Z2, Z3 e Z4), onde foram realizadas análises de EDS para identificação dos elementos contidos nas áreas selecionadas, por meio de detecção de energia dos fótons (102).

Com um aumento de 100.000 vezes é possível visualizar as estruturas cilíndricas formadas sobre o suporte, as quais possuem tamanho de diâmetro externo entre 12,3 e 28,1 nm, como visível na imagem C. Também é possível observar que os diâmetros não são uniformes entre si e que as estruturas não possuem um alinhamento comum.

Na imagem D, com um aumento de 200.000 e escala de 500 nm é possível observar nitidamente pontos brancos e brilhantes na estrutura, identificados como partículas de metais (102), o que evidencia uma acumulação de metais nessa região. Na Figura 37 apresentam-se os gráficos de EDS nas regiões selecionadas (Z1, Z2, Z3 e Z4, imagem B), mostrando a proporção de cada elemento nessas regiões.

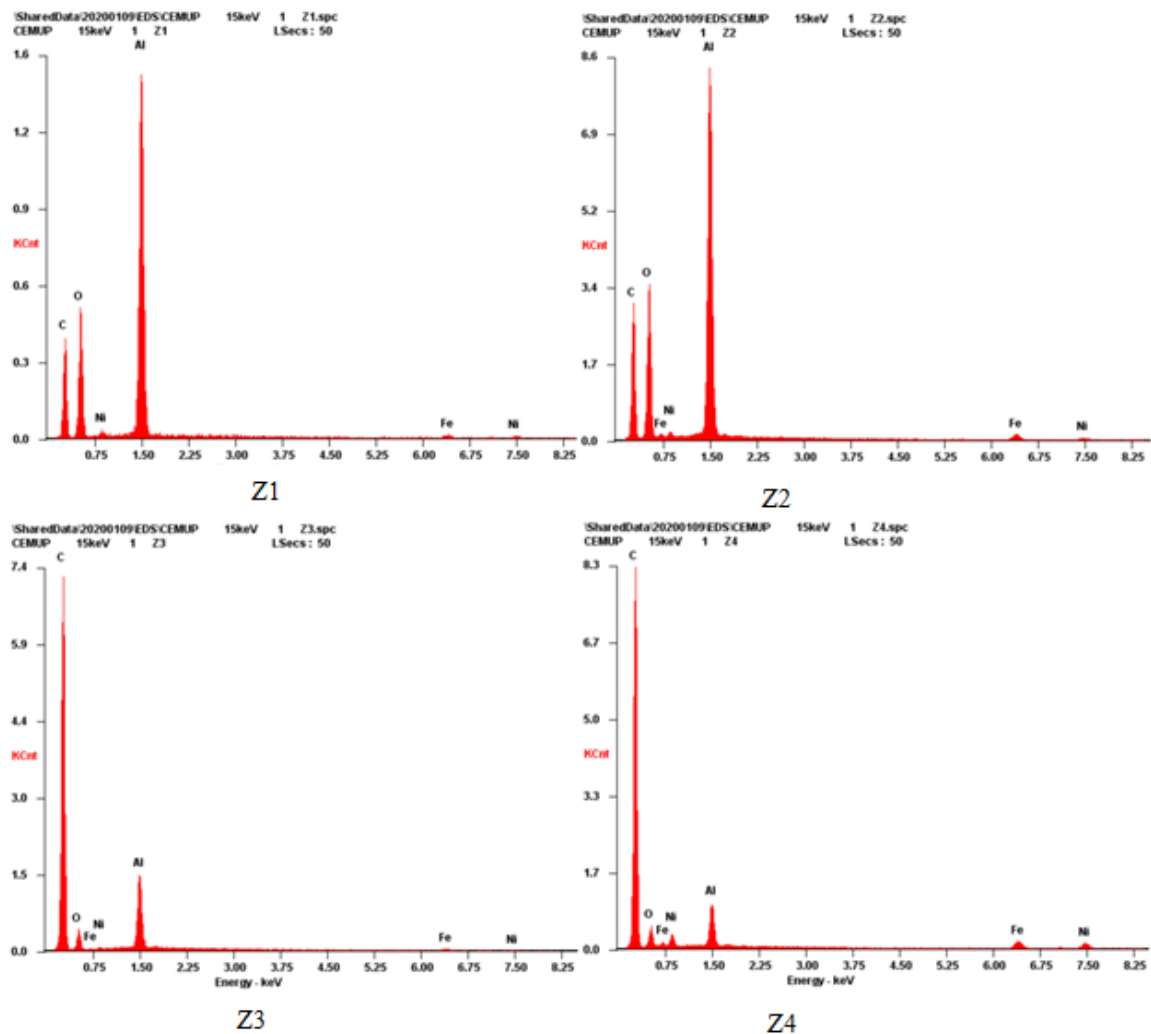


Figura 37- Resultados de EDS em regiões selecionadas da amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)

Observa-se na Figura 37 que quatro elementos (C, O, Ni e Al) surgem nas quatro regiões analisadas (Z1, Z2, Z3, Z4), todavia em proporções diferentes. Nas regiões Z1 e Z2, os metais apresentam-se em maior proporção em relação aos demais elementos, como seria de antecipar pelo facto das regiões Z1 e Z2 se encontrarem em regiões brilhantes, o que ratifica o fato dessas regiões brilhantes serem devidas a acumulação de metais. Para as regiões Z3 e Z4, o gráfico EDS evidencia a estrutura do carbono em relação aos demais elementos, observação antecipada pelo facto destas regiões se encontrarem numa área mais escura da imagem B, o que confirma o fato de nessa região existir maior concentração de estruturas carbonosas. Apesar da atmosfera inerte gerada pelo azoto foi detectado oxigénio na amostra, um elemento proveniente dos óxidos formados na calcinação.

Na Figura 38 apresentam-se as micrografias SEM para a amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO) (10/2).

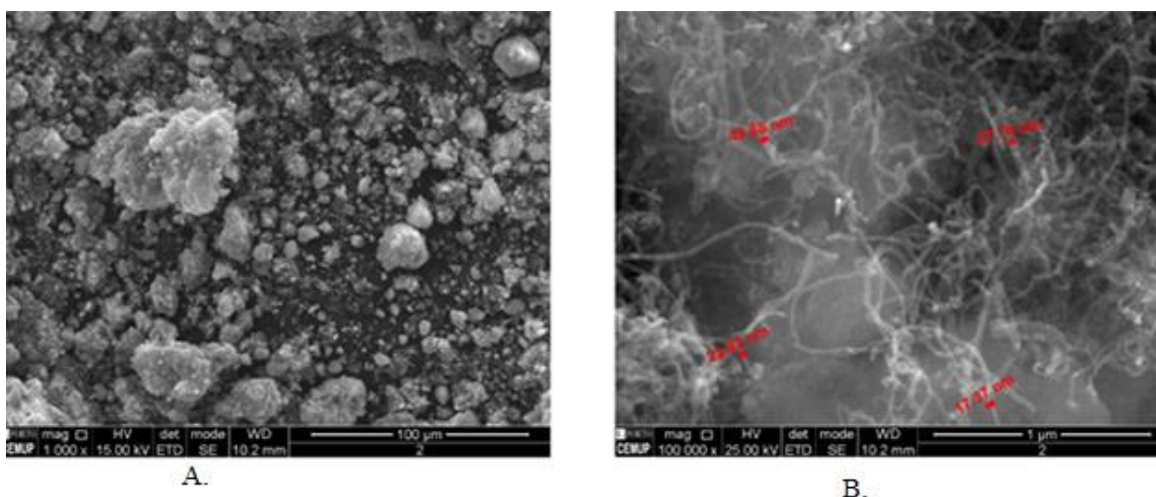


Figura 38 – Micrografias SEM da amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO)

Sendo a imagem B uma ampliação das estruturas da imagem A, com um aumento de 100.000 vezes, permite -se a identificação e medição do diâmetro dos tubos, que variam entre 17,37 e 49,88 nm, sendo que o diâmetro do nanomaterial de carbono é um parâmetro diretamente relacionado com o tamanho das partículas do catalisador utilizado (35).

Na Figura 39 apresentam-se as micrografias SEM para a amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(IU).

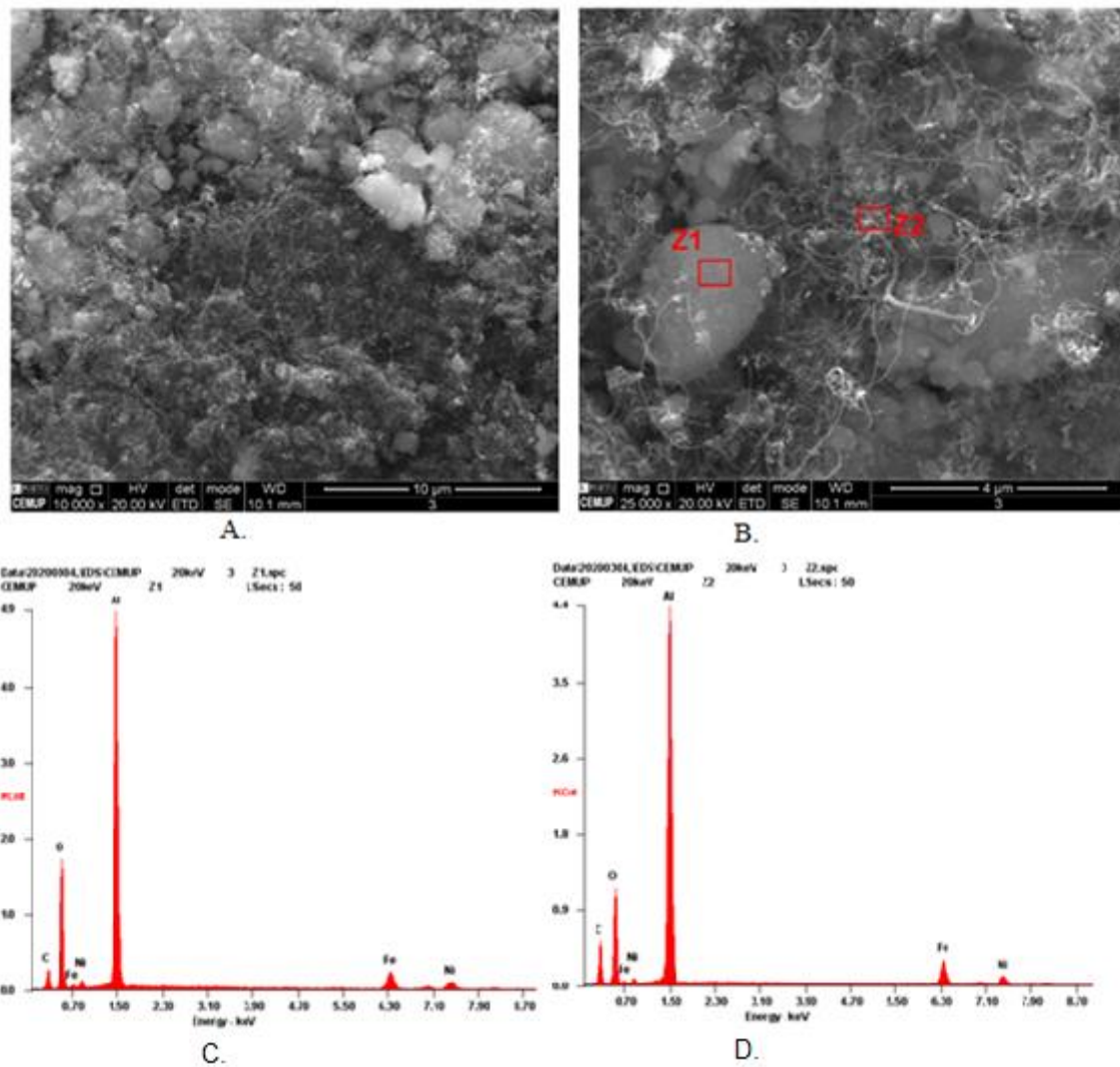


Figura 39 – Micrografias SEM e resultados de EDS em regiões selecionadas para a amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(IU)

Na amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(IU) não foram observadas diferenças significativas relativamente à amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO), mantendo-se comuns todas as considerações feitas anteriormente para a amostra NMC-Ni-Fe/Al₂O₃(CO). Os resultados de EDS para os pontos Z1 e Z2 identificados na Figura 39 B estão representados nas imagens C e D

Na Figura 40 apresentam-se as micrografias SEM e as análises EDS para a amostra NMC-Ni/Al₂O₃(IU).

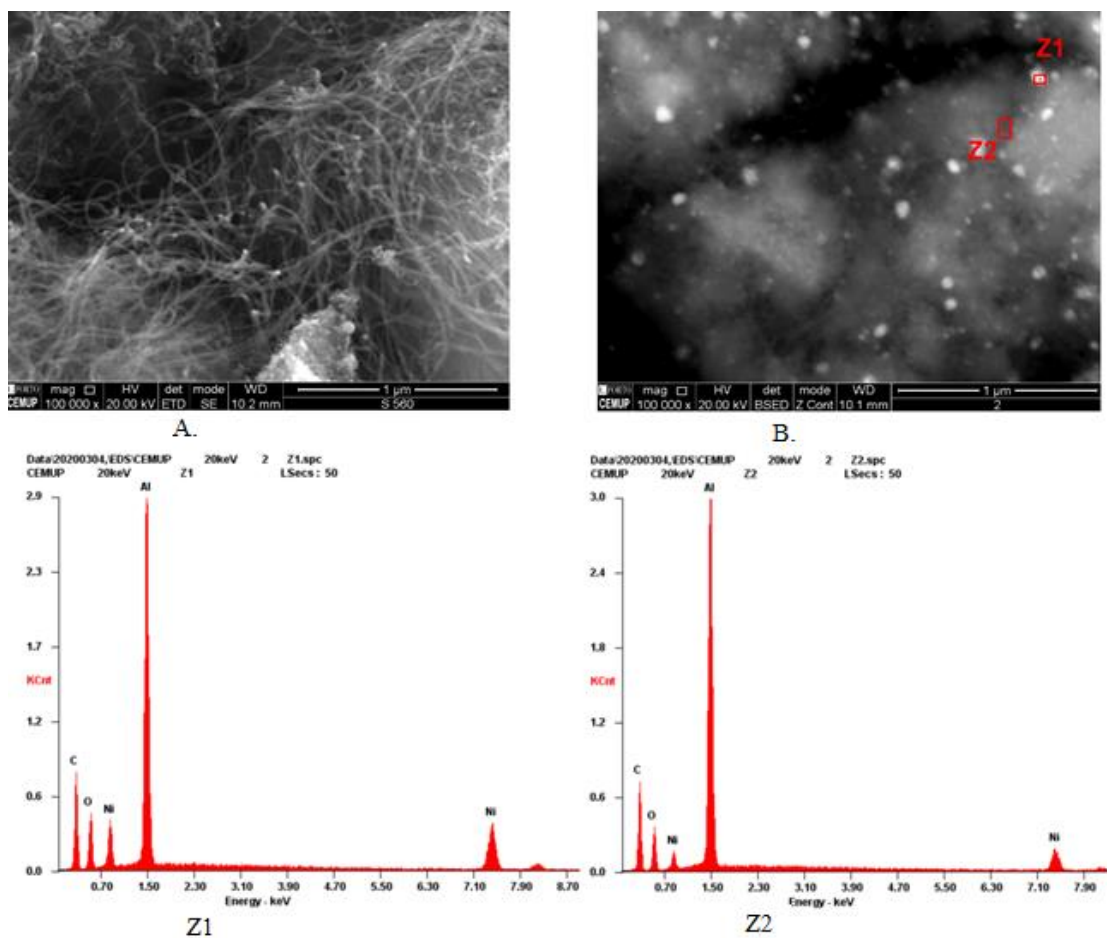


Figura 40 – Micrografias SEM e análise EDS para a amostra NMC-Ni/Al₂O₃(IU)

Na imagem A é possível visualizar os tubos formados com as partículas de metal catalisador na sua extremidade. Na imagem B foram selecionados dois pontos (Z1 e Z2) para análise EDS. O ponto Z1, selecionado em cima de uma partícula brilhante apresentou por EDS maior porcentagem de Ni que no ponto Z2. Para os restantes elementos a quantidade manteve-se constante.

Na Figura 41 apresentam-se as micrografias SEM e a análise EDS para o ponto Z1 identificado na Figura 41 C para a amostra NMC-Ni/Al₂O₃+Ni/HMFI-90.

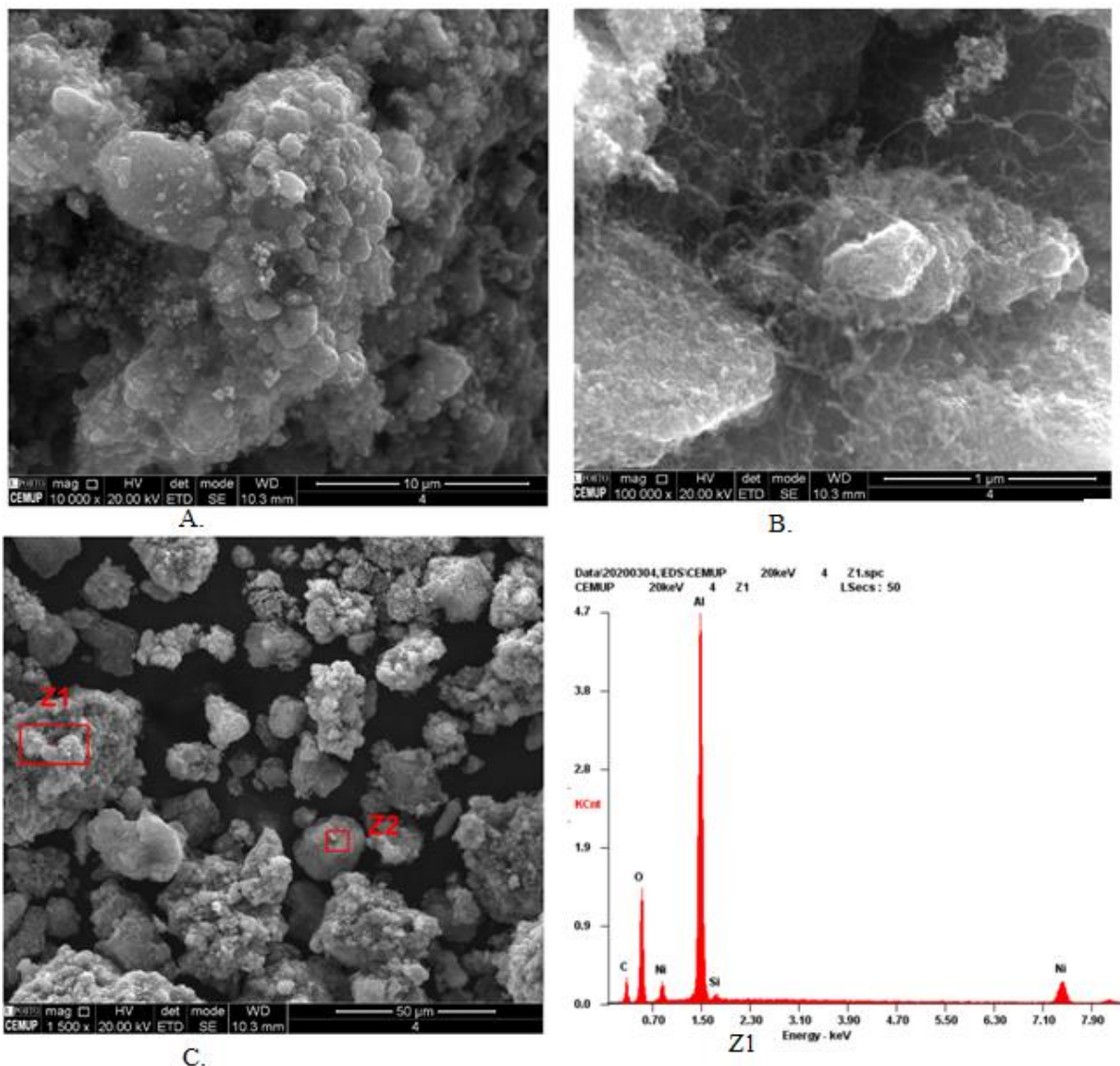


Figura 41 – Micrografias SEM e análise EDS para a amostra NMC-Ni/Al₂O₃+Ni/HMFI-90

A imagem A mostra um material com aspecto de grande aglomerado, revelando que ocorreu baixa dispersão do depósito de partículas sobre a superfície. Na imagem C são selecionados 2 pontos (Z1 e Z2) para análise EDS, contudo será mostrado apenas os resultados obtidos no ponto Z1 devido o ponto Z2 apresentar perfil semelhante, devido ambos os pontos terem se apresentando com as mesmas características. Ao contrário do observado nas restantes amostras de NMCs, a análise EDS da amostra NMC-Ni/Al₂O₃+Ni/HMFI-90 revela a presença do elemento Si, que faz parte da constituição dos zeólitos, como identificado também pela banda de FTIR. A proporção de Al é maior que a de Si, como evidenciado na análise EDS realizada ao ponto Z1.

Capítulo 5: Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu concluir sobre a viabilidade da síntese de catalisadores de partículas de Ni e Fe sintetizados pelos métodos de impregnação húmida e co-precipitação, para posterior utilização no processo sequencial de pirólise/CCVD para produção de NMCs. O objetivo de produzir NMCs de estrutura tubulares nanométricas foi alcançado, com diâmetros variando entre 12 e 50 nm.

Os 8 catalisadores sintetizados foram caracterizados por meio de análises de FTIR e de DRX, as quais identificaram a formação de óxidos e óxidos mistos de metais, chamados espinélios, que promoveram a estabilização da atividade catalítica das partículas metálicas. O rendimento mássico de todos os catalisadores sintetizados foi acima de 80 %. Para o mesmo tipo de catalisador Ni-Fe/Al₂O₃, sintetizado por métodos diferentes, a impregnação húmida apresentou rendimento de 86% enquanto o método de co-precipitação apresentou rendimento de 83%. Ambas as técnicas tiveram resultados similares, contudo a técnica de impregnação húmida se apresentou como uma técnica mais viável, a qual demandou menor quantidade de insumos e contemplou menos etapas para síntese, o que contribui em redução da propagação de erros experimentais e erros associado ao operador.

Os catalisadores com suporte de zeólitos apresentaram rendimentos superiores a 88%, indicando que catalisadores à base de zeólito são estruturas seletivas e apropriadas para deposição de partículas de níquel e ferro para realização da técnica de CCVD.

Os espectros de FTIR dos catalisadores e dos NMCs produzidos a partir deles foram comparados, mostrando que os espectros de FTIR para os NMCs apresentaram identidade espectroscópica entre si devido todos possuírem alumina como suporte do catalisador de origem. Foram identificados em todas as estruturas comprimentos de onda para o carbono na banda a 872 cm⁻¹, o que caracteriza a existência de ligações C-H. O espectro da amostra NMC-Ni/Al₂O₃(IU)+Ni/HMFI-90(IU) diferenciou-se dos demais ao apresentar um cotovelo próximo de 1000 cm⁻¹, referente a ligação Si-O, associado ao catalisador utilizado na pirólise catalítica. Para este NMC a curva de TGA apresentou uma alta massa residual (61%) devido a formação de coque, que gerou obstrução dos poros do catalisador.

A amostra NMC-Ni-Fe-Al(CO) apresentou uma massa residual de 12%, o que mostrou a baixa estabilidade química das estruturas formadas, fato que justifica os picos de XRD deslocados e as bandas de FTIR pouco expressivas, quer para o catalisador, quer para o NMC

formado a partir dele.

As micrografias SEM evidenciaram estruturas cilíndricas de dimensão nanométrica, o que confirma que as partículas dos catalisadores sintetizados eram de tamanho nanométrico. Contudo apenas com a análise SEM não foi possível garantir se as estruturas formadas consistem em CNTs ou CNFs. Tendo em consideração o diâmetro médio dos tubos obtidos, sugere-se que os NMCs sejam compostos por uma mistura de ambas as estruturas. O EDS permitiu identificar os elementos presentes em pontos específicos da amostra, sendo possível identificar acúmulo de metais nos NMCs, os quais foram ratificados nas análises de TGA.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

A utilização de outras poliolefinas, como PEAD e PP, deve ser consideradas de forma a permitir estudos comparativos para que seja possível compreender melhor os processos propostos para a valorização dos termoplásticos (29).

As análises de DRX, FTIR, TGA, SEM e EDS são técnicas relevantes. Contudo, não foram suficientes para caracterizar e quantificar as amostras que poderiam fornecer maiores informações sobre os processos. Devem ser adotadas para os próximos trabalhos algumas técnicas como o Refinamento de Rietveld, que confirma e quantifica a existência de determinadas fases, determinando os parâmetros de rede. É sugerida também a obtenção de isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K, para determinação da área superficial dos catalisadores produzidos (103), bem como a realização de análise TEM para conhecer a morfologia interna das nanoestruturas de carbono formadas (76).

A qualidade dos nanotubos formados é afetado por impurezas que incluem os próprios catalisadores, são portanto necessários métodos de purificação eficientes, baseados no tratamento ácido de NMCs, para que seja possível obter NMCs de elevada pureza (30).

Este trabalho tinha como um dos objetivos iniciais a produção de NMCs por pirólise catalítica, visto seu alto potencial de formação de COVs. Como reportado neste documento, a proposta foi testada, mas não foi viabilizada pela configuração do forno, que mantém o catalisador em contato com o polímero, levando à formação a obstrução dos poros do catalisador e baixa formação de COVs. Como proposta futura para obter a pirólise catalítica, adaptar o forno tubular para que seja possível a realização da pirólise catalítica e do CCVD em câmaras separadas para que a pirólise possa ser realizada de maneira que o catalisador não tenha contato com o polímero e após a completa formação dos COVs esses serem disponibilizados em outra câmara para realização do CCVD à altas temperaturas. Também sugere-se otimizar o processo para regulação do fluxo de azoto para limitar as perdas por arraste.

Referências Bibliográficas

1. Canevarolo Jr S. *Ciência dos Polímeros*. Vol. 1, Artliber. 2006. 277 p.
2. Barbosa LA., Dreger AA., Schneider EL, Morisso FDP, Santana RMC. Low density polyethylene-LDPE: market, production, properties and applications. *Espacios*. 2017;38(17).
3. Plastics Europe GMRCM& SG. *Annual Review 2017-2018*. Vol. 15, Association of Plastics Manufacturers. 2018.
4. Plastics Europe GMRCM& SG. *Plastics - the Facts 2019*.
5. Zhuo C, Levendis YA. Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review. *J Appl Polym Sci*. 2014;131(4):1–14.
6. Aguado J, Serrano DP, Escola JM. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(21):7982--7992.
7. Passamonti FJ, Sedran U. Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. *Appl Catal B Environ*. 2012;125:499–506.
8. Directive (2008/98/EC). Directive 2008/98/EC of the European Parliament.. Official Journal of the European Union. 2008. p. 3–30.
9. Política Nacional dos Resíduos Sólidos -Lei 12.305/2010. 2010;21.
10. Gong J, Liu J, Chen X, Jiang Z, Wen X, Mijowska E, et al. Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater. *J Mater Chem A*. 2015;3(1):341--351.
11. Bazargan A, McKay G. A review - Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes. *Chem Eng J*. 2012;195–196:377--391.
12. Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V, et al. Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. *J Mater Chem*. 2011;21(40):15872--15884.
13. Szabó A, Perri C, Csató A, Giordano G, Vuono D, Nagy JB. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials (Basel)*. 2010;3(5):3092--3140.
14. Parra JB, Ania CO, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. High value carbon materials from PET recycling. *Appl Surf Sci*. 2004;238(1-4 SPEC. ISS.):304--308.
15. Escola JM, Aguado J, Serrano DP, García A, Peral A, Briones L, et al. Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates. *Appl Catal B Environ*. 2011;106(3–4):405--415.
16. Vander Wal RL, Ticich TM, Curtis VE. Substrate-support interactions in metal-

- catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon* N Y. 2001;39(15):2277--2289.
17. MANO EB, MENDES LC. Introdução a polímeros. Vol. 44, *Polymer*. 2003. 172 p.
 18. Da Silva Spinacé MA, De Paoli MA. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim Nova*. 2005;28(1):65--72.
 19. Li WC, Tse HF, Fok L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Sci Total Environ*. 2016;566--567:333--349.
 20. Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Alvarez J, Bilbao J, Olazar M. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;82(May 2017):576--96.
 21. Panda AK, Singh RK, Mishra DK. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. *Renew Sustain Energy Rev*. 2010;14(1):233--248.
 22. Sharuddin SDA, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2018;334(1):1--8.
 23. Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, Nizami AS. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Saf Environ Prot*. 2016;102:822-- 838.
 24. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009. p. 2635--2643.
 25. Munir D, Irfan MF, Usman MR. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;90(February):490--515.
 26. Ding W, Liang J, Anderson LL. Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica - Alumina-supported Ni and Ni-Mo sulfides. *Energy and Fuels*. 1997;11(6):1219--1223.
 27. López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Torres A. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Manag*. 2011;31(9--10):1973--1983.
 28. López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Appl Catal B Environ*. 2011;104(3--4):211--219.
 29. Achilias DS, Roupakias C, Megalokonomos P, Lappas AA, Antonakou V. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J Hazard Mater*. 2007;149(3):536--542.
 30. Siddiqui MN, Redhwi HH. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful

- products. *Fuel Process Technol* [Internet]. 2009;90(4):545--552. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.003>
31. Buekens AG, Huang H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resour Conserv Recycl*. 1998;23(3):163--181.
 32. Moreno EL, Rajagopal K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Quim Nova*. 2009;32(2):538--542.
 33. Miskolczi N, Ateş F, Borsodi N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. *Bioresour Technol*. 2013;144:370--379.
 34. Lee KH. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2009;85(1-2):372--379.
 35. Schmal M. *Catálise Heterogênea*. Sinergia Editora. 2012. 358 p.
 36. Batalha W, Gargarella P, Kiminami CS. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil. 22º CBECiMat - Congr Bras Eng e Ciência dos Mater Natal, RN, Bras. 2016;4885--4895.
 37. Miskolczi N, Bartha L, Deák G. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polym Degrad Stab*. 2006;91(3):517--26.
 38. Luna FJ, Schuchardt U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim Nova*. 2001;24(6):885--892.
 39. López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chem Eng J*. 2011;173(1):62--71.
 40. Neto AV da S. Catalisadores de Mo suportados sobre sílica , sílica- titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni – Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS . Catalisadores de Mo suportados sobre sílica , sílica- titânia o. 2012.
 41. Sakata Y, Uddin MA, Koizumi K, Murata K. Thermal degradation of polyethylene mixed with polv(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate). *Polym Degrad Stab*. 1996;53(1):111--117.
 42. Silva FMN, Lima EG, Rodrigues MGF. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsit-boemita-gama/alumina. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2016. p.

- 11.
43. Costa M, Lira H, Ribeiro P, Freitas N. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. *Rev Mater.* 2014;19(2):171--182.
44. Araujo LR. Obtenção de Nanotubos de Carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina. 2013.
45. Yang RX, Chuang KH, Wey MY. Effects of Nickel Species on Ni/Al₂O₃ Catalysts in Carbon Nanotube and Hydrogen Production by Waste Plastic Gasification: Bench- and Pilot-Scale Tests. *Energy and Fuels.* 2015;29(12):8178--8187.
46. Anchieta CG, Tochetto L, Madalosso HB, Sulkovski RD, Serpa C, Mazutti MA, et al. Effect of thermal treatment on the synthesis of NiAl₂O₄ spinel oxide using chitosan as precursor. *Ceramica.* 2015;61(360):477--481.
47. Blanco RM, Terreros P, Fernández-Pérez M, Otero C, Díaz-González G. Functionalization of mesoporous silica for lipase immobilization: Characterization of the support and the catalysts. *J Mol Catal B Enzym.* 2004;30(2):83--93.
48. Ali MA, Tatsumi T, Masuda T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. *Appl Catal A Gen.* 2002;233(1--2):77--90.
49. Afonso JC, Pontes AB, Santos ES, Menezes M de S, Aguiar R de M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Quim Nova.* 2004;27(2):315--319.
50. Chaves TF. Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel. 2014.
51. Renzini MS, Sedran U, Pierella LB. H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2009;86(1):215--220.
52. Williams PT. Hydrogen and Carbon Nanotubes from Pyrolysis-Catalysis of Waste Plastics: A Review. *Waste and Biomass Valorization.* 2020;(0123456789).
53. Zygmontowicz J, Wieceńska P, Miazga A, Konopka K. Characterization of composites containing NiAl₂O₄ spinel phase from Al₂O₃/NiO and Al₂O₃/Ni systems. *J Therm Anal Calorim.* 2016;125(3):1079--1086.
54. Santos PRC. Síntese, Sinterização e Caracterização da ferrita de níquel - UFRN. 2014.
55. Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-

- looping combustion. *Fuel*. 2006;85(5–6):736--747.
56. Silva JG., Pamphile - Adrian AJ, F.B. P, Florez Rodriguez P.P. Oxidação parcial do metano em catalisadores de NiAl₂O₄ e NiAl₂O₄/Al₂O₃. In: Estudo sistemático na síntese de Aluminato de Níquel (NiAl₂O₄) como catalisador na hidrogenólise do glicerol. 2020. p. 1--6.
 57. Ji H, Wang T, Zhang M, She Y, Wang L. Simple fabrication of nano-sized NiO₂ powder and its application to oxidation reactions. *Appl Catal A Gen*. 2005;282(1–2):25–30.
 58. Ragupathi C, Vijaya JJ, Kennedy LJ. Synthesis, characterization of nickel aluminate nanoparticles by microwave combustion method and their catalytic properties. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2014;184(1):18--25.
 59. Li J, Yan R, Xiao B, Liang DT, Lee DH. Preparation of nano-NiO particles and evaluation of their catalytic activity in pyrolyzing biomass components. *Energy and Fuels*. 2008;22(1):16–23.
 60. Wang Y, Zhu J, Yang X, Lu L, Wang X. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochim Acta*. 2005;437(1–2):106--109.
 61. Usoltsev V, Tikhov S, Salanov A, Sadykov V, Golubkova G, Lomovskii O. Properties of porous FeAlO_y/FeAl_x ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder. *Bull Mater Sci*. 2013;36(7):1195--1200.
 62. Yu BY, Kwak SY. Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *Mater Sci*. 2010;(c):1–9.
 63. Jayan MA, Dawn SS, Kumar GGV. Nano-structured manganese promoted ferrous catalyst synthesized by incipient wetness impregnation method: Synthesis and characterization. *Mater Lett*. 2019;240(3):55--58.
 64. Muroyama H, Nakase R, Matsui T, Eguchi K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(4):1575--1581.
 65. Jastrzebska I, Szczerba J, Stoch P, Błachowski A, Ruebenbauer K, Prorok R, et al. Crystal structure and Mössbauer study of FeAl₂O₄. *Nukleonika*. 2015;60(1):47--49.
 66. Reshetenko T V., Avdeeva LB, Khassin AA, Kustova GN, Ushakov VA, Moroz EM, et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2004;268(1–2):127--138.
 67. Camenar EL, Bach MA, Carvalho Jr. RM de, Marangoni R, Zatta L. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe(III):Al com potencial aplicação como

- pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. *Cerâmica*. 2018;64(371):331--340.
68. Veloso CM, Rangel MDC. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. *Quim Nova*. 2009;32(8):2133--2141.
 69. Thostenson ET, Ren Z, Chou WT. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol*. 2001;61:1899--1912.
 70. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. 1991;354(3):54--58.
 71. Ferreira HS, Rangel MDC. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quim Nova*. 2009;32(7):1860--1870.
 72. Zhang Q, Huang JQ, Zhao MQ, Qian WZ, Wei F. Carbon nanotube mass production: Principles and processes. *ChemSusChem*. 2011;4(7):864--889.
 73. Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2016;41:67--82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>
 74. Vajtai R. *Springer Handbook of Nanomaterials - Springer Science & Business*. XXXVI--1221. 2013. P.685.
 75. Hiremath N, Bhat G, States U, States U. High-performance carbon nano fibers and nanotubes 4. 2017. Chapter 4.
 76. Lehman JH, Terrones M, Mansfield E, Hurst KE, Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon N Y*. 2011;49(8):2581--2602.
 77. LEITÃO J. *Funcionalização de Nanofibras de Carbono em Fase Gasosa -*. 2013.
 78. Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process*. 2016;41:67--82.
 79. Misra A, Tyagi PK, Singh MK, Misra DS. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diam Relat Mater*. 2006;15(2--3):385--388.
 80. Iijima S, Ando Y. Preparation of Carbon Nanotubes by Arc Discharge Evaporation. *Japanese J Appl Phys*. 1993;32:107--109.
 81. Ando Y, Zhao X, Sugai T, Kumar M. Growing carbon nanotubes. *Mater Today*. 2004;7(9):22--29.
 82. Wen CY, Huang CC, Cheng HZ, Lu HY. Orientation relations between carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition and residual iron-containing catalysts. *J Mater Sci*. 2008;43(1):123--131.

83. Shen Y, Gong W, Zheng B, Gao L. Ni-Al bimetallic catalysts for preparation of multiwalled carbon nanotubes from polypropylene: Influence of the ratio of Ni/Al. *Appl Catal B Environ.* 2016;181:769--778.
84. Song R, Liu L, Yan D, Xiong Y, Li C. A method for the direct growth of carbon nanotubes on macroscopic carbon substrates. *J Mater Sci.* 2016;51(5):2330--2337.
85. Wu C, Nahil MA, Miskolczi N, Huang J, Williams PT. Production and application of carbon nanotubes, as a co-product of hydrogen from the pyrolysis-catalytic reforming of waste plastic. *Process Saf Environ Prot.* 2016;103:107--114.
86. Zhuo C, Alves JO, Tenorio JAS, Levendis YA. Synthesis of carbon nanomaterials through up-cycling agricultural and municipal solid wastes. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(7):2922--2930.
87. Jayan MA, Dawn SS, Kumar GGV. Nano-structured manganese promoted ferrous catalyst synthesized by incipient wetness impregnation method: Synthesis and characterization. *Mater Lett.* 2019;240(3):55--58.
88. Ferreira APF da. Production of catalysts for the valorization of plastic waste, and for the wet peroxide oxidation of paracetamol. UTFPR and IPB; 2019.
89. Silva GFP, Bineli ARR, Gomes HT, Engenharia F De, Londrina C De, Morumbi J. XXVII congresso iberoamericano de catálisis. In 2020. p. 7–12.
90. Madejova J. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in. Elsevier. 2003;1–10.
91. Treacy MMJ, Higgins JB. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition. Elsevier. 2001. 586 p.
92. Braga TP, Longhinotti E, Pinheiro AN, Valentini A. Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. *Appl Catal A Gen.* 2009;362(1–2):139--146.
93. Li Z, Jiang WT, Hong H. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2008;71(4):1525--1534.
94. Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. *Mater Res Bull.* 2011;46(12):2204--2207.
95. Carvalho DG, Figueiredo ABH da S. Síntese e Caracterização de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. *Rev Mater.* 2013;18(2):1323--1328.

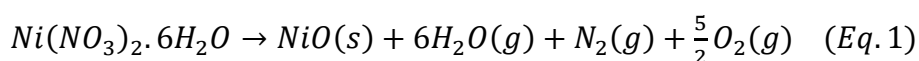
96. Nampi PP, Moothetty P, Berry FJ, Mortimer M, Warriar KG. Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: Synthesis via a hybrid sol-gel route and structural characterisation. *Dalt Trans.* 2010;39(21):5101--5107.
97. Silva AS. Treatment of wastewater containing pharmaceutical compounds by catalytic wet peroxide oxidation using clay-based materials as catalysts Treatment of wastewater containing pharmaceutical compounds by catalytic wet peroxide oxidation using clay-based materi. 2019.
98. Jezini VS. Compósito Óxido De Ferro / Óxido De Grafeno Reduzido. 2015.
99. Musić S, Filipović-Vinceković N, Sekovanić L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian J Chem Eng.* 2011;28(1):89--94.
100. Dakka JM, Geelen MOJ, Allen P. W. Process for the selective dimerization of isobutene. 2005. p. 1--4.
101. Țucureanu V, Matei A, Avram AM. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit Rev Anal Chem.* 2016;46(6):502--520.
102. Dedavid BA, Gomes CI, Machado G. Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicação e Preparo de Amostras. EDIPUCRS. Costa JC da, editor. 2007. 60 p.
103. Braga TP, Pinheiro AN, Valentini A. CO₂ na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio. *Quim Nova.* 2011;34(5):792--797.

Anexos

A1.1 Ni suportado pelo método da Impregnação húmida (IU)

Com o auxílio de uma balança de precisão analítica modelo Radwag foi medida a massa em peso dos reagentes para elaborar as soluções a serem utilizadas.

Foi definido 20% NiO sobre 4 gramas (g) dos seguintes suportes Al₂O₃, H-MFI-90, H-Beta-150. A reação e os cálculos estão descritos abaixo:



$$\frac{x}{x + 4} = 0,2$$

$$x = 1 \text{ g}$$

$$20\% NiO = \frac{1g}{74,69 \text{ g} \cdot mol^{-1}}$$

$$20\% NiO = 13,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

O óxido de níquel é proveniente de um processo de calcinação do nitrato de níquel (II) hexahidratado (Eq. 1), dessa forma foi utilizado esse sal de níquel como precursor do óxido de níquel e para isso foi necessário fazer cálculos para determinar a massa necessária para se obter o número de mols de óxido de níquel desejado. Sendo a massa molar do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ igual a $290,81 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza de 99%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de mols obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = 13,38 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \times 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 3,89 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 99%:

$$3,89 \text{ g} \quad 99\%$$

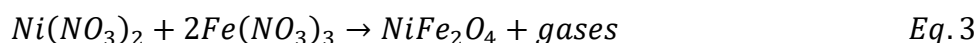
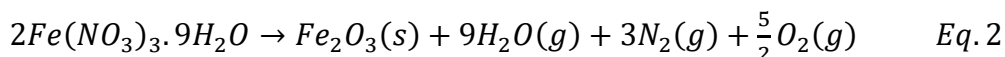
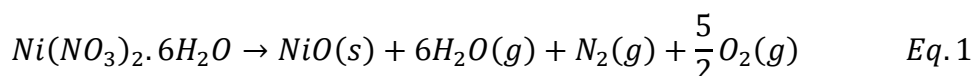
$$m \quad 100\%$$

$$m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 3,93 \text{ g}$$

Foram utilizados 3,93 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para produzir um volume de 10 mL de solução, essa solução será chamada Solução I, logo 10 mL da Solução I foi usada para diluir 4 g do suporte para se obter 20%NiO suportado. Contudo serão utilizados 3 suportes diferentes, como já descrito em associação com a Solução I, ou seja, para triplicar o volume da Solução I foi necessário utilizar uma massa de 11,79 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

A1.2 Ni -Fe suportado por Al_2O_3 pelo método da Impregnação húmida (IU)

Foi definida a utilização de 20% Fe_2NiO_4 sobre 4 g dos suportes Al_2O_3 , H-MFI-90 e H-Beta-150. A reação e os cálculos estão descritos abaixo:



$$\frac{x}{x + 4} = 0,2$$

$$x = 1g$$

$$20\% NiFe_2O_4 = \frac{1g}{234,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$20\% NiFe_2O_4 = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A ferrite de níquel é um óxido proveniente da reação de calcinação do nitrato de níquel (II) hexahidratado (Eq. 1) com nitrato de ferro (III) nonohidratado, logo será utilizado esse sal de níquel e esse sal de ferro como precursores da ferrite de níquel e para isso é necessário fazer cálculos para determinar as massas que devem ser utilizadas para se obter o número de moles desejado. Sendo a massa molar do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ igual a $290,81 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza de 99%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = 4,27 \text{ mols} \times 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 1,24 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 99%:

$$1,24 \text{ g} \quad 99\%$$

$$m \quad 100\%$$

$$m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 1,25 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ igual 404 g mol^{-1} e a pureza de 98%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = 2 \times 4,27 \text{ mols} \times 404 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 3,45 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 98%:

$$3,45 \text{ g} \quad 98\%$$

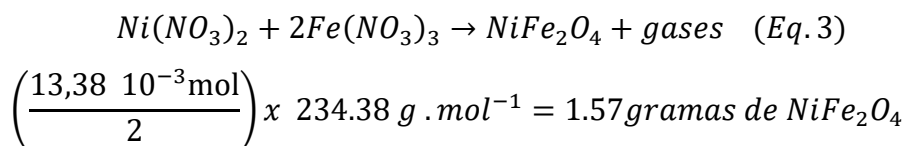
$$m \quad 100\%$$

$$m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 3,52 \text{ g}$$

Foram utilizados 1,25 gramas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 3,52 gramas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para produzir um volume de 10 mL de solução, essa solução será chamada Solução II, logo 10 mL da Solução II foi usada para diluir 4 g de suporte para se obter 20% $NiFe_2O_4$ suportado. Contudo foram utilizados 3 suportes diferentes, como já descrito em associação com a Solução II, ou seja para triplicar o volume da solução II foi necessário utilizar uma massa de 3,75 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 10,56 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. O ideal seria produzir soluções que possuíssem o mesmo número de mols, contudo não foi possível visto a solubilidade do nitrato de ferro não ser tão alta a ponto de suportar a diluição necessária, assim foi realizado o ajuste equimolar, como realizado nos cálculos apresentados.

A1.3 Ni-Fe suportado em Al_2O_3 pelo método de Co-precipitação (CO)

Pretendeu-se obter 20% de $NiFe_2O_4$ suportado em Al_2O_3 pelo método de co-precipitação. Para isso foi utilizado um volume de 500 mL e um número de moles de $13,38 \cdot 10^{-3}$ mols para prepara uma solução chamada de Solução III, contudo foi utilizado apenas 250 mL para a técnica. A reação e os cálculos estão descritos abaixo :



$$0,2 = \frac{1,57}{(x + 1,57)}$$

$$0,2x + 0,314 = 1,57$$

$$0,2x = 1,256$$

$$x = m[Al_2O_3] = 6,28 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ igual a $290,81 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza de 99%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = \left(\frac{13,38 \cdot 10^{-3} \text{mol}}{2}\right) \times 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 1,94 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 99%:

$$1,94 \text{ g} \quad 99\%$$

$$m \quad 100\%$$

$$m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 1,96 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ igual a 404 g mol^{-1} e a pureza de 98%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = \left(\frac{2 \times 13,38 \cdot 10^{-3} \text{mol}}{2}\right) \times 404 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 5,41 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 98%:

$$5,41 \text{ g} \quad 98\%$$

$$m \quad 100\%$$

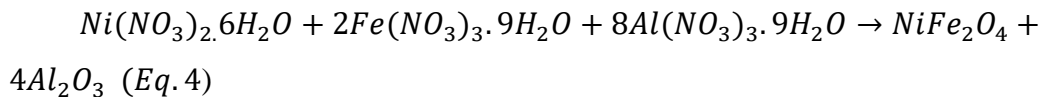
$$m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 5,51 \text{ g}$$

Foram utilizados 1,96 gramas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 5,51 gramas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para produzir um volume de 250 mL de solução. Essa solução será chamada Solução III, logo 250 mL da Solução III e 6,28 gramas de Al_2O_3 para se obter 20% $NiFe_2O_4 / Al_2O_3$.

A1.4 Ni-Fe-Al pelo método de Co-precipitação

Pretendeu-se obter 20% de $NiFe_2O_4$ suportado em Al_2O_3 pelo método de co-precipitação a partir do precursor nitrato de alumínio. Foi utilizado um volume de 500 mL e um número de moles de $13,38 \cdot 10^{-3}$ mols para preparar uma solução chamada de Solução IV. Contudo foi utilizada apenas 250 mL para a técnica.

A reação e os cálculos estão descritos abaixo:



Sendo a massa molar do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ igual a $290,81 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza de 99%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = \left(\frac{13,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} \right) \times 290,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 1,94 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 99%:

1,94 g	99%
m	100%

$$m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 1,96 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ igual a 404 g mol^{-1} e a pureza de 98%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = \left(\frac{2 \times 13,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} \right) \times 404 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 5,41 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 98%:

5,41 g	98%
m	100%

$$m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 5,51 \text{ g}$$

Sendo a massa molar do $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ igual a $375,13 \text{ g mol}^{-1}$ e a pureza de 99%, para encontrar a massa basta multiplicar o número de moles obtido pela massa molar do mesmo:

$$m = \left(\frac{8 \times 13,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} \right) \times 375,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 20,091 \text{ g}$$

Considerando a pureza de 99%:

$$20,091 \text{ g} \quad 99\%$$

$$m \quad 100\%$$

$$m[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 20,29 \text{ g}$$

Foram utilizados 1,96 gramas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 5,51 gramas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 20,29 gramas de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para produzir um volume de 250 mL de solução, essa solução será chamada Solução IV, logo 250 mL da Solução IV foi utilizado para se obter 20% de $NiFe_2O_4/Al_2O_3$.

A2.1 Rendimento dos Catalisadores

Ao utilizar os valores de massa obtidos após a calcinação é possível obter o rendimento em relação ao número de mols das espécies envolvidas. Para cada um dos catalisadores produzidos será descrita a reação química que lhes deu origem. Ao possuir os valores de massa (g) e massa molar de cada espécie é possível obter o número de mols de cada uma delas e encontrar o rendimento dos produtos, que são os catalisadores utilizados no decorrer deste trabalho. A soma do número de mols dos reagentes é o rendimento teórico que representa 100% do número de mols da amostra e a soma do número de mols do produto é o rendimento real que se deseja obter.

As tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 são referentes aos catalisadores e seus rendimentos. Nas tabelas encontram-se todos os valores utilizados para a realização dos cálculos, bem como os resultados dos cálculos e o rendimento final para cada catalisador.

Para o catalisador Ni/Al_2O_3 (IU):

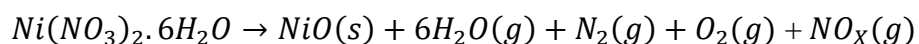


Tabela 9 - Rendimento (%) para o catalisador Ni/Al₂O₃(IU).

Precursosores				Rendimentos			
Reagentes	m(g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m(g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)
Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	3,93	290,81	0,0135	NiO	1,0093	74,69	0,0135
Al ₂ O ₃	4			Al ₂ O ₃	4		
				MASSA MAXIMA	5,0093		
				MASSA OBTIDA	4,391		
				RENDIMENTO MÁSSICO	88%		

Para os catalisadores Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe/Al₂O₃(CO):

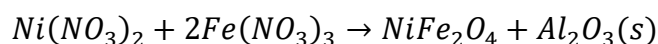


Tabela 10 - Rendimento (%) para os catalisadores Ni-Fe/Al₂O₃(IU) e Ni-Fe/Al₂O₃(CO), respectivamente.

Precursosores				Rendimento			
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)
Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	1,25	290,81	0,0043	NiFe ₂ O ₄	1,007	234,38	0,0042
Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	3,52	404	0,0087				
Al ₂ O ₃	4			Al ₂ O ₃	4	101,96	0,0392
				MASSA OBTIDA	5,0074		
				MASSA OBTIDA	4,29		
				RENDIMENTO MÁSSICO	86%		

Precursosores				Rendimento			
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)
Ni(NO ₃) ₂	1,96	290,81	0,0067				
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5,51	404	0,0136	NiFe ₂ O ₄	1,5797	234,38	0,00674
Al ₂ O ₃	6,28	101,96	0,0616	Al ₂ O ₃	6,28	101,96	0,0616
TOTAL				MASSA MAXIMA	7,860		
				MASSA CONSEGUIDA	6,513		
				RENDIMENTO MÁSSICO	83%		

Para os catalisadores Ni/H-MFI-90(IU) e Ni/H-Beta-150(IU) :

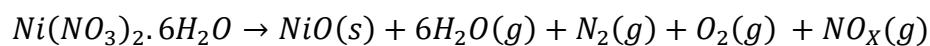


Tabela 11- Rendimento (%) para o catalisadores Ni/HMFI-90(IU) e Ni/HBeta-150(IU), respectivamente.

Precusores				Rendimento				
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	
Ni(NO ₃) ₂	3,93	290,81	0,0135	NiO	1,0093	74,692	0,01351	
MFI-90	4			MFI-90	4			
				MASSA MAXIMA				5,0094
				MASSA OBTIDA				4,42
				RENDIMENTO MÁSSICO				88%

Precusores				Rendimento				
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	
Ni(NO ₃) ₂	1,25	290,81	0,0043					
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	3,52	404	0,0087	NiFe ₂ O ₄	1,0074	234,38	0,00430	
MFI-90	4			MFI-90	4			
				MASSA MAXIMA				5,0074
				MASSA CONSEGUIDA				4,72
				RENDIMENTO MÁSSICO				94%

Para os catalisadores Ni-Fe/H-MFI-90(IU) e Ni-Fe/H-Beta-150(IU) :

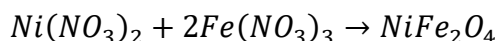


Tabela 12 - Rendimento (%) para os catalisadores Ni-Fe/HMFI-90(IU) e Ni-Fe/HBeta-150(IU), respectivamente.

Precusores				Rendimento				
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	
Ni(NO ₃) ₂	3,93	290,81	0,0135	NiO	1,0094	74,692	0,01351	
Beta 150	4			Beta 150	4			
TOTAL				MASSA MAXIMA				5,0093
				MASSA OBTIDA				4,68
				RENDIMENTO MÁSSICO				93%

Precusores				Rendimento			
Reagentes	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)	Produtos	m (g)	MM(g mol ⁻¹)	n (mol)
Ni(NO ₃) ₂	1,25	290,81	0,0043				

Fe(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	3,52	404	0,0087	NiFe ₂ O ₄	1,007	234,38	0,004298339
Beta 150	4			Beta 150	4		
				MASSA MAXIMA			5,0074
				MASSA OBTIDA			4,59
				RENDIMENTO MÁSSICO			92%

Para o catalisador Ni-Fe-Al(CO):

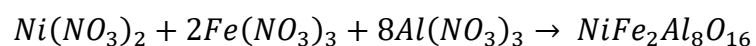


Tabela 13 - Rendimento (%) para o catalisador Ni-Fe-Al(CO)

Precusores				Rendimento			
Reagentes	m (g)			MM(g mol ⁻¹)	n (mol)		
Ni(NO ₃) ₂	1,96	290,81	0,0067				
Fe(NO ₃) ₃	5,51	404	0,0136				
Al(NO ₃) ₃	20,29	375,13	0,0540	NiFe ₂ Al ₈ O ₁₆	4,3419	644,216	0,00673
				MASSA MAXIMA			4,341
				MASSA OBTIDA			3,887
				RENDIMENTO MÁSSICO			90%