

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MATHEUS HENRIQUE ZANARDINI**

**CINÉTICA DA CONVERSÃO TÉRMICA NA PIRÓLISE DE  
COMPÓSITOS DE POLIETILENO/ALUMÍNIO**

**DISSERTAÇÃO**

**PONTA GROSSA**

**2019**

**MATHEUS HENRIQUE ZANARDINI**

**CINÉTICA DA CONVERSÃO TÉRMICA NA PIRÓLISE DE  
COMPÓSITOS DE POLIETILENO/ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Ponta Grossa. Área de concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira.  
Coorientador: Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro.

**PONTA GROSSA**

**2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa  
n.01/2020

Z27      Zanardini, Matheus Henrique

Cinética da conversão térmica na pirólise de compósitos de polietileno/alumínio /  
Matheus Henrique Zanardini, 2019.  
83 f.; il. 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira  
Coorientador: Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

1. Polietileno. 2. Alumínio. 3. Materiais compostos. 4. Termoquímica. 5. Análise Térmica.  
I. Oliveira, Ivanir Luiz de. II. Pinheiro, Luís Antônio. III. Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná. IV. Título.

CDD 620.1



**Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná Campus Ponta Grossa**  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA**



## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Título de Dissertação Nº **37/2019**

### **CINÉTICA DE CONVERSÃO TÉRMICA NA PIRÓLISE DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO/ALUMÍNIO**

Por

**Matheus Henrique Zanardini**

Esta dissertação foi apresentada às **15 horas** de **13 de dezembro de 2019**, na **DIRPPG**, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Fabricação Mecânica e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thais Helena Sydenstricker  
Flores Sahagun (UTFPR)**

---

**Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne  
(UTFPR)**

---

**Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira (UTFPR)**  
Orientador (a) e presidente da banca



Visto do Coordenador:

---

**Prof. Dr. Gerson Henrique dos Santos**  
Coordenador do PPGEM  
UTFPR – Campus Ponta Grossa

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica -

Dedico ao bom Deus, à minha família  
e aos meus grandes amigos.  
Sem eles nada disso seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a muitos que contribuíram para que este trabalho fosse concluído com sucesso. Será difícil expressar em poucas palavras e com tamanha generosidade o suporte que recebi durante a realização desta etapa em minha vida.

Antes de todos, agradeço primeiramente a Deus, por tudo o que me proporcionou, por abrir as portas de oportunidades e por ser onipresente e onipotente nos meus momentos de angústias e dificuldades.

Aos meus pais Sebastião e Sirlene e ao meu irmão Felipe por todo o amor, dedicação e compreensão que tiveram ao longo de todo o percurso, pois sem eles, e todos os sacrifícios que fizeram, não me teria sido possível realizar este trabalho. Estou-lhes eternamente grato por acreditarem em mim e darem o merecido valor que educação merece.

Ao meu grande companheiro Bruno R Sunti, pessoa que tenho grande zelo e que divide comigo dramas e comédias ao longo de minha vida. Não posso deixar de mencionar o incentivo desde o início e a grande paciência que teve para me auxiliar a conquistar este título.

Também menciono meus amigos que ficaram na minha cidade natal, sempre aguardando minha volta para nos reunirmos e confraternizarmos. Isso carregava minhas energias para voltar para às atividades do mestrado com meu máximo.

Um sincero agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira, pela paciência, pela dedicação e por me incentivar a sempre buscar mais informações para que a cada passo deste trabalho se apresentasse um bom resultado. Tivemos alguns debates durante a pesquisa que me ajudou a acalmar os ânimos, pois sou muito enérgico e regrado.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Luis Antônio Pinheiro por em nossos encontros receber dicas que clareavam os pensamentos e me ajudavam a enxergar o óbvio de forma diferente.

Aos meus amigos que fiz durante o mestrado Ludimilla Silveira, Matheus Padilha e Anderson Becker. Com essa amizade conseguimos nos apoiar e não deixar nos desanimar pelos obstáculos que enfrentamos. Desejo muito sucesso na carreira. Ao meu amigo e *room mate* Walison Oliveira por sempre ouvir meus desabafos, me

orientar nas dúvidas que surgiam no desenvolvimento deste trabalho e também de mostrar os lados da vida acadêmica.

E para finalizar, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Isso foi uma grande conquista, pois vivemos em um país que muitos desvalorizam o trabalho docente, ainda mais em dias atuais, em que foi travada uma guerra contra a educação. Essa mesma educação é o que tira as pessoas do senso comum, que faz sonhar, ir além e infelizmente para muitos não dão o merecido valor. Meu objetivo é mostrar como a educação ajuda a pensar diferente o que todo mundo está vendo.

“Descobrir consiste em olhar  
para o que todo mundo está vendo  
e pensar uma coisa diferente”  
(Roger Von Oech)

## RESUMO

ZANARDINI, Matheus Henrique. **Cinética de Conversão Térmica na Pirólise de Compósitos de Polietileno/Alumínio**. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A produção industrial de combustíveis a partir de fontes orgânicas pode seguir por diferentes rotas térmicas como a hidrogenação, gaseificação e pirólise. A pirólise é amplamente utilizada na indústria, como na carbonização de biomassas, na conversão do petróleo e do carvão mineral. Na pirólise, a matéria prima sofre um conjunto de reações químicas que são induzidas termicamente na ausência parcial ou total de oxigênio. A pirólise poderia ser uma rota viável para a redução de impactos ambientais devido a descartes de polímeros. No entanto, a grande variedade polimérica e a presença de elementos de adição e de cargas de reforços trazem desafios ao controle de processo. Este trabalho estudou os efeitos de parâmetros térmicos sobre a pirólise de resíduos do tipo Polietileno/Alumínio metálico (PE/Al). Parâmetros cinéticos foram avaliados em função da taxa de aquecimento entre 10 e 40 °C.min<sup>-1</sup> e de possível efeito catalítico da carga metálica sobre a taxa de conversão do polímero. Um modelo cinético isoconversional foi aplicado sobre os resultados de Termogravimetria (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Parâmetros cinéticos da conversão térmica do compósito PE/Al foram avaliados de forma comparativa com filmes de polietileno (PE) sem alumínio, extraído quimicamente do material. Pela Termogravimetria (TG) determinou-se que a conversão da massa de ambas as amostras, com e sem alumínio, ocorreu em uma única etapa de volatilização e que o seu máximo era diretamente proporcional à taxa de aquecimento. O produto da pirólise do PE/Al apresentou somente o material inerte enquanto o material orgânico se volatilizou (cerca de 92,5% da massa inicial), fração destinada para fins energéticos. Foram determinadas as energias de ativação das diferentes amostras pelo método isoconversional de Starink, em que se obteve (153,8±13,3) e (76,8±3,6) kJ.mol<sup>-1</sup> para o PE e PE/Al, respectivamente. A redução do valor da energia de ativação para o PE/Al, comparado ao PE, demonstrou neste presente trabalho a influência catalítica da presença do alumínio metálico na pirólise dessa classe de materiais.

**Palavras-chaves:** Polietileno. Pirólise. Conversão Térmica. Energia de ativação.

## ABSTRACT

ZANARDINI, Matheus Henrique. **Thermal Conversion Kinetics in the Pyrolysis of Polyethylene/Aluminum Composites**. 2019. 83 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Industrial production of fuels from organic sources may follow different thermal routes such as hydrogenation, gasification and pyrolysis. Pyrolysis is widely used in industry, such as carbonization of biomass, conversion of petroleum and coal. In pyrolysis, the raw material undergoes a set of chemical reactions that are thermally induced in the partial or total absence of oxygen. Pyrolysis could be a viable route for reducing environmental impacts from polymer waste. However, the wide polymeric variety and the presence of fillers and reinforcement loads pose challenges to process control. This work studied the effects of thermal parameters on the pyrolysis of polyethylene/metallic aluminum (PE / Al) residues. Kinetic parameters were evaluated as a function of the heating rate between 10 and 40 ° C.min<sup>-1</sup> and the possible catalytic effect of the metal charge on the polymer conversion rate. An isoconversional kinetic model was applied to the results of Thermogravimetry (TG) and Differential Exploratory Calorimetry (DSC). Thermal conversion kinetic parameters of the PE/Al composite were compared comparatively with non-aluminum polyethylene (PE) films chemically extracted from the material. Thermogravimetry (TG) determined that the mass conversion of both samples, with and without aluminum, occurred in a single volatilization step and that its maximum was directly proportional to the heating rate. The PE / Al pyrolysis product presented only the inert material while the organic material became volatile (about 92,5% of the initial mass), a fraction intended for energy purposes. The activation energies of the different samples were determined by the Starink isoconversional method, which obtained (153.8 ± 13.3) and (76.8 ± 3.6) kJ.mol<sup>-1</sup> for PE and PE/Al, respectively. The reduction of the activation energy value for PE / Al, compared to PE, demonstrated in the present work the catalytic influence of the presence of metallic aluminum in the pyrolysis of this class of materials.

**Keywords:** Polyethylene. Pyrolysis. Thermal degradation. Activation energy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos.....	23
Figura 2 - Diagrama do fluxo simplificado da pirólise e seus produtos.....	29
Figura 3 - Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros .....	33
Figura 4 - Mecanismo de degradação do polietileno: (a) Início do mecanismo de degradação térmica, (b) reação de propagação com geração de uma molécula menor e (c) reação de terminação que produz alcano e $\alpha$ -olefina .....	34
Figura 5 - Mecanismo de degradação da poliamida 6,6.....	35
Figura 6 - Organograma da metodologia desta pesquisa .....	45
Figura 7 - Identificação dos resíduos urbanos após tratamento químico. (1) a amostra de embalagem a vácuo, (2) a embalagem a laticínio e (3) a tampa de copo d'água .....	47
Figura 8 - Espectrômetro IR Prestige-21 da marca Shimadzu .....	48
Figura 9 - Analisador DSC-60 da marca Shimadzu.....	49
Figura 10 - Analisador TG-DSC LABSYS evo da marca Setaram .....	51
Figura 11 – Espectrogramas da (a) embalagem a vácuo, (b) tampa de laticínio e (c) tampa do copo d'água.....	55
Figura 12 - Espectrograma da embalagem a vácuo, após os tratamentos químicos	57
Figura 13 – Curva de energia do ciclo de aquecimento e resfriamento do polímero.	58
Figura 14 - Perda de massa do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento .....	59
Figura 15 - Taxa de perda de massa do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento.....	61
Figura 16 – Taxa de perda máxima de massa em função da taxa de aquecimento .	62
Figura 17 - Curva da energia de transformação do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento .....	63
Figura 18 – Taxa de conversão em função da temperatura do (a) PE (b) PE/Al .....	66
Figura 19 - Regressão linear da taxa de conversão do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento e temperatura pela equação de Starink. ....	68
Figura 20 - Curva operacional da análise TG-DSC .....	81
Figura 21 - Espectrograma padrão do polietileno.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos processos de pirólise .....	30
Tabela 2 - Equações de simplificação dos modelos cinéticos de reações isoconversionais .....	40
Tabela 3 - Identificação das amostras de resíduos pós consumo .....	46
Tabela 4 - Planejamento experimental das condições da pirólise .....	52
Tabela 6 – Temperaturas da perda de massa em função da taxa de aquecimento ..	62
Tabela 7 - Energias de transformação em função da taxa de aquecimento .....	65
Tabela 8 - Temperaturas das taxas de conversão em função da taxa de aquecimento .....	67
Tabela 9 - Energia de ativação em função da taxa de conversão .....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
CETEM	Centro de Termotransformação de Materiais
C-Labmu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
CR	Reação Consecutiva, do inglês <i>Consecutive Reaction</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EMA	Ácido Acrílico de Etileno, do inglês <i>Ethylene Acrylic Acid</i>
EMMA	Metacrilato de Etileno, do inglês <i>Ethylene Methacrylate</i>
DTG	Termogravimetria Diferencial, do inglês <i>Differential Thermogravimetry</i>
FTIR	Infravermelho pela Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HDPE	Polietileno de alta densidade, do inglês <i>High Density Polyethylene</i>
IPR	Reações Paralelas Independentes, do inglês <i>Independent Parallel Reactions</i>
LDPE	Polietileno de baixa densidade, do inglês <i>Low Density Polyethylene</i>
MMC	Compósito de Matriz Metálica, do inglês <i>Metal Matrix Composite</i>
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)
PIB	Polisiobutileno
PMS	Poli (Metilsiloxano)
PO	Poliolefina
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Poli (Cloro de Vinila)
STA	Análises Térmicas Simultâneas, do inglês <i>Simultaneous Thermal Analysis</i>
TG	Termogravimetria

UEPG Universidade Estadual de Ponta Grossa

UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{(s)}$	Reagente sólido	[-]
$B_{(s)}$	Produto sólido	[-]
$C_{(g)}$	Produto Gasoso	[-]
$\frac{d\alpha}{dt}$	Taxa de decomposição térmica	[s <sup>-1</sup> ]
$k(T)$	Constante cinética dependente da temperatura	[-]
$f(\alpha)$	Constante dependente da extensão da reação	[-]
$K_0$	Fator pré-exponencial	[s <sup>-1</sup> ]
$E_a$	Energia de ativação	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$R$	Constante universal do gás	[kJ.(mol.K) <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura	[K]
$\alpha$	Extensão da reação	[-]
$m$	Massa em um dado instante de tempo	[mg]
$m_0$	Massa inicial	[mg]
$m_f$	Massa final	[mg]
$T_0$	Temperatura inicial	[K]
$\beta$	Taxa de aquecimento	[K.min <sup>-1</sup> ]
$t$	Tempo	[s]
$g(\alpha)$	Função da taxa de conversão	[-]
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura do pico máximo	[K]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Objetivo geral .....	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
1.2 JUSTIFICATIVA.....	20
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS .....	22
2.1.1 Interface e adesão .....	23
2.1.2 Compósito de Polímero e Metal.....	25
2.2 PIRÓLISE .....	27
2.2.1 Degradação Térmica dos Polímeros .....	32
2.2.2 Cinética da Conversão Térmica .....	36
2.2.3 Modelo Cinético de Reações Isoconversionais .....	37
2.2.4 Técnicas Termoanalíticas.....	40
2.3 ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE DE POLÍMEROS .....	43
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
3.1 COLETA DE DESCARTES E SELEÇÃO DA AMOSTRA.....	46
3.2 CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS DAS AMOSTRAS .....	47
3.2.1 Composição das amostras poliméricas por FTIR .....	48
3.2.2 Determinação da Temperatura de Fusão por DSC .....	49
3.2.3 Estudo da Pirólise por Análises Térmicas Simultâneas (STA) .....	50
3.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS TÉRMICOS .....	52
3.4 MODELO CINÉTICO DE REAÇÕES ISOCONVERSIONAIS .....	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>

4.1	SELEÇÃO DA AMOSTRA .....	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA SELECIONADA POR FTIR E DSC .....	56
4.3	CINÉTICA DA CONVERSÃO TÉRMICA DO PE NA PIRÓLISE.....	58
4.3.1	Perda de massa na Pirólise .....	59
4.3.2	Análise calorimétrica na Pirólise .....	63
4.4	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PE E DO PE/AL.....	65
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE A – Curva Operacional dos Ensaio Térmicos.....</b>	<b>80</b>
	<b>ANEXO A – Espectrograma Padrão do Polietileno .....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos de obtenção de energia térmica ou elétrica por meio de fontes convencionais, como petróleo, gás natural e carvão, causa grandes impactos ambientais, que combinados com problemas exploratórios e econômicos, incentivam a procura de formas alternativas de energia. Esses fatores estão ligados diretamente ao aumento da demanda energética e às questões políticas dependentes dos combustíveis fósseis e da segurança energética. Logo, para reduzir emissões nocivas e superar o problema de escassez de energia, a busca por novos recursos, renováveis ou sustentáveis, se tornou fundamental (JAYARAMAN *et al.*, 2018).

De acordo com Zhang *et al.* (2017), Baetge e Kaltschmitt (2018), e Darmawan *et al.* (2018) e Karaca *et al.* (2018), dentre os diferentes tratamentos termoquímicos utilizados para este fim se destacam: a combustão, a hidrogenação, a gaseificação e a pirólise, sendo este último o que recebeu maior atenção dos pesquisadores devido as vantagens operacionais e ambientais que proporciona e ser um processo flexível, pois seus parâmetros de processo podem ser manipulados para otimizar o rendimento do produto com base em preferências (AL-SALEM *et al.*, 2017).

A pirólise é um processo de transformação química de materiais induzida pelo aporte de energia térmica para composto aquecido a temperaturas significativamente maiores que a do ambiente em uma atmosfera com ausência parcial ou total de um agente oxidante (MOLDOVEANU, 2005; SANTOS *et al.*, 2012). O resultado desse processo é a obtenção produtos sólidos, líquidos e gasosos, que apresentam destinações importantes para a engenharia. Um exemplo é o caso da fração condensada utilizada em caldeiras, turbinas e motores a diesel (BRIDGWATER, 2012).

Aplica-se a pirólise em diversos setores econômicos, como na petroquímica, na carbonização da madeira, na técnica de obtenção do coque, no reaproveitamento de xisto e pneus e também no tratamento de resíduos. Frequentemente, a pirólise é aplicada no craqueamento de polímeros, a qual vem sendo estudada por diversos autores, como Adrados *et al.* (2012), Wong *et al.* (2015), Miandad *et al.* (2016), Kunwar *et al.* (2016), Sharuddin *et al.* (2017) e Ratnasari, Nahil e Williams (2017).

O intuito de muitos pesquisadores é utilizar a pirólise em polímeros a fim de convertê-los em combustível líquido para reduzir o consumo de combustível fóssil.

Sharuddin *et al.* (2016) estudaram características de combustíveis líquidos obtidos de diferentes polímeros bem como o uso de catalizadores.

Para analisar a qualidade dos produtos gerados pela pirólise, os parâmetros térmicos do processo são fundamentais. Sorum, Gronli e Hustad (2001) levantou diferentes parâmetros operacionais, bem como a energia de ativação de diferentes polímeros, utilizando modelos cinéticos de reação química. Normalmente estes estudos em polímeros são implementados sem a presença de aditivos ou cargas. No entanto, tornou-se um desafio a conversão de combustíveis por pirólise de produtos compostos de polímero em conjunto com outros materiais, por apresentar diferentes comportamentos termoquímicos inerentes a seus constituintes (YANG *et al.*, 2012).

As interações de estabilização ou de degradação térmica, de acordo com Paoli (2008), passam a ocorrer de forma distinta entre os polímeros e os demais constituintes em um sistema multicomponente. Dependendo do grau de interação química entre os constituintes, efeitos sinérgicos ou adversos podem ocorrer na união. Isso exige aumentar o conhecimento a respeito dos processos de degradação entre os materiais. Um exemplo dessa interação de materiais é o fato de haver possibilidade de ocorrer mudança na cinética da degradação térmica dos polímeros por outro elemento.

Geralmente, a cinética da pirólise pode ser estudada por métodos de análises térmicas. Esse conjunto de técnicas avalia uma propriedade física de uma substância e seus produtos de reação em função da temperatura em uma atmosfera específica. O estudo cinético envolve a medição da quantidade de massa degradada pela temperatura em intervalos de tempo regulares (CANEVAROLO JR, 2007).

Devida à importância da relação da cinética da degradação térmica e os parâmetros do processo, muitos autores realizaram pesquisas sobre essa temática, como pode se mencionar Coelho *et al.* (2010), White, Catallo e Legendre (2011), Miranda (2011), Alvarenga *et al.* (2012), Ansah, Wang e Shahbazi (2016), Ansah, Wang e Shahbazi (2016), Zhu *et al.* (2017), Siddiqui *et al.* (2018) e Majoni e Chaparadza (2018).

Considerando o que foi exposto, o presente trabalho estuda a transformação térmica por pirólise de um material compósito estrutural laminar de polietileno/alumínio (PE/Al) sob variadas condições térmicas. O principal objetivo do estudo é analisar os parâmetros cinéticos do processo nesta classe de materiais. A pesquisa representa um aprofundamento nos estudos cinéticos associados à

degradação térmica de polímeros e de materiais compósitos multicamada. Para tanto, será utilizado um sistema de Análises Térmicas Simultâneas (STA), de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para se determinar o comportamento térmico. Como desfecho, se busca uma proposta de parâmetros para pirólise de materiais tecnológicos poliméricos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Analisar a pirólise de materiais compósitos laminares de polietileno/alumínio para fins energéticos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar materiais multicamadas de polímero e alumínio metálico;
- Determinar parâmetros cinéticos de pirólise do polímero isolado e com a presença do alumínio metálico por meio de técnicas termoanalíticas;
- Verificar a influência do alumínio metálico na cinética de conversão térmica e propor parâmetros para processos de pirólises para esses materiais.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As fontes energéticas constituídas por meio dos resíduos poliméricos possuem propriedades similares aos combustíveis fósseis por possuírem hidrocarbonetos de mesma origem da fração do petróleo (KUNWAR *et al.*, 2016).

Ao contrário das fontes providas da biomassa, a ausência de oxigênio e o maior teor de carbono e hidrogênio nos combustíveis de origem polimérica evita a necessidade de mais tratamento e resulta em combustível não ácido e não corrosivo e a ausência de água nesses combustíveis apresenta poder calorífico alto. Além disso, o reforço metálico também pode ser recuperado após a pirólise do processo termoquímico e ser reutilizado na indústria (LAGO *et al.*, 2017).

Portanto, a conversão de resíduos plásticos em um condensado com potencial energético é um campo de estudo crescente e importante que pode abrandar a crise energética e aumentar o ciclo de vida.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Essa dissertação está estruturada em cinco capítulos descritos brevemente a seguir.

O Capítulo dois consiste de uma revisão bibliográfica, destacando os principais trabalhos relacionados ao emprego da técnica de pirólise para a degradação de polímeros. No Capítulo três é descrita detalhadamente a metodologia experimental adotada em todas as fases do estudo. No Capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados dos processos de pirólise e as caracterizações realizadas ao longo da etapa experimental. No Capítulo cinco, as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No início deste capítulo apresenta-se os materiais compósitos e sua classificação, com exemplos de aplicação na indústria e em pesquisas. Em seguida, sobre o processo de conversão térmica da pirólise dos polímeros e como a cinética ocorre para essa classe de materiais. E por fim, pesquisas já publicadas que servem de comparativo para os dados levantados neste estudo.

### 2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

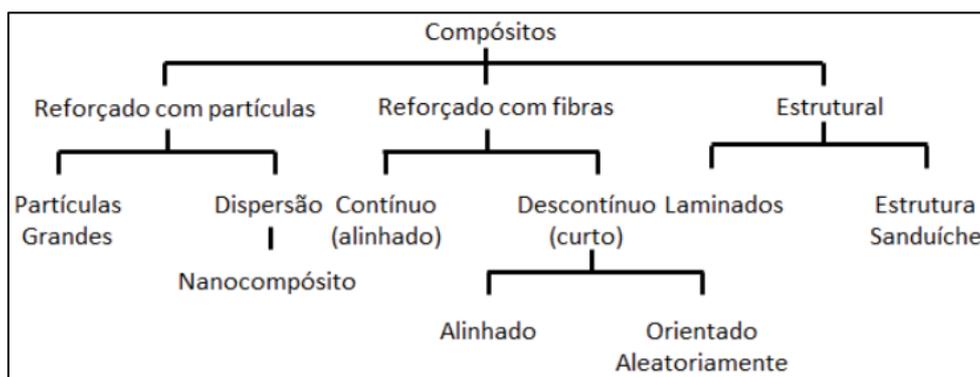
Com o desenvolvimento de novas tecnologias, surge a necessidade de utilizar materiais que apresentem combinações de propriedades físico-químicas que os materiais convencionais isolados, ligas metálicas, cerâmicas e polímeros, não podem atender (CALLISTER, 2008).

O termo compósito se refere a um conjunto de dois ou mais componentes, em nível macroscópico, que não apresentam solubilidade entre si e que combinados formam uma união das características de cada componente (ASTM, 2016a). Esses materiais, de acordo com Yang *et al.* (2012), oferecem aos engenheiros projetos com qualidade superior e longa vida útil. Propriedades como maior resistência, menor peso e menor intervenção de manutenção, levaram esse tipo de material a muitas aplicações na engenharia.

De um modo geral, os materiais compósitos são distribuídos baseando-se na composição e na distribuição de seus elementos integrantes. A classificação dos compósitos é exposta na Figura 1, na qual esses materiais são divididos e subdivididos em categorias com suas particularidades.

No presente trabalho, perante aos critérios de classificação apresentados, o objeto de estudo representa um compósito estrutural laminado composto por elementos distintos em cada camada. Nessa classe de materiais, os elementos proporcionam suas propriedades específicas para todo o conjunto atingir a utilidade específica.

**Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos**



Fonte: Adaptado de Pardini e Levy Neto (2006)

O desempenho dos compósitos está ligado diretamente com a interação e a interface entre os integrantes, o que torna essa região de interface um fator significativo no comportamento térmico e mecânico, uma vez que a adesão é responsável pela eficiência na transferência de tensões e influencia na resposta do material às solicitações (FU *et al.*, 2008; PARDINI; LEVY NETO, 2006). No próximo tópico esse fator é mais explorado.

### 2.1.1 Interface e adesão

A interface da transição de materiais distintos é uma região em que ocorrem as reações químicas, transformando em uma zona de concentração de tensões, tanto por meio de agentes externos quanto por internos (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Para que essa região cumpra sua função e não comprometa o desempenho do material compósito, a transferência de solicitação na interface deve ser eficiente, o que exige uma adequada e precisa adesão entre as camadas para não provocar falhas (DESIDERÁ, 2007).

Em muitos casos, se apresenta certa dificuldade em se manter a adesão devido à incompatibilidade entre os elementos contidos nas camadas, a qual pode ser solucionada por meio do adesivo. Esse recurso, segundo Selke e Culter (2016), deve conformar-se à superfície de contato de cada substrato e possuir forte força de atração interna das moléculas para correta aplicação. As forças originadas pela ligação do adesivo determinam a força coesiva nas interfaces relacionada a manutenção e ao desempenho do multicomponente. O adesivo precisa estabelecer

um molhamento satisfatório em toda a superfície para a boa adesão e transferência de cargas.

Esse método é comumente utilizado, conforme Araujo *et al.* (2008), na mistura de polímeros imiscíveis, para que as propriedades físicas sejam macroscopicamente uniformes em todo o seu volume. Para isso, é necessário utilizar um compatibilizador, o qual pode ser copolímeros em bloco ou polímeros modificados por enxerto e são inseridos na interface dos componentes da mistura. Como exemplo, cita-se a compatibilização de blendas entre poliolefinas e poliamidas por meio de derivados de anidrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de glicidila, oxazolina, de modo que pontes de hidrogênio possam ser formadas entre os dois polímeros na mistura. Comumente utiliza-se copolímero de Ácido Acrílico de Etileno (EAA) ou Metacrilato de Etileno (EMA) em forma de ionômeros (DESIDERÁ, 2007; SCAFFARO; MISTRETTA; LA MANTIA, 2008).

Quando se trata da adesão entre um polímero e outro elemento, de acordo com Spinacé e Paoli (2005), utiliza-se o acoplamento por uma molécula bifuncional que se liga quimicamente à área de superfície, favorecendo a mistura entre eles e tornando mais forte a ligação. Como é o caso, da união de um polímero e metal, em que a adesão entre eles se efetua com um elemento adesivo que ocupa camadas intermediárias da estrutura, e pode ser constituído de polímeros de grande compatibilidade de adesão. Essa união entre as camadas geralmente é efetuada no procedimento de coextrusão, em que duas ou mais camadas de materiais são extrudadas na mesma matriz, por consequência dificulta a separação futura das camadas sem algum processo físico-químico (CRIPPA; SYDENSTRICKER; AMICO, 2007).

Durante os anos houve um crescimento da presença de metais e óxidos nos compósitos poliméricos, o que atraiu grande interesse de pesquisadores para o máximo reaproveitamento desses compósitos (CHE *et al.*, 2017). No próximo item esta união será apresentada por ser a combinação que atua como objeto de estudo deste trabalho.

### 2.1.2 Compósito de Polímero e Metal

Diversos exemplares de materiais compósitos ocorrem na natureza, alcançados por meio do princípio da seleção natural, como a madeira que é formada por fibras de celulose ligadas por uma matriz de lignina e o osso, constituído de células ósseas envolvidas por uma complexa matriz fibrosa. Além desses exemplos, existem muitos outros que incluem couro ou fibras naturais. (LUIGI, 2018).

Análogo à natureza, a engenharia também aproveitou a sinergia física gerada pela união de materiais de diferentes propriedades e proporções para se atingir a utilidade específica. Entre as combinações desenvolvidas, houve crescente demanda de integrar um polímero a um outro material devido a oportunidade de melhor aproveitar suas propriedades, como alta resistência mecânica, química, biocompatibilidade, transparência óptica e alto índice de refração. Os polímeros também são usados para retardar a alteração indesejada do estado físico de partículas e para proteger superfícies de contaminação (BALA *et al.*, 2014).

Entretanto, deve se ter atenção perante ao comportamento térmico dos materiais poliméricos, pois ao serem expostos às altas temperaturas podem se comportar como termoplásticos ou termofixos. Nos termoplásticos, o ciclo de aquecimento e resfriamento acontece sem provocar falhas, devido ao movimento molecular de se fundir e de enrijecer. Exemplos de termoplásticos são polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC). Já nos termofixos, a degradação estrutural e alteração nas propriedades acontecem de forma mais drásticas e de forma permanente, sem a possibilidade de se obter o comportamento anterior a exposição às altas temperaturas. Esses elementos são representados pelas resinas epóxi, poliéster e a vinílica (CALLISTER, 2008; CANEVAROLO JR., 2002; SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Esta diferença de comportamento térmico se deve às cadeias poliméricas, em solução diluída ou no estado fundido, serem envolvidas por moléculas pequenas e estarem em constante movimento por causa da sua energia térmica, assumindo diferentes configurações em sucessões rápidas. Quando o polímero fundido é resfriado, o movimento é restrito devido à maior atuação de forças intermoleculares, modificando a natureza do polímero sistematicamente. Quando a temperatura do polímero fundido ou em estado de borracha é reduzida, a temperatura de transição vítrea é alcançada, em que o polímero sofre uma mudança marcante nas

propriedades associadas à cessação virtual do movimento molecular local (BILLMEYER, 1984).

Deste modo, a seleção do polímero que compõe um material compósito é realizada com base em seu rendimento específico para atender aos requisitos do projeto. O compósito polimérico pode se apresentar como blenda polimérica, quando mais de um polímero são coextrudados ou integrados a outros materiais por mistura mecânica dos substratos fundidos ou por meio da dissolução em solvente comum (CRIPPA; SYDENSTRICKER; AMICO, 2007; UEHARA, 2013). Para a indústria, de acordo com Mulinari (2009), a combinação de dois ou mais polímeros, como as poliolefinas, possibilita propriedades específicas com um custo menor, facilidade de processamento e reciclagem e evita a sintetização de um novo material polimérico.

Já quando se trata da inclusão de outros materiais em conjunto com os polímeros, especialmente os metais, amplia-se a gama de viabilidades e motivações. Uma dessas possibilidades é a inserção de metais para facilitar a fixação de tintas, como no caso de corantes pré-metalizados. Guaratini e Zaroni (2000) explicam que esse modo de corantes são úteis principalmente para tintura em poliamida. Essas substâncias apresentam em sua composição um grupo de hidroxila ou carboxila que permite a formação de complexos de íons metálicos que auxiliam na fixação da coloração. A desvantagem desse modo de tintura é seu impacto ambiental devido ao alto conteúdo de cromo nas águas de rejeito.

Outro setor que comumente utiliza dessa técnica de composição de polímeros integrados a metais é o alimentício, por meio de suas embalagens longa vida e embalagens à vácuo. Esses compósitos estruturais são confeccionados com distintos materiais na forma de filmes, fortemente aderidos entre si por meios térmicos, químicos ou mecânicos de modo a combinarem suas propriedades. Esse sistema em bebidas e alimentos líquidos é amplamente utilizado como uma embalagem de material asséptico que permite que os produtos perecíveis sejam distribuídos e armazenados sem refrigeração por períodos de até seis meses ou mais, mesmo para alimentos delicados (KORKMAZ *et al.*, 2009; PETERSEN; GÄLLSTEDT; EIE, 2004).

As embalagens à vácuo, previamente citadas, são materiais compósitos laminares constituídos por filmes de diferentes polímeros, como o polietileno e a poliamida, e alumínio metálico incluído em forma de chapas planas, discos e folhas.

Essa forma de produção facilita a combinação do metal com o polímero (ALVARENGA, 2013).

A combinação de polímero e alumínio são alvos de estudos para o máximo reaproveitamento para obtenção de produtos que possam dar retorno ao investimento dos seus materiais e reduzir a extração de matérias-primas para conservar recursos naturais e reduzir a agressão ao meio ambiente. Menciona-se também, a redução de energia para o refino e processamento do alumínio metálico, já que precisa-se 28 vezes mais energia para refinar o minério de alumínio do que reciclar os resíduos de latas de alumínio (CALLISTER, 2008).

A reciclagem dos materiais poliméricos pode ocorrer de quatro modos distintos: primária, secundária, terciária e quaternária. Segundo Spinacé e Paoli (2005) denomina-se como reciclagem dos polímeros primária e secundária, a reciclagem mecânica dos resíduos poliméricos por métodos de processamento padrão. A única diferença entre esses processos é a origem do material a ser reciclado, o primeiro utiliza o polímero pós-industrial e o segundo, pós-consumo. A reciclagem terciária para produção de insumos químicos, como reciclagem química e a quaternária, como reciclagem energética devido o reaproveitamento da energia dos resíduos.

Conforme Neves (2004) o método mais comumente utilizado entre as formas de reciclagem polimérica é através da incineração controlada para gerar vapor e energia elétrica. Entretanto, esses sistemas de queima exigem a limpeza dos gases de combustão mediante receptadores eletrostáticos para garantir a retenção de partículas de alumínio. Existem outros métodos mais eficientes para o reaproveitamento energético desses materiais frutos dos avanços tecnológicos, em que se destaca a pirólise, abordada no próximo tópico.

## 2.2 PIRÓLISE

As rotas de conversão termoquímica são processos que convertem materiais orgânicos em produtos químicos precursores ou em fontes alternativas de energia, dentre as quais se destacam a combustão, a gaseificação, a hidrogenação e a pirólise. Para cada processo, as condições de operação são distintas e geram produtos com características únicas.

A combustão é realizada em altas temperaturas e com excesso de ar para obter gás com alta temperatura de ebulição, enquanto a gaseificação ocorre com deficiência de ar e gera gás com alto poder calorífico, porém tóxico. Na hidrogenação, envolve-se adição de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) em hidrocarbonetos a altas temperaturas, gerando uma fonte energética artificial com alta razão de hidrogênio por carbono. Normalmente a hidrogenação precisa de um catalisador para que ocorra o processo (BASU, 2010). Mas, de acordo com Al-salem *et al.* (2017), são os produtos da pirólise que receberam atenção no mercado de combustíveis instáveis, além de que o processo proporciona inúmeras vantagens operacionais e ambientais.

A pirólise é o processo de fragmentação de materiais em temperaturas moderadas (300 – 600 °C) numa atmosfera sem elemento oxidante, podendo utilizar agentes catalisadores ou não (SOGANCIOGLU *et al.*, 2017). Essa técnica provoca a decomposição de moléculas mais pesadas em menor massa molecular, gerando produtos atrativos. Componentes orgânicos são decompostos em produtos líquidos e gasosos úteis, como combustíveis ou fontes de matéria-prima. Já, inorgânicos permanecem praticamente inalterados, podendo ser reutilizados para outras aplicações (ADRADOS *et al.*, 2012; SHARUDDIN *et al.*, 2016). Sendo assim, a pirólise é especialmente adequada para aplicação em resíduos plásticos.

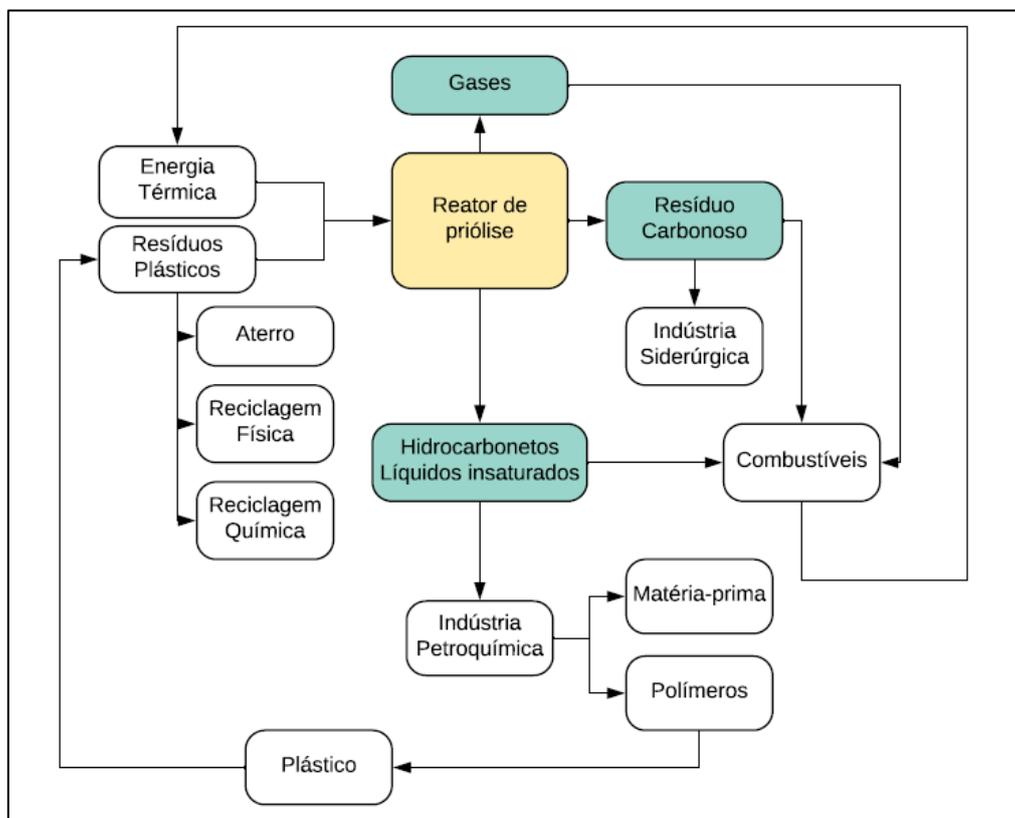
Um diagrama de fluxo simplificado do processo de pirólise de resíduos plásticos é apresentado na Figura 2, demonstrando o emprego desse processo na conversão em produtos propostos como fonte energética. A degradação térmica que ocorre no interior do reator resulta em um gás rico em hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos, e uma mistura de hidrocarbonetos líquidos insaturados. Os gases são utilizados para fornecer energia térmica ao próprio reator e também na produção de outros compostos. A mistura de hidrocarbonetos líquidos é utilizada para produção energética, de combustíveis, ou de matéria-prima para a indústria petroquímica. Em alguns casos, quando formado um resíduo carbonoso, o mesmo é utilizado como matéria-prima (SAIOTE, 2012; VIEIRA *et al.*, 2011; WILLIAMS, 2010). Entretanto, há ressalva de que são limitados os exemplares de polímeros que podem ser convertidos dos hidrocarbonetos líquidos insaturados resultantes da pirólise.

Segundo Almeida e Marques (2015) existem diversos sistemas de processos de pirólise com diferentes tecnologias em função do tipo de produtos que se deseja obter no final. Alguns desses sistemas são utilizados para a recuperação de gases, em que o calor do processo é utilizado para produzir vapor através de trocadores de

calor ou aproveitar os gases da combustão para movimentar turbinas e máquinas térmicas para produzir potência. As composições de cada fase gerada pela pirólise desses resíduos de plásticos apresentam características únicas:

- Gases: constituídos principalmente por monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos leves;
- Líquidos: compostos por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos;
- Sólidos: formados por materiais inertes, com resquícios de uma mistura de hidrocarbonetos.

**Figura 2 - Diagrama do fluxo simplificado da pirólise e seus produtos**



Fonte: Adaptado de Saiote (2012)

Quando a pirólise é aplicada no refino do petróleo, por exemplo, é utilizada para reduzir o intervalo de destilação dos resíduos procedentes de petróleos pesados, com finalidade de que a carga seja convertida em elementos com faixas de ebulição menores que as originais (SIDDIQUI, 2010). O óleo gerado nesse processo pode ser utilizado como um combustível precursor ou mesmo como um produto químico que servirá de matéria-prima. Lembrando, que essas opções de destinos estão

relacionadas às características físico-químicas da substância, como citado por Kabir e Hameed (2017).

Entretanto, requisitos operacionais são exigidos para que os produtos gerados pela pirólise apresentem propriedades específicas. Apresentam-se diversas modalidades de pirólise relacionadas as condições do processo de modo a maximizar ou minimizar determinada fração. De uma forma geral, os parâmetros que intervêm de forma significativa no rendimento e distribuição química dos produtos são representados pelo material a ser pirolisado, tipo de reator, pressão de operação, uso de catalisador, tempo de residência, temperatura do processo, taxa de aquecimento e velocidade do gás de fluxo na câmara. (MIRANDA, 2011).

De acordo com Paradela (2007), a composição química do material é relacionada diretamente com os produtos primários da pirólise, devida à estrutura e composição dos reagentes, o que interfere no mecanismo de degradação térmica do mesmo. O reator usado na técnica define a eficiência da transferência de calor entre a câmara e o material a ser pirolisado e a permanência dos gases injetados. As pressões baixas dificultam a condensação de fragmentos formando mais resíduos com alto teor de carbono e o uso ou não de catalisador, modifica o mecanismo e a cinética de degradação térmica.

A temperatura e a taxa de aquecimento determinam a quebra de ligações para a geração de moléculas menores e o tempo de residência favorece a conversão secundária dos produtos primários (PARADELA, 2007). Esses últimos três fatores são de extrema importância e são utilizados como critérios de classificação da pirólise, vide Tabela 1, gerando frações diferentes de produtos.

**Tabela 1 - Classificação dos processos de pirólise**

Tecnologia	Tempo de Residência [s]	Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	Fração Resultante [%]		
				Sólido	Líquido	Gasoso
Lenta	>3600	<4,8	300-500	Não quantificadas		
Convencional	450-555	6-60	Até 667	30	35	35
Rápida	0,5-10	600-12000	577-977	50	20	30
<i>Flash</i>	<0,5	>60000	777-1027	75	12	13

Fonte: Adaptado de Vidal (2017)

A pirólise lenta tem sido aplicada há milhares de anos principalmente para a produção de carvão vegetal (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Nessa categoria, segundo Onay e Kockar (2003), as taxas baixas de aquecimento e elevado tempo de residência favorecem a produção de resíduos sólidos carbonosos, os quais são produtos complexos que possuem uma baixa seletividade para produtos específicos.

A pirólise *flash* é o processo no qual o tempo de reação é de apenas alguns segundos ou até menos. A taxa de aquecimento é muito alta. Isso requer uma configuração especial do reator em que os tempos de residência são de apenas alguns segundos. Dois dos projetos apropriados são o reator de fluxo arrastado e o reator de leito fluidizado (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

Mas dentre as modalidades, a pirólise convencional e a rápida são as mais comumente utilizadas. No primeiro caso, o processo é operado a taxas de aquecimento baixas produzindo maior quantidade de líquidos e gás, enquanto no segundo, utiliza-se taxas de aquecimento altas para favorecer a produção de sólidos. Essa fração de gases e líquidos produzidos é maior a medida que a temperatura aumenta, enquanto a outras frações é reduzida (ALVARENGA, 2013; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Muitas tecnologias utilizam o processo de pirólise rápida para produzir combustíveis líquidos destinados a substituir óleos de origem fóssil usados no aquecimento e na geração de energia elétrica (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018; WANG *et al.*, 2011).

A reação da pirólise convencional, de acordo com Basu (2010) e Bhaskar *et al.* (2003), é favorecida para materiais que apresentam quantidade significativa de hidrocarbonetos, como os polímeros, em razão às elevadas taxas de conversão em produtos com propriedades atrativas para refinarias. Atualmente, segundo Sharuddin *et al.* (2017), a pirólise de resíduos plásticos ganhou grande atenção dos pesquisadores para convertê-los em uma fonte energética para reduzir o esgotamento de combustível fóssil.

Entre as modalidades de pirólises, o processo viável para a pirólise dos polímeros deste estudo foi a pirólise convencional, com taxas de aquecimento entre 10 e 40 °C.min<sup>-1</sup>. Trata-se essa conversão térmica como uma quebra de cadeia polimérica realizada a uma faixa de temperatura de 300 a 600°C em uma atmosfera sem elemento oxidante (DAS; TIWARI, 2018; SOGANCIOGLU; YEL; AHMETLI, 2017). De acordo com Alvarenga *et al.* (2016), essa técnica pode ser considerada uma boa alternativa para separar algum material inerte do polietileno e ainda gerar

produtos com alto poder calorífico. Este processo produz hidrocarbonetos reutilizáveis, o que contribuiu para a diminuição do uso das fontes do petróleo. (MOURA; MORAIS; MAGALHAES, 2009). No próximo item será abordado a degradação térmica presente na pirólise de polímeros.

### 2.2.1 Degradação Térmica dos Polímeros

O polímero é uma macromolécula formada por um grande número de unidades de repetições denominadas meros, os quais são interligados por ligação covalente. Sua matéria-prima é o monômero, unidade molecular de repetição. A mobilidade da cadeia polimérica determina as características físicas do produto, devida à agitação dos átomos nas moléculas, a qual é diretamente proporcional à temperatura exposta (CANEVAROLO JR, 2002).

A degradação térmica dos polímeros auxilia na compreensão da estabilidade e composição desse material, além de servir para o desenvolvimento de novas tecnologias, aproveitando com eficiência suas propriedades. A decomposição da união entre as moléculas poliméricas ocorre se a energia térmica fornecida é igual ou maior à energia de ligação presente (PAOLI, 2008). Porém alguns fatores, como presença de diferentes monômeros ou contaminantes, grau de cristalinidade e difusividade de gases modificam a quantidade dessa energia necessária para o rompimento das ligações covalentes.

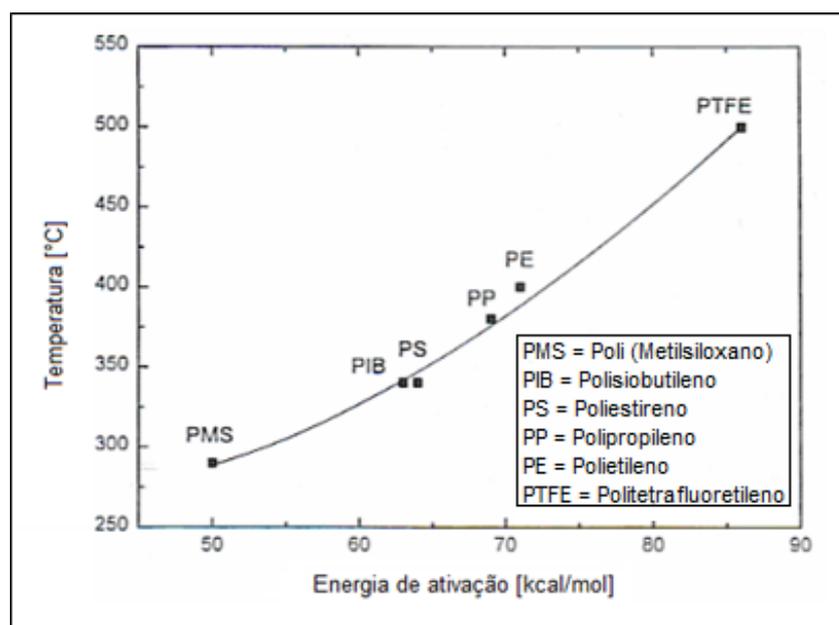
A quebra das moléculas dos polímeros ocorre pelo conjunto de reações que desfaz as ligações primárias da cadeia principal, alterando a estrutura química por meio de redução de massa molecular, dando origem a novas cadeias. Essas reações podem ser intra ou intermoleculares e ocorrem por diferentes tipos de processos, os quais modificam as propriedades físico-químicas dos polímeros (CANEVAROLO JR, 2002; PAOLI, 2008).

Nesse conjunto de reações, cita-se as reações de eliminação, rearranjo, oxidação, redução, substituição ou adição. As reações de eliminação promovem a remoção dos fragmentos da molécula, envolvem mecanismos de radicais livres e seguem etapas de iniciação, propagação e terminação. As reações de rearranjo ocorrem devido à migração de unidades entre átomos da mesma molécula. As reações de oxidação correspondem às possíveis reações que acontecem posterior

às reações iniciais da pirólise. E as demais reações, de subtração ou adição, ocorrem no início e durante o processo de pirólise (MOLDOVEANU, 2005).

De acordo com Spinacé e Paoli (2005), a pirólise polimérica não é um processo simples, pois os polímeros possuem baixa condutividade térmica e a degradação das macromoléculas requer alta quantidade de energia. O calor adicionado precisa ser o suficiente para vencer a energia de dissociação da ligação carbono-carbono na cadeia e assim quebrá-la, sendo o principal fator que determina a estabilidade do polímero. Nota-se uma relação direta da energia de ativação, limite de energia que precisa ser superada para que ocorram as reações químicas, e a temperatura de decomposição dos polímeros. Quanto maior a energia necessária, maior a temperatura, como pode ser observado na Figura 3.

**Figura 3 - Relação entre a temperatura de decomposição e energia de dissociação das ligações de alguns polímeros**



Fonte: Adaptado de Paradela (2007)

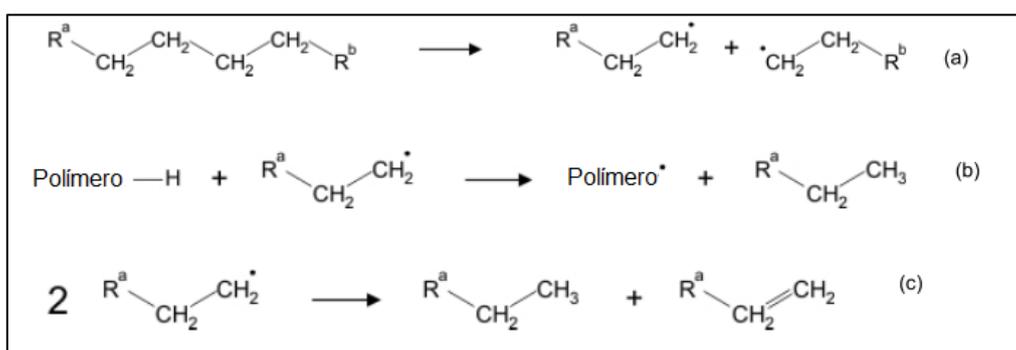
De acordo com Kahlow (2007) e Silva (2009), observa-se que alguns polímeros apresentam facilidade em serem deteriorados termicamente em suas unidades originais, resultados da sua despolimerização. Enquanto outros exemplares apresentam maior dificuldade para essa transformação, uma vez que as ligações carbono-carbono da cadeia polimérica se rompem aleatoriamente.

O polietileno pode ser obtido através de polimerização de eteno e dependendo das condições de síntese pode ser de alta ou baixa densidade; sua degradação térmica ocorre de forma distinta para cada categoria. O polietileno de alta densidade (HDPE) possui cadeia altamente linear e possui maior proporção de regiões cristalinas, enquanto que o polietileno de baixa densidade (LDPE) apresenta alto grau de ramificação de cadeia curta e não se encaixa em uma estrutura cristalina. Pelo fato de existir essa diferença estrutural, a degradação térmica do HDPE acontece a temperaturas mais altas, comparada ao LDPE, devido o mesmo possuir um porcentagem menor de carbonos terciários (COSTA, 2006; SOGANCIOGLU; YEL; AHMETLI, 2017).

Gonçalves (2007) menciona que a degradação térmica do polietileno acontece a temperaturas maiores que 290 °C pela quebra das ligações fracas e terciárias de carbono. Antes de alcançar a temperatura de 370 °C, a quebra de suas ligações resulta em pouca perda de peso. Acima dessa temperatura, os principais produtos desse processo são produtos de óleos e ceras compostos por alquenos, alquinos e alcadienos, com pouca cinza.

O mecanismo de decomposição térmica do polietileno, segundo Kahlow (2007), se inicia com uma cisão aleatória; em seguida a reação de propagação gera um novo radical polimérico de molécula menor e finaliza com a reação de terminação em uma molécula estável de alcano ou  $\alpha$ -olefina. A eliminação do monômero etileno não é favorecida energeticamente, logo o processo ocorre de forma mais difícil. O mecanismo de decomposição do polietileno é representado na Figura 4, observando as reações descritas anteriormente.

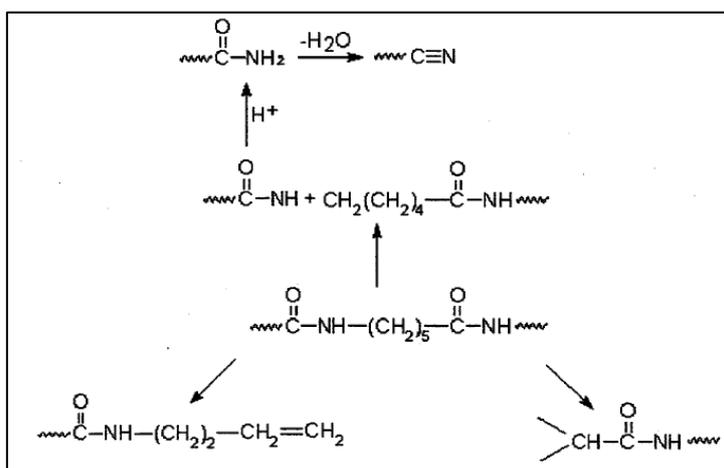
**Figura 4 - Mecanismo de degradação do polietileno: (a) Início do mecanismo de degradação térmica, (b) reação de propagação com geração de uma molécula menor e (c) reação de terminação que produz alcano e  $\alpha$ -olefina**



Fonte: Adaptado de Moldoveanu (2005)

Outro polímero que também não sofre a despolimerização é a poliamida 6,6 (PA 6,6) em que sua degradação térmica não induz a produção do seu monômero de partida. Neste caso, a deterioração é mais complexa e envolve processos como a hidrólise, descarbonização, desidratação, em que se libera H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Na Figura 5, pode-se notar como o processo de degradação desse elemento é complexo e apresenta múltiplas etapas. Os principais produtos resultantes da quebra da cadeia da PA 6,6 são a ciclopentanona com certa quantidade de nitrilas, aminas, diaminas, oligômeros cíclicos e olefinas em geral (HERRERA; MATUSCHEK; KETTRUP, 2001).

**Figura 5 - Mecanismo de degradação da poliamida 6,6**



Fonte: Souza (2001)

Na pirólise dos polímeros é possível modificar a velocidade da quebra dessas cadeias por meio de outros elementos. Os catalisadores de reações podem desempenhar um papel crítico no processamento termoquímico por promover reações direcionadas, reduzindo a temperatura da reação e melhorando a eficiência do sistema de processo (RATNASARI; NAHIL; WILLIAMS, 2017).

A catálise cinética do processo pode ocorrer por uma ampla variedade de elementos heterogêneos, como íons metálicos e ácidos sólidos convencionais, tais como sílica-alumina, alumina e zeólitos. Um exemplo de origem metálica é visto nos catalisadores a base de titânio em um meio de polipropileno, em que com poucas concentrações de titânio, aumenta-se significativamente a taxa de absorção de oxigênio. Essa absorção acelerada ocasiona aumento na taxa da degradação polimérica (ALMEIDA; MARQUES, 2015).

O metal também pode influenciar no processo de cristalização de um composto de polietileno e alumínio, pois o metal pode se comportar como um elemento de nucleação, proporcionando uma nucleação heterogênea (LOPES; FELISBERTI, 2006).

Como mencionado nos itens anteriores, o material objeto de estudo desta pesquisa apresenta metal unido a um polímero; logo, a degradação térmica pode ser alterada, modificando as propriedades e frações dos produtos. Deste modo, a cinética desse processo é analisada a seguir.

### 2.2.2 Cinética da Conversão Térmica

A cinética da conversão térmica dos polímeros tem grande importância na obtenção de informações sobre o mecanismo das reações químicas, de modo a prever o comportamento das reações. A medida da velocidade com que as reações ocorrem indica as possíveis transformações químicas e físicas do sistema em função do tempo (ALVARENGA *et al.*, 2012).

Na pirólise dos materiais poliméricos ocorrem diferentes reações simultâneas, o que torna o processo complexo e dificulta a caracterização da cinética da degradação térmica. Gronli, Várhegyi e Di Blasi (2002) afirmam que em algumas aplicações de engenharia, como o deste estudo, pode se considerar simplificações para estudar a decomposição térmica, se limitando somente ao conjunto de reações primárias.

Para White, Catallo e Legendre (2011) as reações químicas heterogêneas que ocorrem na decomposição térmica envolvem superposição de processos. A interface de uma reação para a outra reação pode ser obstáculo dependendo das condições experimentais, representando um limitante entre o produto e o reagente. Assim, recomenda-se ter um conhecimento prévio sobre a decomposição térmica dos materiais, o que motivou os parâmetros cinéticos tornarem-se não apenas condições de suposição, mas sim situações bem próximas da realidade.

Um modelo cinético descreve as reações de pirólise de modo a considerar, que para cada quebra de ligação química, uma certa quantidade de energia é necessária. As modelagens mais utilizadas são: reação de uma etapa, reação consecutiva (CR), reações paralelas independentes (IPR) e reações

isoconversionais. A reação de uma etapa considera uma única reação global, sendo extremamente simplificada e inadequada para descrever os últimos estágios do processo de pirólise, além de não ser possível de se prever o rendimento dos produtos. Na CR, cada pico numa curva de termogravimetria diferencial corresponde a uma decomposição individual e sequencial dos componentes do material, uma vez que não ocorrem interações entre eles (ALVARENGA *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2012; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011; XAVIER, 2016).

Já na IPR, a taxa total de reação combina linearmente as taxas de reações parciais, levando em consideração a fração mássica de cada um dos componentes do material, o que garante uma eventual decomposição simultânea dos mesmos. No modelo de reações isoconversionais, é possível estimar a energia de ativação medindo-se por meio da mudança de temperatura que ocorre devido à mudança da taxa de aquecimento, quando se comparam duas ou mais curvas em um mesmo ponto de conversão. Nesse caso, a energia de ativação global é obtida sem a necessidade de se conhecer a rota de decomposição ou a ordem das reações (ALVARENGA *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2012; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011; XAVIER, 2016).

Nas pesquisas de Alvarenga (2013) e Alvarenga *et al.* (2016) foram realizadas modelagem cinéticas da degradação térmica de diferentes materiais, incluindo o polímero puro, por meio das reações isoconversionais e IPR. Com base na análise estatística e nos coeficientes de correlação altamente significativos, segundo estes autores e Vidal (2017), a modelagem cinética por meio das reações isoconversionais se adequam para estimar os parâmetros cinéticos da conversão térmica dos polímeros. Isso se deve a que os resultados desses modelos apresentam bons ajustes aos dados experimentais. O modelo cinético de reações isoconversionais é introduzido no próximo item.

### 2.2.3 Modelo Cinético de Reações Isoconversionais

De acordo com Alvarenga (2013), considera-se que a conversão térmica no estado sólido admite somente uma forma de reação, como demonstrado na Equação (1):



em que,  $A_{(s)}$  representa o reagente sólido antes da exposição ao calor e  $B_{(s)}$  e  $C_{(g)}$ , os produtos resultados da transformação térmica no estado sólido e gasoso, incluindo a fração de condensáveis, respectivamente.

Todo o equacionamento descrito a seguir foi baseado em pesquisas já realizadas sobre a cinética do craqueamento de polímeros, com as devidas adaptações. Entre os autores desses estudos, cita-se White; Catallo; Legendre (2011), Miranda (2011), Xavier (2016), Alvarenga *et al.* (2016), Vidal (2017), Siddiqui *et al.* (2018) e Majoni; Chaparadza (2018).

O modelo isoconversional caracteriza a cinética da reação baseando-se no princípio de que a velocidade da reação de conversão é exclusivamente função da temperatura. Deste modo, a taxa de decomposição térmica  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  pode ser descrita em função de dois parâmetros, vide Equação (2), um dependente da temperatura  $K(T)$  e o outro da conversão  $f(\alpha)$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (2)$$

sendo  $\alpha$  a taxa de decomposição,  $f(\alpha)$  o modelo de reação particular e  $K(T)$  é uma constante cinética dependente da temperatura, seguindo a expressão de Arrhenius, traduzida na Equação (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

com  $K_0$  sendo o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. O grau de conversão da reação ( $\alpha$ ) pode ser determinado a partir de trechos de TG, como perda de massa fracionada, de acordo com a Equação (4):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

na qual,  $m$  é a massa a cada tempo monitorado,  $m_0$  e  $m_f$  representam a massa inicial e final da amostra, respectivamente.

Em condições dinâmicas, a conversão térmica ocorre com um aumento linear da temperatura ( $T = T_0 + \beta t$ ), com uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ) dada pela Equação (5) em que a temperatura varia em função do tempo:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Assim, rearranjando a Equação (3) e com o uso da Equação (5), obtém-se a expressão representada pela Equação (6):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

A função  $f(\alpha)$  depende da quantidade de sólido e da temperatura, isoladamente. Integrando a Equação (6), a partir das condições: temperatura inicial ( $T_0$ ) correspondente à conversão nula até a temperatura de inflexão ( $T$ ), coincidente à conversão ( $\alpha$ ), tem-se a função da taxa de conversão, expressa pela Equação (7):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Há possibilidade de simplificar a forma da função ( $f_\alpha$ ) admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem ( $n = 1$ ). Por conseguinte representa-se  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , em que  $(1 - \alpha)$  corresponde à fração remanescente de material volátil na amostra.

Existe uma divergência quanto ao método de aproximação da integração da Equação (7) com equações elaboradas por diferentes autores, dos quais podem se citar Kissinger (1956), Ozawa (1965), Akahira e Sunose (1971) e Starink (1996). Essas aproximações podem ser observadas na Tabela 2, pelas Equações (8), (9), (10) e (11), respectivamente.

Os métodos Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas, mas diferem quanto ao resultado da

integração da Equação (7). Já o método proposto por Kissinger utiliza a técnica de integração por partes, baseando no deslocamento do pico de temperatura máxima conforme o aumento na taxa de aquecimento. Assim, o valor da energia de ativação é encontrado por uma regressão linear simples.

**Tabela 2 - Equações de simplificação dos modelos cinéticos de reações isoconversionais**

Método	Equação	
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518 \left( \frac{E_a}{RT} \right) + \left[ \ln \left( \frac{E_a}{RT} \right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 \right]$	(8)
Kissinger-Akahira-Sunose	$\ln \left( \beta / T^2 \right) = \ln \left[ \frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \left( \frac{E_a}{RT} \right)$	(9)
Starink	$\ln \left( \beta / T^{1,8} \right) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a) \left( \frac{E_a}{RT} \right) + C_2$	(10)
Kissinger	$\ln \left( \frac{\beta}{T_{máx}^2} \right) = - \left( \frac{E_a}{RT} \right) + \left[ \ln \left( \frac{k_0 R}{T} \right) - \ln g(\alpha) \right]$	(11)

Fonte: Vidal (2017)

Geralmente, a análise cinética da degradação térmica pode ser realizada utilizando técnicas termoanalíticas em diferentes condições para se obter os parâmetros utilizados na modelagem matemática. Essas técnicas são descritas no próximo item.

#### 2.2.4 Técnicas Termoanalíticas

A análise térmica é conceituada como um conjunto de técnicas em que uma propriedade física de um elemento, e seus produtos de reação, pode ser medida em função da temperatura enquanto ele é exposto a uma programação de temperatura sob atmosfera controlada (CANEVAROLO JR, 2007).

Na ciência dos polímeros, a estabilidade térmica pode ser estudada por meio das técnicas de termogravimetria acoplada à calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) de modo a verificar a pureza dos materiais sintéticos, examinar a degradação térmica e as transições de fase. A combinação de análise dos sinais DSC e TG fornece uma descrição mais completa dos efeitos do calor (ALVARENGA, 2013; MAJEWSKY *et al.*, 2016). O analisador termogravimétrico é utilizado para caracterizar a degradação térmica dos materiais, enquanto o calorimétrico exploratório diferencial

é usado para registrar o fluxo de calor durante as transformações (ANSAH; WANG; SHAHBAZI, 2016).

A técnica de TG determina a variação da massa da amostra em função da temperatura e do tempo enquanto submetida a uma programação de temperatura. Por meio dela é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química constante e definida, a temperatura que começam a se decompor e as reações de degradação. Entretanto, somente por meio da TG é difícil compreender o mecanismo de degradação térmica de um material polimérico. Por isso, utiliza-se como apoio a termogravimetria derivada (DTG) (CANEVAROLO JR, 2007; MENCZEL; PRIME, 2008).

A DTG apresenta as mesmas informações sobre a perda de massa que a TG de forma mais nítida, em que esse método permite observar, mais facilmente, as temperaturas em que ocorre as transformações no sistema. Pode-se obter a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima e a proporcionalidade entre a área da curva e a variação da massa. Além disso, a altura do pico a qualquer temperatura fornece a razão de variação da massa na temperatura especificada. Os valores encontrados podem ser empregados para obter as informações cinéticas, seguindo a expressão de Arrhenius, comentada anteriormente (CANEVAROLO JR, 2007; MENCZEL; PRIME, 2008).

A TG é comumente executada em três diferentes modos de aquecimento. Na TG isotérmica, a massa da amostra no procedimento é registrada em função do tempo às temperaturas constantes. Na TG *quasi*-isotérmica, a amostra é aquecida em uma razão linear durante o tempo em que não houver variação de massa; a partir do momento em que essa condição muda, a temperatura é mantida enquanto a massa voltar a se estabilizar. Na TG dinâmica, a amostra é submetida a um programa de variação de temperatura pré-determinado, de preferência, à razão de aquecimento linear (ALVARENGA, 2013; CANEVAROLO JR, 2007). Dentre elas, esta última é frequentemente utilizada na caracterização do perfil cinético da degradação térmica dos polímeros em razão de sua análise fornecer informações confiáveis sobre a estabilidade térmica desses materiais, quando expostos a uma varredura de temperaturas (VIDAL, 2017).

Já o DSC é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre um material e uma referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são expostos

a uma programação de temperatura. Esses dados são obtidos por termopares acoplados aos suportes metálicos das cápsulas em que se apresentam o objeto de estudo e o material de referência. Esse método pode ser dividido em dois grupos, de fluxo de calor e de compensação de potência, cada um com seu método de apresentação das informações pretendidas (CANEVAROLO JR, 2007).

No DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são posicionadas em cápsulas idênticas sobre um disco termoelétrico e aquecidas pela mesma fonte de calor, e a variação de temperatura entre eles é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. E no DSC de compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas em condições isotérmicas em fornos separados idênticos. Nesse caso é medido a energia envolvida nos eventos térmicos, a alteração de temperatura modifica a potência de um dos fornos afim de igualar a temperatura de ambos. Essa diferença de calor é apresentada em função da temperatura e do tempo e a área gerada pela curva resultante é uma medida direta do calor de transformação em pressão constante (BILLMEYER, 1984; CANEVAROLO JR, 2007; MENCZEL; PRIME, 2008).

Como a diferença de temperatura entre a referência e a amostra no DSC é diretamente proporcional ao calor específico do polímero, a curva resultante assemelha-se a curva de calor específico, mas invertida pois, por convenção, a transmissão do calor é registrada como um pico ascendente e a absorção de calor como um pico descendente (BILLMEYER, 1984).

Como resultado dessas análises, permite-se obter importantes propriedades das substâncias, entre elas a energia de ativação ( $E_a$ ), já mencionada, e o fator pré-exponencial ( $k_0$ ), que fornece uma medida de frequência de colisões moleculares em qualquer nível de energia (ALVARENGA, 2013).

No próximo item, será apresentado o estado da arte da pirólise de polímeros utilizando as técnicas termoanalíticas, por servir de auxílio na comparação dos resultados encontrados no estudo experimental.

### 2.3 ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE DE POLÍMEROS

Neste item é apresentado um mapeamento de reconhecimento das pesquisas realizadas semelhantes às do presente trabalho. Desta forma, com a comparação de resultados será possível verificar coerência nos valores experimentais obtidos.

Na pesquisa de Sorum, Gronli e Hustad (2001), os autores utilizaram um modelo único de reação para estudo cinético de diferentes polímeros. Eles determinaram a energia de ativação da degradação térmica do PS de 311,5 kJ.mol<sup>-1</sup> e do HDPE 445,1 kJ.mol<sup>-1</sup>. A diferença na energia de ativação foi devida à diferença no número e no tipo de ligações, como a energia de dissociação de carbono-carbono que é de 347 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Nas análises termogravimétricas realizadas pelos autores Valle e Guimarães (2004), foi identificado que a degradação térmica do LDPE ocorreu na faixa de temperatura com valores de 460 a 492 °C, com a conversão máxima presente entre 480 e 482 °C.

Na avaliação termoanalítica do LDPE, presente na pesquisa de Sinfrônio *et al.* (2005), foram realizados testes termogravimétricos por meio do programa térmico de 30 a 900 °C. No experimento foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup>) e uma atmosfera dinâmica composta por nitrogênio (N<sub>2</sub>). Como resultado, notou-se que a decomposição térmica aconteceu entre as temperaturas de 327 e 519 °C, sendo o pico maior de máxima conversão presente entre 463 e 492 °C.

Na caracterização térmica do LDPE realizada por Desiderá (2007), as análises termogravimétricas foram executadas na faixa de temperatura de 30 a 980 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Assim, foi observado que as temperaturas correspondentes à perda de 1 e 50% foram de 256 e 375 °C, respectivamente.

Nas análises termogravimétricas também realizadas por Saha, Reddy e Ghoshal (2008) em amostras de LDPE na faixa de temperatura de 30 e 602 °C, utilizou-se diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C.min<sup>-1</sup>). A temperatura da máxima perda foi detectada, para cada taxa de aquecimento em 461, 475, 481, 463 e 493 °C, respectivamente.

Na pesquisa de Alvarenga (2016) se utilizou a pirólise para estudar as reações de pirólise dos resíduos cartonados e de seus componentes isoladamente, com o objetivo de estimar os parâmetros cinéticos destas reações. Por meio das

análises termogravimétricas foi identificado que a degradação do PE isolado ocorre no intervalo entre 397 e 517 °C, sua energia de ativação de 167,21 kJ.mol<sup>-1</sup> e que a aplicação de modelos isoconversionais se adequam ao processo.

No estudo de Vidal (2017) foram utilizados diferentes modelos cinéticos de reações isoconversionais para encontrar a energia de ativação global da reação de pirólise do polietileno na presença de alumínio. Empregando os métodos de reações isoconversionais: K-A-S, Starink e Ozawa, a estimativa da energia de ativação da pirólise do compósito foi de 161,47, 162,63 e 173,08 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto com o método de Kissinger resultou em valor superior de 205,87 kJ.mol<sup>-1</sup>. Os valores encontrados pelo autor foram semelhantes aos encontrados na literatura para o polietileno isolado. Ao observar os produtos obtidos, eles foram compostos essencialmente de hidrocarbonetos, possibilitando sua reutilização como matéria-prima industrial.

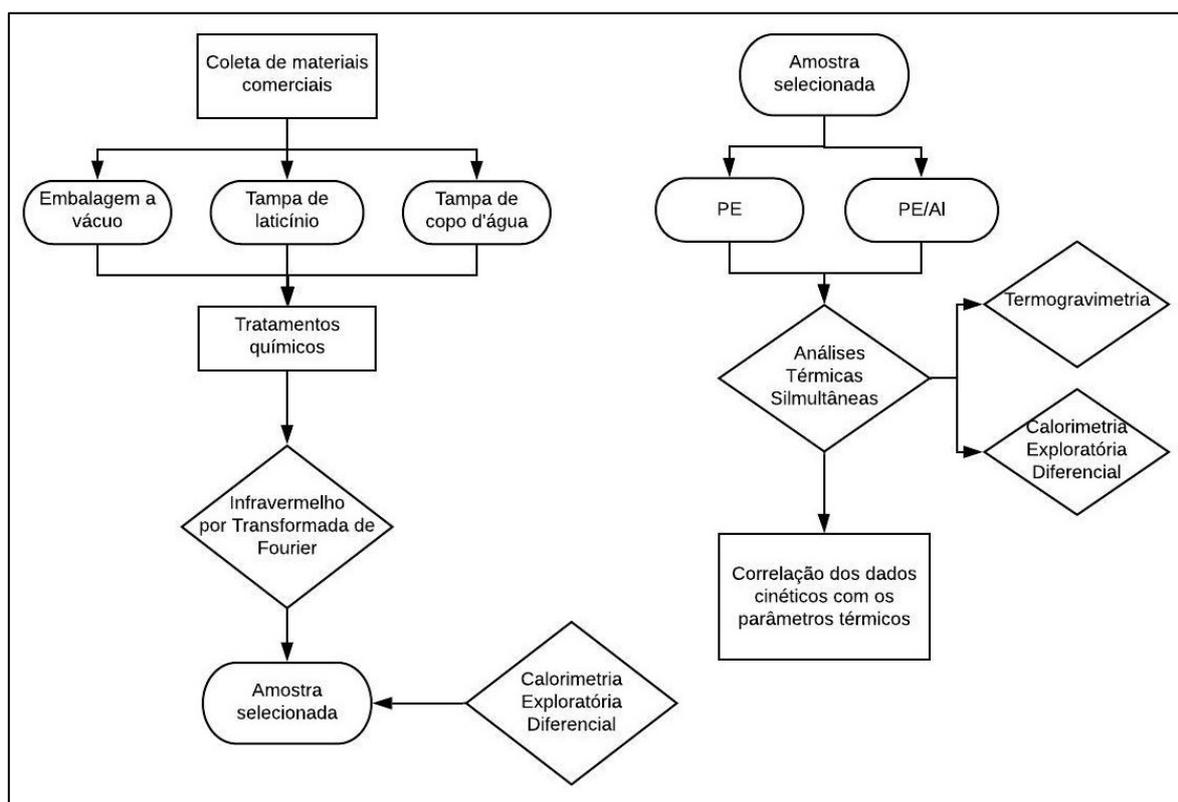
Diante do que foi apresentado neste referencial teórico, observa-se que estudos sobre a pirólise de polímeros em condições variadas são bem difundidas no meio acadêmico. Entretanto, pesquisas sobre a pirólise de compósito de polímero em conjunto com outro elemento ainda são restritas. Logo, o presente trabalho se destaca por aplicar a pirólise em um material tecnológico, composição de polietileno/alumínio, para se obter os parâmetros de processo da degradação térmica desses materiais para fins energéticos alternativos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa exploratória e aplicada, com abordagem quantitativa. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Termotransformação de Materiais (CETEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Ponta Grossa, e no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A pesquisa teve início com a seleção de um material para o estudo em descartes urbanos. Após a seleção da amostra de polietileno/alumínio (PE/Al), partiu-se para as atividades propostas de caracterizações e estudos cinéticos da pirólise. Entre os estudos, avaliou-se a influência catalítica do alumínio metálico sobre a energia de ativação da pirólise do PE. A Figura 6 resume as etapas executadas.

**Figura 6 - Organograma da metodologia desta pesquisa**



Fonte: Autoria Própria

### 3.1 COLETA DE DESCARTES E SELEÇÃO DA AMOSTRA

Nesta etapa inicial foram coletadas três variedades de resíduo pós consumo, indicados na Tabela 3. Estes materiais representam classes de resíduos de polímero/alumínio frequentemente descartados no meio urbano, e que para efeito deste presente trabalho mostram potencial energético e econômico.

A escolha das amostras foi baseada principalmente na composição química desses componentes. Foi dada opção pelos resíduos compostos por camadas de alumínio metálico em filme polimérico, livres de cargas minerais e a presença de fases contaminantes. Para tal, os resíduos coletados foram analisados por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

**Tabela 3 - Identificação das amostras de resíduos pós consumo**

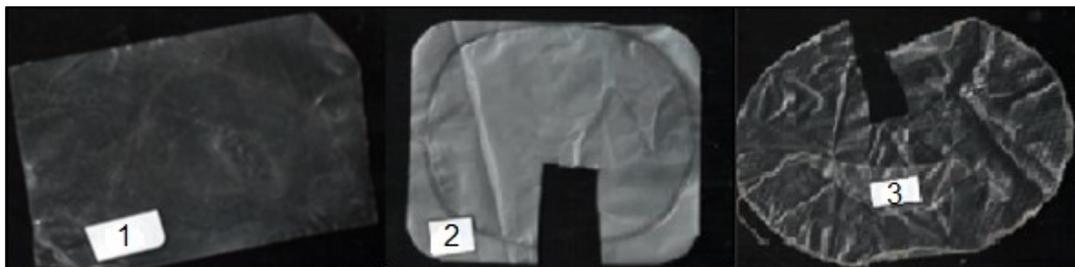
Amostra	Descrição	Origem
1	Pacote	Embalagem a vácuo
2	Tampa	Embalagem de laticínio
3	Tampa	Embalagem de copo d' água

**Fonte: Autoria Própria**

Os resíduos coletados foram higienizados a fim de retirar qualquer vestígio de contaminantes, lavados com água e detergente e finalizados com álcool. Para retirar a camada do alumínio metálico de todas as amostras, se utilizou uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) com concentração de 97% e água destilada em uma proporção de 20 g/mL, frequentemente agitada. A reação de remoção se iniciou pelas bordas da amostra de resíduo, e quando observado o início da separação das camadas, faz-se a separação manual e prosseguimento da limpeza. Após enxague e secagem, foram seccionadas para uso na caracterização por FTIR. A Figura 7 ilustra os exemplares dos resíduos coletados após esse tratamento químico.

Para efeito dos objetivos da pesquisa em pirólise, optou-se pela amostra com polietileno. Esta escolha se fez por ser um hidrocarboneto de cadeia simples, facilitando a análise e por ser o plástico sintético mais utilizado no mundo (UNGVARSKY, 2019).

**Figura 7 - Identificação dos resíduos urbanos após tratamento químico. (1) a amostra de embalagem a vácuo, (2) a embalagem a laticínio e (3) a tampa de copo d'água**



**Fonte: Autoria Própria**

Após a identificação do descarte para a realização da pesquisa, o material escolhido passou por um tratamento diferenciado de preparação. Inicialmente se retirou qualquer tipo de contaminante presente no compósito a fim de isolar a camada polimérica. Em seguida, foram realizados dois procedimentos químicos, pois além da existência da camada de alumínio metálico, em estudos anteriores realizados no CETEM identificaram a presença de uma camada fina de poliamida entre o polietileno/alumínio. Deste modo, os procedimentos foram:

- Foram removidas marcas de tinta da embalagem com Acetona P.A. ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) com concentração de 99,5%, em que a amostra foi submetida por meia hora e, em seguida, retirada a tinta com o auxílio de um algodão e limpa com água destilada.
- Com o objetivo de eliminar resíduos de poliamida justaposta à camada de polietileno, colocou-se a amostra já sem a camada de alumínio em uma solução de Ácido Fórmico P.A. ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) com concentração de 85% por 8 horas. Em seguida, lavou-se com álcool para eliminar vestígio de ácido na superfície.

O mesmo procedimento foi realizado nas preparações para os estudos de pirólise pelas Análises Térmicas Simultâneas (STA).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS DAS AMOSTRAS

A identificação dos componentes das amostras de descarte e da amostra definida para o estudo foi principalmente pela técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Todos os ensaios de pirólise foram realizados num equipamento com Termogravimetria acoplada a Calorimetria Diferencial Exploratória (TG-DSC). Ensaios de fusão das amostras foram replicados em equipamento com

maior sensibilidade na faixa térmica abaixo de 250 °C por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

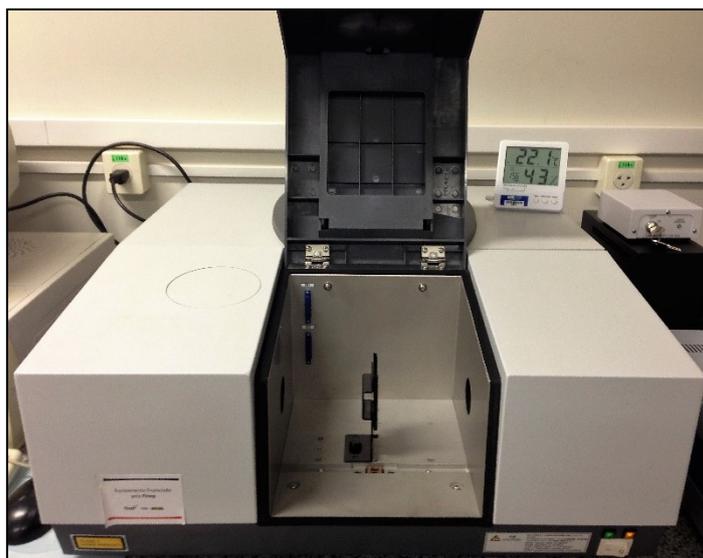
### 3.2.1 Composição das amostras poliméricas por FTIR

Inicialmente foi necessário selecionar o material de descarte para o presente estudo. Desta maneira, após a coleta e preparação determinou-se a composição das amostras de resíduo urbano por meio da espectrometria do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os experimentos seguiram a norma ASTM E168 (2016b) e foi executado em um Espectrômetro IR Prestige-21, da marca *Shimadzu*, vide Figura 8, localizado no C-labmu da UEPG. Foram registrados espectros na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e seguindo a recomendação da quantidade mínima de varreduras de 32 espectros.

Os resultados dessas análises foram comparados com espectros padrões de materiais poliméricos encontrados em literatura. A composição dos resíduos coletados foi identificada a partir da análise espectral e da comparação de bandas.

A amostra escolhida, e que passou por tratamentos específicos, foi novamente analisada quanto à presença de poliamida residual.

**Figura 8 - Espectrômetro IR Prestige-21 da marca *Shimadzu***



**Fonte: Autoria Própria**

### 3.2.2 Determinação da Temperatura de Fusão por DSC

A amostra escolhida para pirólise e que passou pelos processos de limpeza, além dos ensaios de FTIR, foi avaliada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) quanto a fusão das fases poliméricas existentes. O ensaio foi realizado no equipamento modelo DSC-60, da marca *Shimadzu*, visto na Figura 9, presente no C-labmu da UEPG.

**Figura 9 - Analisador DSC-60 da marca *Shimadzu***



**Fonte: Autoria Própria**

O comportamento térmico do polímero isolado foi obtido aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 250 °C e resfriando desta temperatura até atingir 30 °C, utilizando para ambos a taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Esse procedimento foi executado em 3 ciclos para evitar o primeiro pico na análise devido a memória térmica do material.

Foi utilizada uma massa aproximada de 8 mg ( $\pm 0,1$  mg), devidamente verificada com o auxílio da balança de alta precisão modelo AUW220D da marca *Shimadzu*, em um cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio.

### 3.2.3 Estudo da Pirólise por Análises Térmicas Simultâneas (STA)

A partir da determinação do objeto de estudo por meio da técnica de FTIR e pelo DSC para baixas temperaturas, foram iniciados os ciclos térmicos de pirólise. A análise térmica foi sucedida em dois momentos. Inicialmente sem a presença do alumínio metálico e posteriormente polímero/alumínio. As STA foram realizadas em triplicata para determinação do desvio padrão.

O perfil cinético foi determinado com o filme polimérico isolado exposto a uma programação de diferentes taxas de degradação térmica, em que a temperatura final foi de 750 °C. As taxas de aquecimento foram de: 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de argônio a uma vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>. Os valores das condições experimentais foram baseados em experimentos de TG-DSC publicados; como preparação de amostras, variedade de cadinhos e número de repetições do ensaio (SAHA, REDDY, GHOSHAL, 2008; ALVARENGA, 2013; ALVARENGA *et al.*, 2016; VIDAL, 2017).

Os ensaios foram realizados em um analisador termogravimétrico acoplado à calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) por fluxo de calor presente no CETEM modelo LABSYS evo, da marca *Setaram*, vide Figura 10, seguindo a norma ASTM E2781 (2016c). A coleta de dados se faz simultâneo pelo *Data Acquisition* integrado a este equipamento. Para o tratamento de dados foram utilizados os *softwares Calisto* e *Origin*. A partir destes foram subtraídos os brancos e calculadas as derivadas termogravimétricas.

Os ensaios térmicos foram realizados com massa aproximada de 20 mg ( $\pm 0,1$  mg) de amostra, devidamente verificada com o auxílio da balança de alta precisão modelo AUW220D, da marca *Shimadzu*.

Os dois cadinhos, vazio de referência e o da amostra, eram mantidos abertos durante os experimentos. Após cada ensaio finalizado, os cadinhos eram reutilizados. Deste modo, enfatizava-se a sua limpeza para não haver interferência do material analisado sobre o seguinte. Para isso, com base em experiências anteriores, os cadinhos foram mantidos em solução aquecida de Ácido Nítrico P.A. (HNO<sub>3</sub>) com concentração de 65 % por cerca de 40 minutos e direcionados para tratamento final em forno Mufla à 930 °C por 1 hora.

Para cada ensaio realizado foi executado um experimento em branco com os cadinhos vazios para atuar como uma linha de base, de modo a anular qualquer influência do equipamento.

**Figura 10 - Analisador TG-DSC LABSYS evo da marca Setaram**



**Fonte: Autoria própria**

Quanto à calibração do equipamento; este fora calibrado para cada taxa de aquecimento, inserindo-se no *software* de aquisição de dados uma correção de temperatura e sensibilidade. Para tanto, foram executadas 60 análises calorimétricas para cinco metais padrões que apresentam temperatura de fusão e calor latente bem definidos e difundidos na literatura: estanho, chumbo, zinco, alumínio e prata. Para cada taxa de aquecimento era realizado um ensaio em branco e em seguida uma triplicata com o padrão metálico. Para cada metal, a temperatura final do experimento foi de 100°C acima da temperatura de fusão para garantir a transformação total.

Para cada metal padrão era realizada uma sequência de três picos de fusão e retirada a média de valores da temperatura e das energias envolvidas. Enfatiza-se que não se considerou o primeiro pico pela possibilidade de apresentar memória termo/mecânica da amostra. Essas médias são inseridas no *software* do equipamento que calcula os coeficientes de correção dessas propriedades físicas para assim garantir a precisão dos experimentos.

A calibração, quanto os ensaios térmicos sobre as amostras, foram realizados seguindo uma programação térmica definida com zonas de isotermas, de aquecimento e de resfriamento. As zonas isotérmicas mantêm a estabilidade do

processo e evitam a sobreposição de dados nos espectros por mudanças térmicas repentinas. A programação térmica é apresentada na Figura 20 do Apêndice A.

Para avaliar a influência do filme de alumínio metálico sobre a cinética e a energia de ativação da degradação térmica do filme de polietileno PE, amostras do compósito PE/alumínio foram submetidas às mesmas condições de pirólises do filme de PE, ou seja, nas taxas de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>. O planejamento experimental é apresentado na Tabela 3, contendo os ensaios em branco e a amostra com as respectivas taxas de aquecimento.

**Tabela 4 - Planejamento experimental das condições da pirólise**

Ensaio	Amostra	Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	Ensaio	Amostra	Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]
1	Branco	10	7	Branco	10
2	PE	10	8	PE/Al	10
3	Branco	20	9	Branco	20
4	PE	20	10	PE/Al	20
5	Branco	40	11	Branco	40
6	PE	40	12	PE/AL	40

Fonte: Autoria Própria

### 3.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS TÉRMICOS

Após a realização dos experimentos, foi determinado o perfil cinético do filme de polietileno isolado para verificar o comportamento na pirólise desses materiais expostos a uma programação de temperatura com diferentes taxas de aquecimento. Por meio da análise de TG-DSC, os fatores observados foram: o início e o fim da quebra das cadeias poliméricas, a taxa de perda de massa, a temperatura em que ocorre essa maior perda em consequência do craqueamento polimérico. Além disso, foi possível determinar a energia envolvida nas transformações físico-químicas da degradação térmica.

Em seguida, aplicou-se as mesmas condições de degradação térmica para o compósito de PE/Al para estabelecer a influência do filme metálico sobre o mecanismo de degradação térmica dos compósitos laminares constituídos de polímero/alumínio.

### 3.4 MODELO CINÉTICO DE REAÇÕES ISOCONVERSIONAIS

Por meio dos ensaios térmicos dinâmicos sobre a camada de polímero e do compósito laminar de polímero/alumínio, foi possível aplicar o modelo cinético de reações isoconversionais para obter a energia mínima necessária para que ocorra a conversão térmica, a energia de ativação. Neste modelo utilizou-se a equação com melhor ajuste de curva experimental para a definição de parâmetros cinéticos por métodos analíticos.

Os modelos cinéticos isoconversionais foram escolhidos para o presente trabalho por melhor se adequarem à simplificação do processo de pirólise e por apresentarem precisão estatística para definir parâmetros cinéticos da conversão polimérica. As equações presentes neste modelo cinético passaram por manipulações matemáticas para se obter a taxa de conversão térmica, expressa pela Equação (7). A integral desta equação foi simplificada de forma distinta por diferentes autores (AKAHIRA, T.; SUNUSE, 1971; KISSINGER, 1956; OZAWA, 1965; STARINK, 1996).

Como anteriormente citado, os métodos Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas, mas diferem quanto ao resultado da integração. Já o método Kissinger utiliza a técnica de integração por partes, baseando-se no deslocamento do pico de temperatura máxima conforme o aumento na taxa de aquecimento. Pela literatura, os três primeiros métodos resultam em valores próximos e o último simplifica muitas condições e gera um resultado distante dos anteriores (ALVARENGA *et al.*, 2016; VIDAL, 2017).

Dentre essas opções de simplificação, foi demonstrado na literatura que o método de Starink possui maior precisão, por ser uma adaptação dos anteriores e reproduzir a energia de ativação com mínimas variações de energia nas reações (STARINK, 1996). Assim, entre os modelos expostos na Tabela 2, aplicou-se para este estudo cinético a expressão:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{1,8}}\right) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a) \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

sendo  $\beta$  representando a taxa de aquecimento,  $T$  a temperatura,  $E_a$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases.

Como foi visto no capítulo 2, o grau de conversão da reação pode ser determinado a partir de trechos de TG, como perda de massa fracionada, de acordo com a Equação (4):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

em que  $m$  é a massa a cada tempo monitorado,  $m_0$  e  $m_f$  representam a massa inicial e final da amostra, respectivamente.

Para se obter a energia de ativação da pirólise partiu-se com a fixação de valores iguais de  $(\alpha)$  para as três taxas de aquecimento do polímero. Neste caso, para se obter o mesmo valor de conversão, as três temperaturas são necessariamente diferentes. Foram estabelecidos nove valores de conversão térmica entre 10 e 90%.

De posse de um valor de conversão tem-se, portanto, 3 temperaturas diferentes, uma para cada taxa de aquecimento. Isto permitiu plotar uma das retas com três pontos segundo a Equação (10); tomando-se  $\ln(\beta/T_{1,8})$  como a ordenada e  $(1/T)$  como abscissa. A energia de ativação pode então ser obtida a partir do coeficiente angular desta reta segundo a Equação (10).

No trabalho, os dados de conversão  $(\alpha)$  do material foram retirados de pontos sobre uma curva de porcentagem de conversão com a temperatura. Destes valores, obteve-se nove retas pela Equação (10). Para cada conversão  $(\alpha)$  foi obtido um valor de energia de ativação, deste modo, foi realizada uma média dos valores obtidos para encontrar o valor da energia de ativação do material em função da taxa de aquecimento.

Para estabelecer possível efeito catalítico do alumínio sobre o PE na pirólise, foram calculadas separadamente as energias de ativação do filme polimérico e do filme de polímero/alumínio em função da temperatura na transformação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

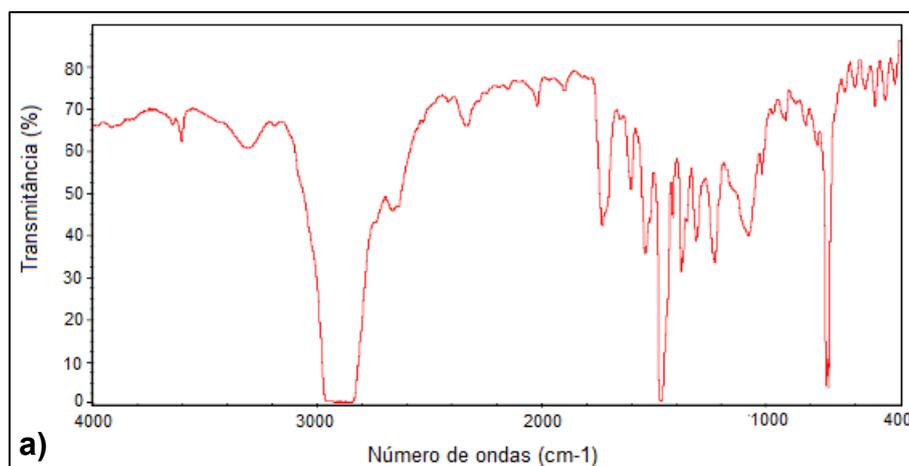
Neste capítulo estão presentes os resultados experimentais. Inicia-se com a definição o objeto de estudo para posteriormente apresentar a caracterização complementar e a pirólise com respostas das Análises Térmicas Simultâneas (STA).

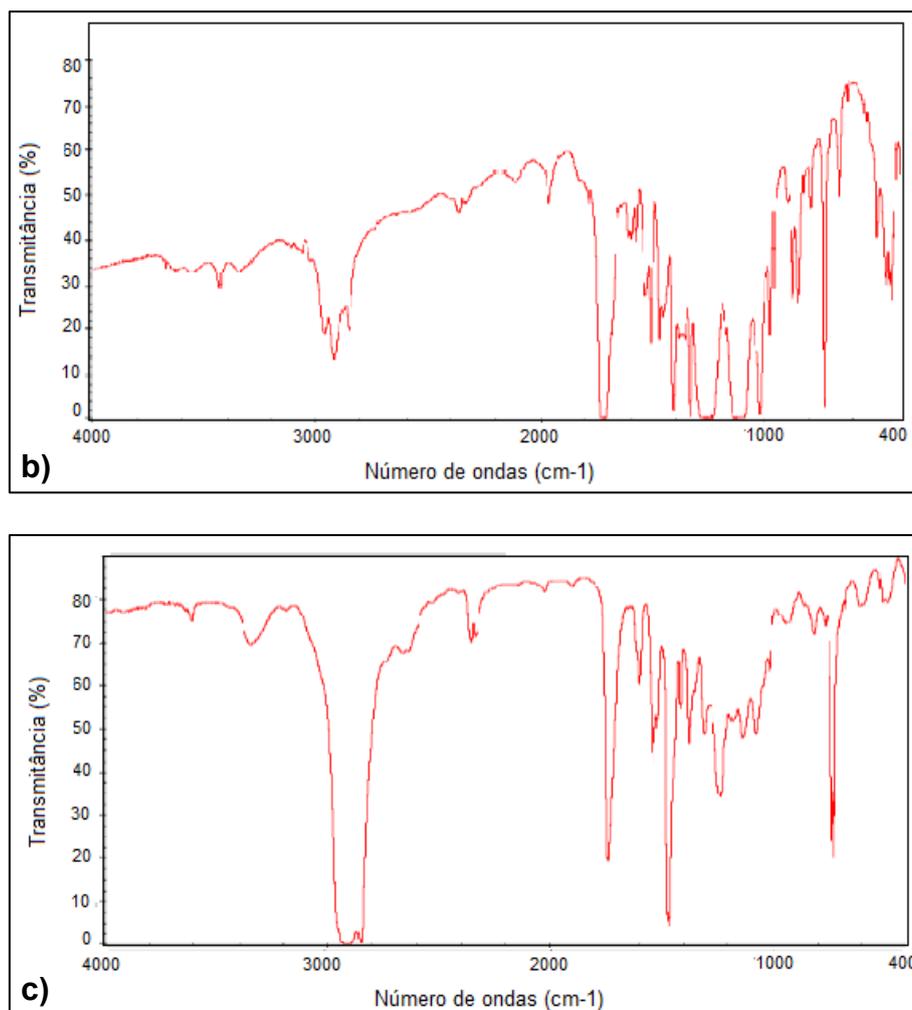
### 4.1 SELEÇÃO DA AMOSTRA

Como mencionado no item 3.2.1, nesta seção é apresentado o histórico dos estudos de identificação química dos resíduos pós consumo coletados que serviram como critério de decisão do objeto de estudo da pesquisa. Na Figura 11 são ilustrados os espectrogramas obtidos pelo FTIR para a embalagem a vácuo, para a tampa de laticínio e para a tampa de copo d'água, respectivamente.

Constatou-se nos espectrogramas da Figura 11(a) e (c) a banda na faixa de  $2900\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação linear de carbono e hidrogênio alifáticos primários e secundários, próxima a  $1460\text{ cm}^{-1}$  referente às deformações angulares de grupos de metileno ( $\text{CH}_2$ ) e em torno de  $720\text{ cm}^{-1}$ , que representa a repetição da ligação carbono hidrogênio. Além disso, foram observadas as bandas próximas a  $3500\text{ cm}^{-1}$  referentes as ligações de nitrogênio e hidrogênio e na região de  $1690\text{ cm}^{-1}$  referente às carbonilas de cetonas. Essa configuração constitui o polietileno e a poliamida (PAVIA *et al.*, 2010).

**Figura 11 – Espectrogramas da (a) embalagem a vácuo, (b) tampa de laticínio e (c) tampa do copo d'água.**





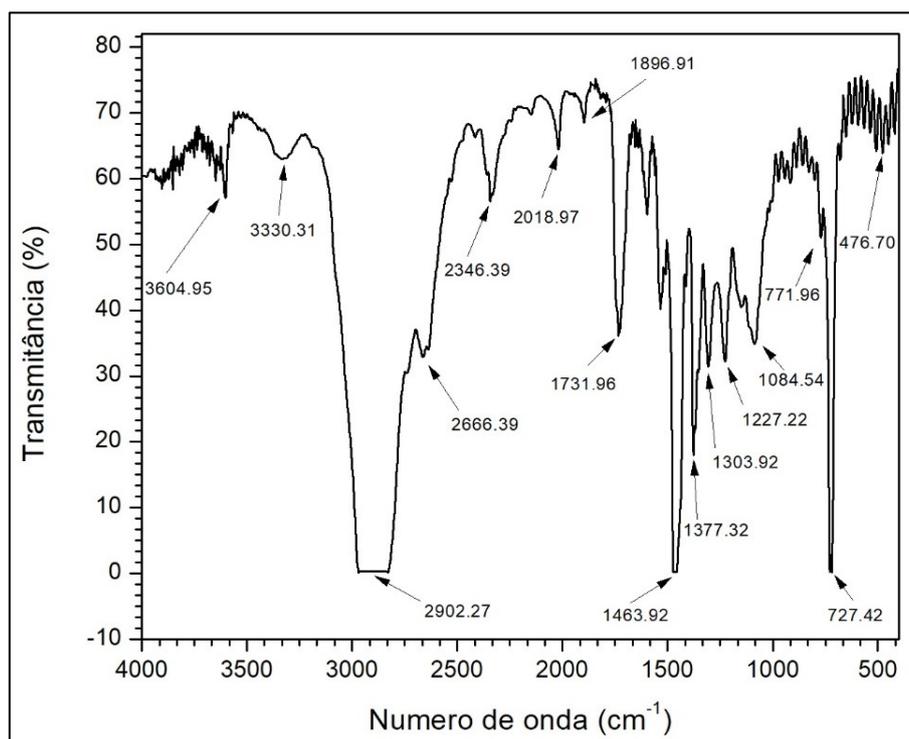
Fonte: Autoria própria

No espectrograma da tampa de laticínio, apresentado na Figura 11(b), não se observou bandas pertencentes ao polietileno, já sendo descartado entre as opções. Entre as outras alternativas, Figura 11(a) e (c), optou-se pela embalagem a vácuo devido ao grande volume de descarte urbano gerado e na sua distribuição em variedade significativa de produtos.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA SELECIONADA POR FTIR E DSC

A amostra de embalagem a vácuo passou pelos tratamentos químicos descritos no item 3.2.1, de remoção do filme de alumínio metálico e da eliminação da poliamida. Em seguida, foi analisada por infravermelho (FTIR) para verificar novamente a composição química pelo espectrograma apresentado na Figura 12.

**Figura 12 - Espectrograma da embalagem a vácuo, após os tratamentos químicos**

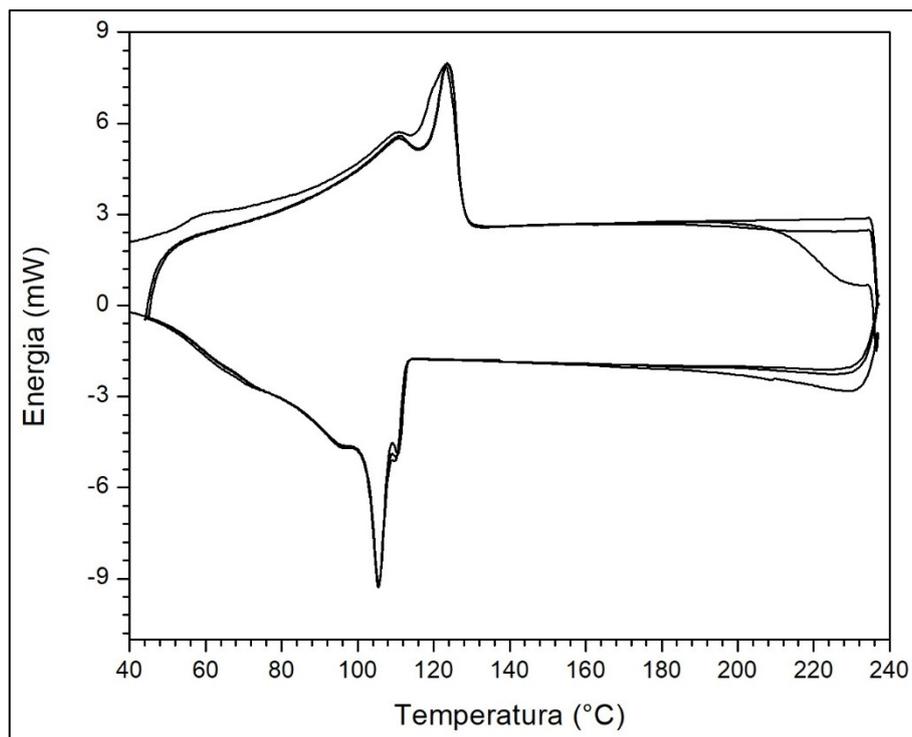


**Fonte: Autoria Própria**

Pelo espectrograma gerado pode se afirmar que a poliamida não se fez mais presente junto com o polietileno. Constatou-se não serem mais identificadas as bandas em 3500 e 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Ademais, os picos apontados na Figura 12 são compatíveis com o espectrograma do polietileno, presente na Figura 21 do Anexo A.

Para colaborar com a análise do FTIR, realizou-se uma análise complementar por DSC para melhor compreensão da existência de fases e verificar se a amostra polimérica ainda apresentava contaminantes.

A curva gerada no DSC, vista na Figura 13, não apresentou nenhum tipo diferente de polímero, confirmando ser polietileno de baixa densidade e reafirmando a informação obtida na técnica de FTIR realizada anteriormente. Isto porque não se observa picos de fusão da PA na faixa de 220 a 250  $^{\circ}\text{C}$ . Os picos em 110,8 e 123,5  $^{\circ}\text{C}$  podem ser associados ao polietileno de baixa densidade e o polietileno de baixa densidade linear, respectivamente. Estes valores estão coerentes com a literatura (CANEVAROLO JR., 2002; CANEVAROLO JR, 2007; MENCZEL; PRIME, 2008).

**Figura 13 – Curva de energia do ciclo de aquecimento e resfriamento do polímero**

**Fonte: Autoria Própria**

Como não se verificou a presença significativa de outros polímeros, o que poderia gerar reações específicas na pirólise, o trabalho deu sequência nas análises cinéticas da conversão térmica, considerando ser a amostra sem alumínio (PE) como um material homogêneo, com cadeias saturadas próprias do polietileno.

#### 4.3 CINÉTICA DA CONVERSÃO TÉRMICA DO PE NA PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram realizados num equipamento de Análise Térmica Simultânea (STA). Os resultados de TG-DSC foram gerados para a amostra sem a presença do alumínio metálico (PE) e com a presença do alumínio metálico (PE/Al) nas camadas.

As amostras de PE serviram de referência térmica para o estudo e ao mesmo tempo balizaram os objetivos do trabalho, uma vez que o PE é o componente com maior fração mássica no compósito, acima de 90% e é o elemento que se converte no interior do equipamento.

As amostras de PE/Al foram estudadas para se compreender a possível ação catalítica do alumínio durante a pirólise do PE e obtenção de respostas tecnológicas

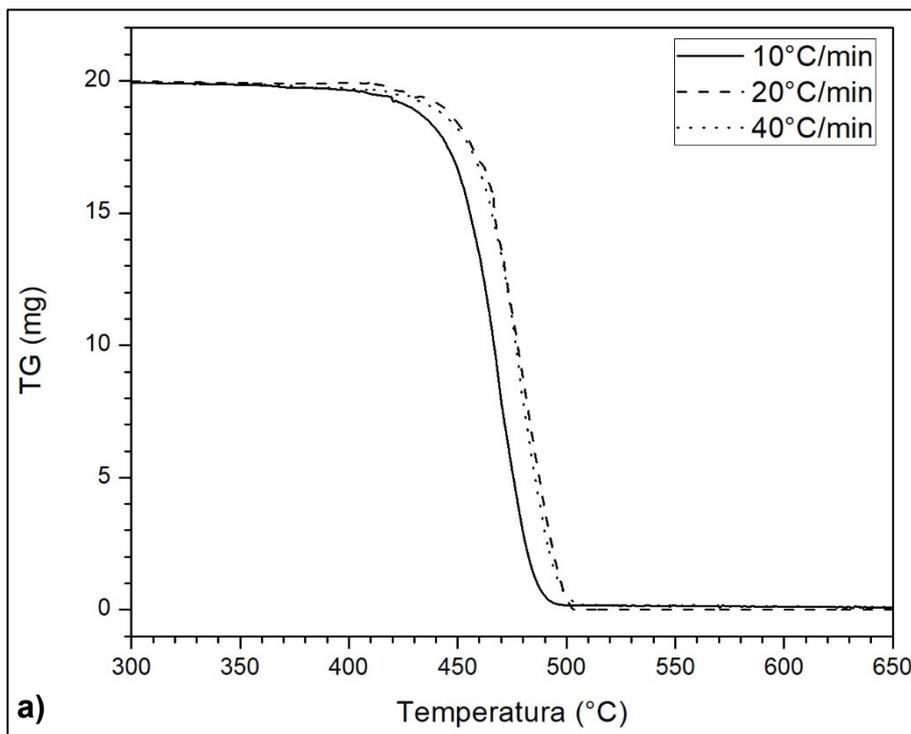
para conversão térmica de descartes que se apresentam na forma de multicamadas. Todos os ensaios se deram com triplicatas, para quantificar o desvio padrão dos dados levantados.

#### 4.3.1 Perda de massa na Pirólise

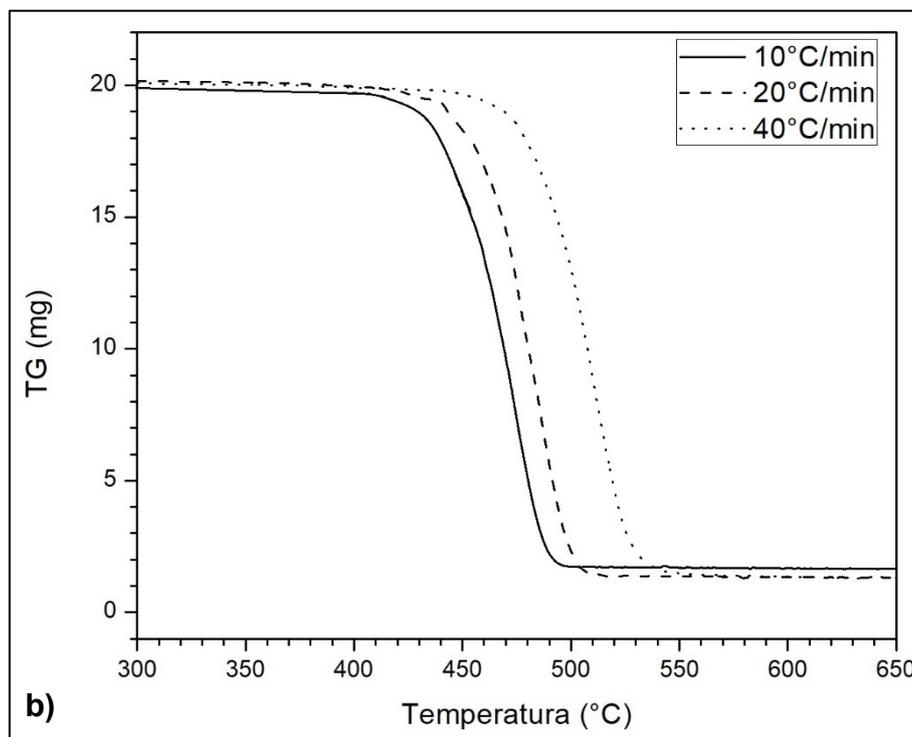
Do resultado experimental da Termogravimetria (TG) se obteve informações sobre a variação da massa do PE e do compósito PE/Al em função da temperatura, enquanto submetida às taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>. Na Figura 14 são apresentadas as curvas referentes a perda de massa das amostras em função da taxa de aquecimento

Figura 14 - Perda de massa do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento

(continua)



**Figura 15 - Perda de massa do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento**  
(conclusão)

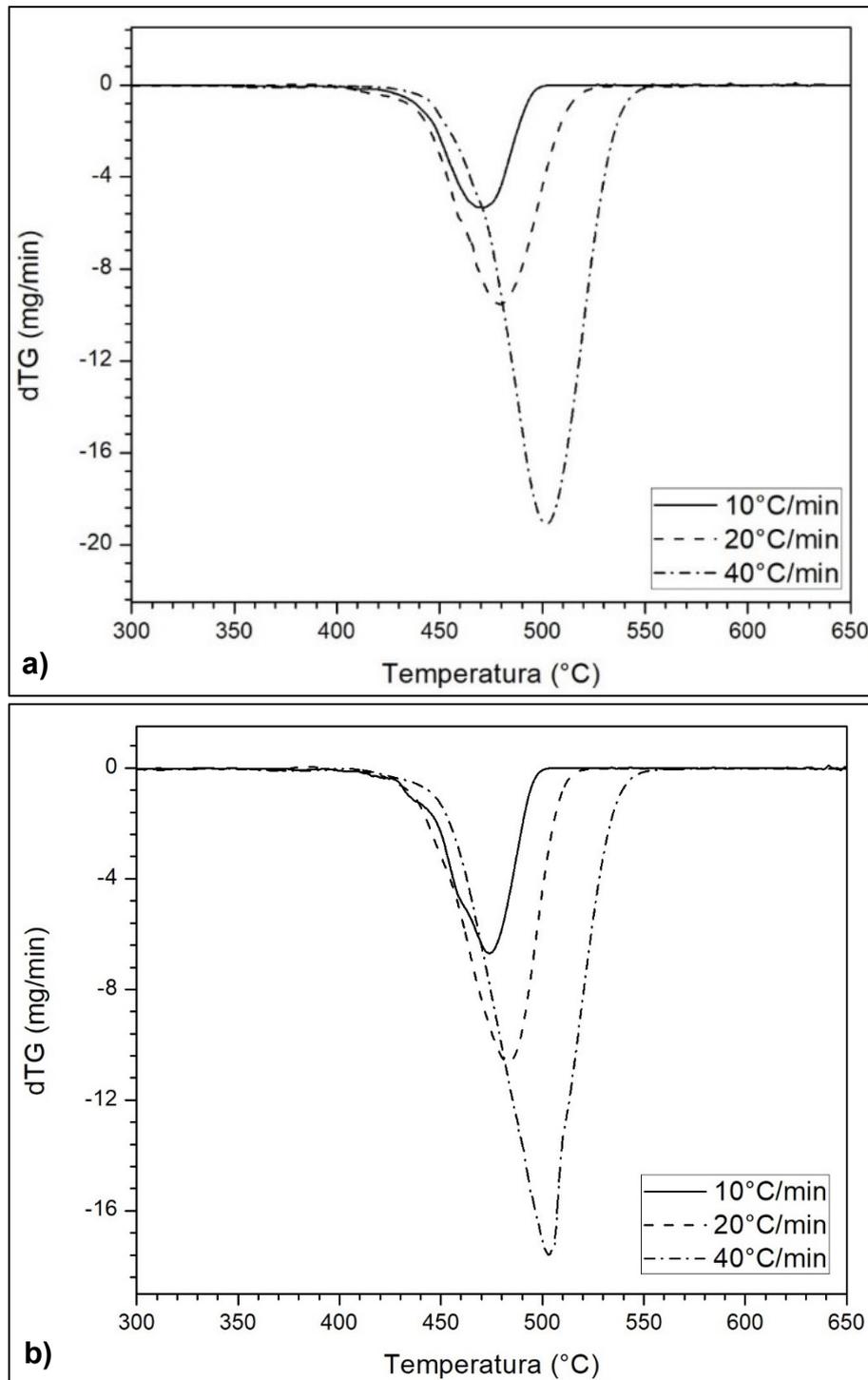


Fonte: Autoria própria

Constatou-se que a conversão da massa ocorreu apenas em uma etapa de volatilização, tanto para a amostra polimérica quanto para o compósito. Ao se avaliar a massa final da pirólise, para a amostra de PE não se observou resíduos carbonosos, como demonstrado na Figura 14(a), indicando que a conversão do polímero ocorreu em sua totalidade. Entretanto, para a amostra de PE/Al, houve uma porção de resíduos na Figura 14(b), a qual representa a fração de alumínio no compósito. Calculando-se a relação entre a massa final das duas amostras, determinou-se que a massa de alumínio foi de 7,5%.

Já na Figura 15, apresenta-se as curvas referentes a taxa da perda mássica (dTG) em função da taxa de aquecimento. Para ambas as amostras, a conversão térmica teve início em temperaturas maiores que 290 °C como pouca perda de massa até alcançar 370 °C. Acima de 400 °C a degradação térmica foi intensa com perda significativa de massa. Esse valor está de acordo com as faixas de temperatura presentes na literatura sobre a degradação térmica do polietileno (ALVARENGA *et al.*, 2016; GONÇALVES, 2007; SINFRÔNIO *et al.*, 2005; VALLE; GUIMARÃES, 2004).

Figura 16 - Taxa de perda de massa do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento



Fonte: Autoria própria

Conforme é detalhado na Tabela 4, ocorre um aumento nas temperaturas de transformação com o aumento da taxa de aquecimento.

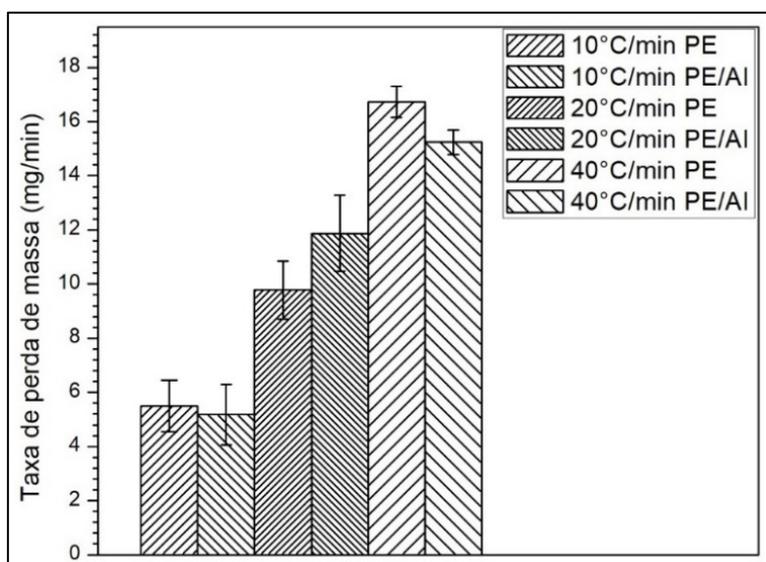
Tabela 5 – Temperaturas da perda de massa em função da taxa de aquecimento

Amostra	Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	Temperatura inicial [°C]	Temperatura de máxima perda de massa [°C]	Temperatura final [°C]
PE	10	396,7±15,3	478,1±0,9	493,3±20,8
	20	399,7±5,8	486,3±2,0	526,7±5,8
	40	406,7±5,8	500,8±7,7	546,7±3,3
PE/Al	10	393,3±5,0	476,2±0,9	509,7±3,5
	20	403,6±10,7	486,8±1,7	534,2±19,5
	40	418,8±9,0	507,9±0,6	557,4±9,2

Fonte: Autoria própria

Também, a velocidade de conversão se elevou em função da mudança da taxa de aquecimento, como demonstrado na Figura 16. Os valores encontrados da conversão térmica máxima do polímero se adequou com a literatura (ALVARENGA *et al.*, 2016; MENCZEL; PRIME, 2008; SAHA; REDDY; GHOSHAL, 2008; SINFRÔNIO *et al.*, 2005; VALLE; GUIMARÃES, 2004).

Figura 17 – Taxa de perda máxima de massa em função da taxa de aquecimento



Fonte: Autoria própria

Além disso, pode se afirmar pela Figura 16 de que a presença do alumínio metálico não interferiu na velocidade da conversão do material, quando comparada a mesma taxa de aquecimento para as diferentes amostras.

#### 4.3.2 Análise calorimétrica na Pirólise

A Figura 17 apresenta as curvas da energia resultante da conversão das amostras em função da temperatura, nas taxas de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>. Por convenção, os picos no valor positivo de energia representam eventos exotérmicos e com valor negativo, eventos endotérmicos.

Os dados reafirmam os resultados de DSC anteriormente obtidos em baixas temperaturas, em que não se observou a presença de poliamida. Nota-se que mesmo na amostra PE/Al, na Figura 17(b), não é possível detectar a presença de outro polímero. Nas amostras também se observa o atraso térmico, mencionado na análise anterior de TG, com a mudança da taxa de aquecimento.

A diferença marcante na quantidade de eventos térmicos entre a amostra de PE e o PE/AL, na Figura 17, são os picos endotérmicos próximos da faixa de (644,5±1,2), (642,6±6,6) e (654,8±2,4) °C para as taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores de temperatura estão de acordo com a temperatura de fusão do alumínio, valor bem difundido em literatura.

**Figura 18 - Curva da energia de transformação do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento**

(continua)

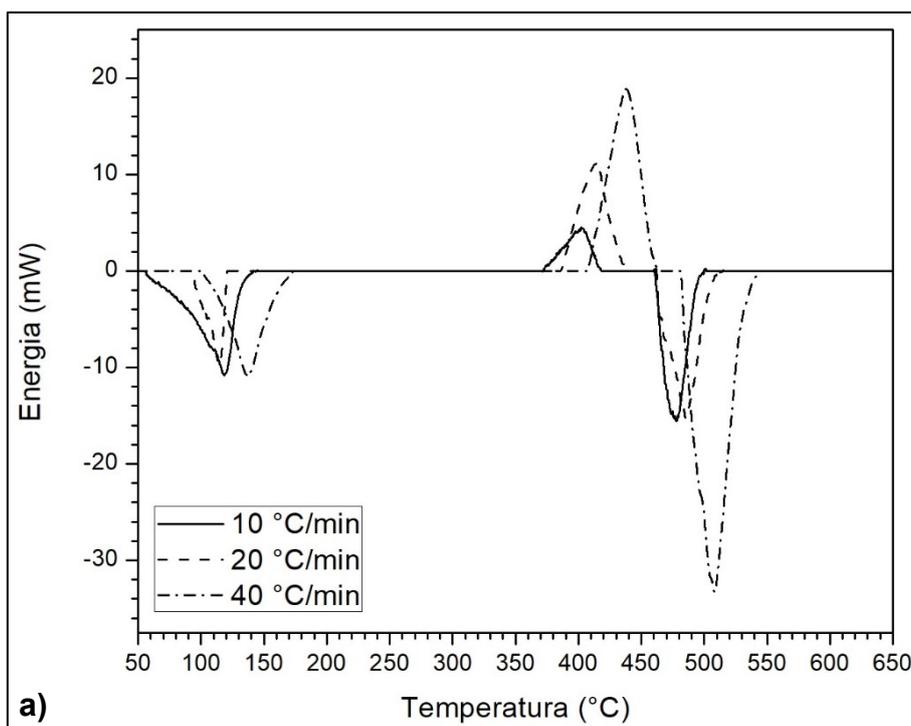
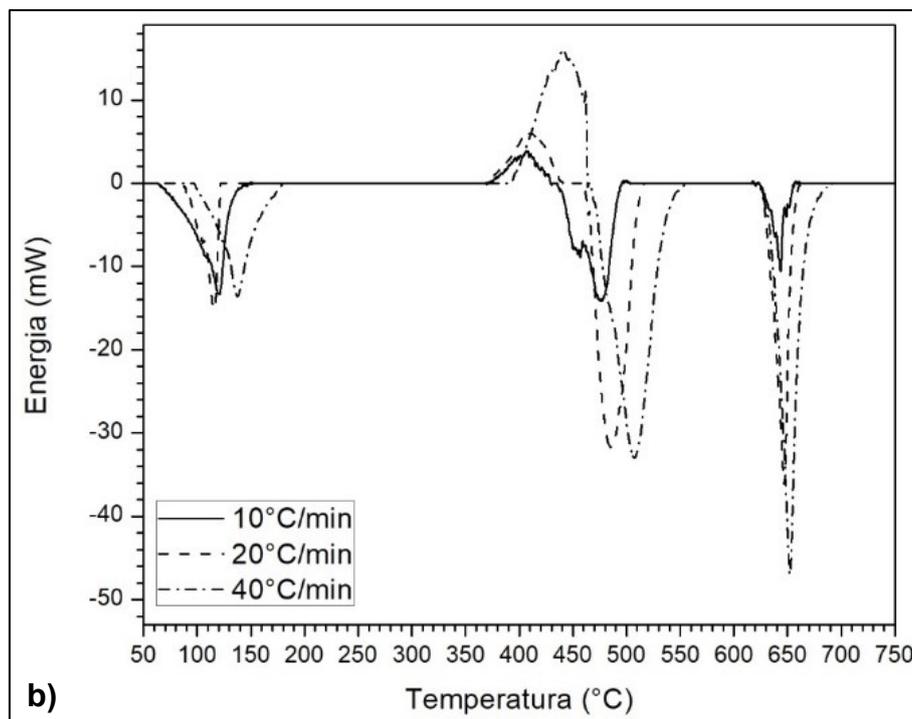


Figura 19 - Curva da energia de transformação do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento

(conclusão)



Fonte: Autoria Própria

O primeiro evento endotérmico para o PE ocorreu na faixa de temperatura de  $(118,7 \pm 0,9)$ ,  $(119,3 \pm 0,5)$  e  $(124,6 \pm 3,2)$  °C e para o PE/Al na faixa de  $(119,2 \pm 1,1)$ ,  $(117,1 \pm 2,3)$  e  $(138,2 \pm 1,2)$  °C nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores de temperatura estão coerentes com o ponto de fusão do polietileno (CANEVAROLO JR, S. V., 2007; MENCZEL; PRIME, 2008). Nesta faixa ocorreu a transição de fase de primeira ordem, em que o estado cristalino do polietileno se modificou para o estado fundido, gerando um aumento da desordem do sistema acompanhado do aumento de entropia (BILLMEYER, 1984; MENCZEL; PRIME, 2008).

Após a passagem pelo ponto de fusão do PE, a energia aumenta gradativamente com o aumento da temperatura até um máximo que marca o início da conversão mássica do material. Isto se deve ao evento exotérmico na faixa de temperatura de  $(401,6 \pm 1,2)$ ,  $(414,0 \pm 3,0)$  e  $(426,0 \pm 10,4)$  °C para o PE e na faixa de  $(408,5 \pm 2,4)$ ,  $(419,5 \pm 7,6)$  e  $(443,5 \pm 1,9)$  °C para o PE/Al nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Nesta etapa ocorre cisão das ligações covalentes e a produção de uma molécula estável, o que causou a liberação de

energia (CANEVAROLO JR., 2002; MENCZEL; PRIME, 2008; MOLDOVEANU, 2005).

Logo em seguida houve outro evento endotérmico na faixa de temperatura de  $(478,1\pm 0,9)$ ,  $(486,3\pm 2,0)$  e  $(500,8\pm 7,7)$  °C para o PE e na faixa de  $(476,2\pm 0,9)$ ,  $(486,8\pm 1,7)$  e  $(507,9\pm 0,6)$  °C para o PE/Al nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C min<sup>-1</sup>, respectivamente. Neste ponto se iniciou a conversão térmica das cadeias poliméricas na fração gasosa, perdendo significativamente a massa. Essa faixa de temperatura está de acordo com a literatura e com a análise da TG, em que ocorre a máxima perda de massa das amostras (CANEVAROLO JR., 2002; MOLDOVEANU, 2005).

Além do mais, observou-se que o aumento na taxa de aquecimento provocou um aumento na variação de energia com a temperatura. Esse aumento quantitativo da energia de conversão térmica pode ser visualizado na Tabela 5, demonstrando a diferença de energia nos eventos térmicos.

**Tabela 6 - Energias de transformação em função da taxa de aquecimento**

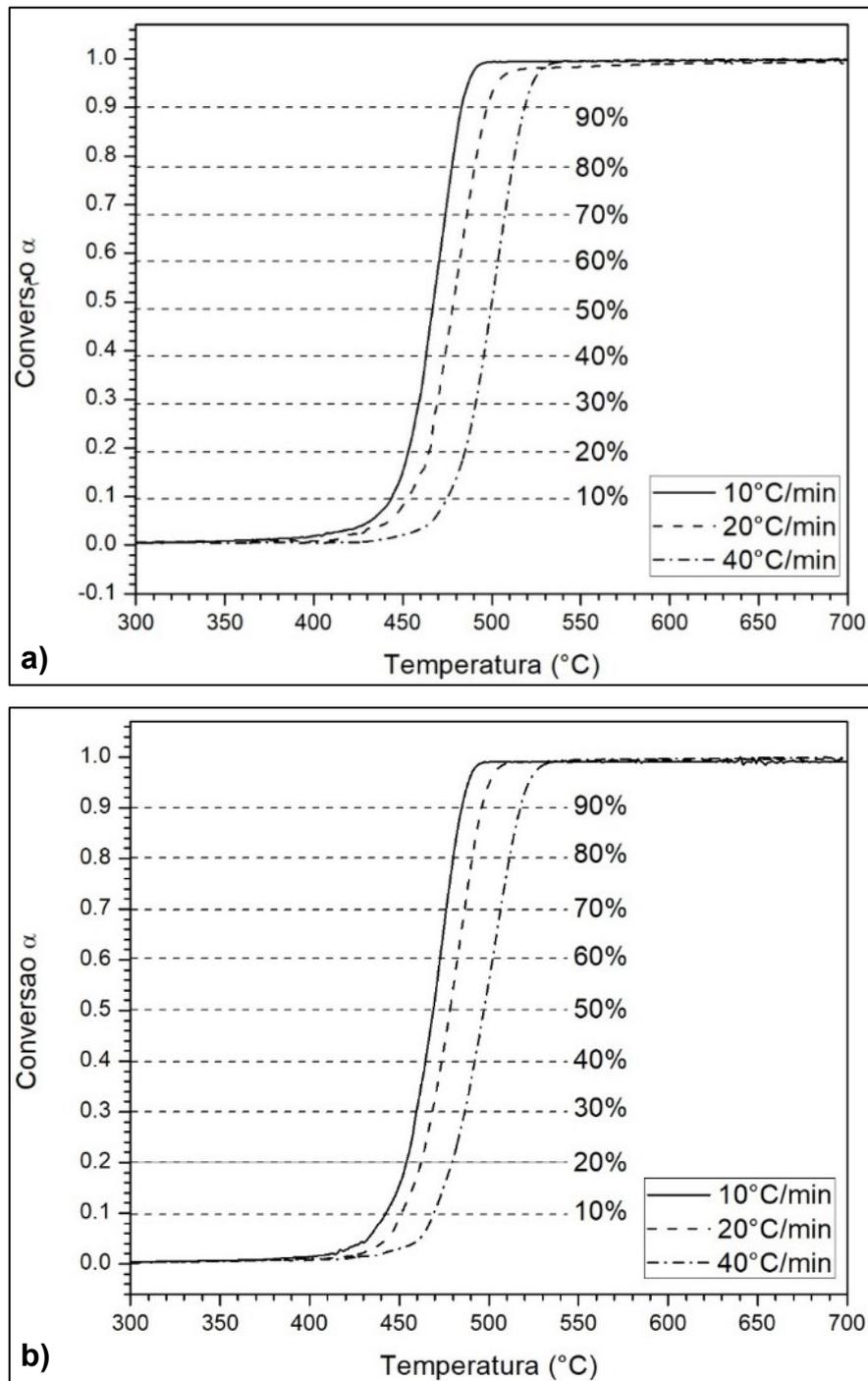
Amostra	Taxa de aquecimento [°C/min]	Energia de fusão (mJ)	Energia de degradação térmica (mJ)	
			Exotérmica	Endotérmica
PE	10	322,9±16,7	131,2±14,0	633,1±11,1
	20	345,6±10,0	286,5±11,3	792,2±22,7
	40	377,5±20,0	548,9±9,6	986,0±14,0
PE/Al	10	354,2±41,9	155,6±25,5	908,5±23,7
	20	391,6±29,5	237,0±19,0	1135,5±38,3
	40	415,7±13,1	543,6±10,6	1291,0±21,3

Fonte: Autoria própria

#### 4.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PE E DO PE/AL

Para encontrar o valor da energia de ativação necessária na transformação das amostras, analisou-se o comportamento da taxa de conversão do material em função da temperatura, presente na Figura 18.

Figura 20 – Taxa de conversão em função da temperatura do (a) PE (b) PE/Al



Fonte: Autoria própria

Desta taxa de conversão foram extraídos os valores da temperatura da conversão de 10 a 90% em função da taxa de aquecimento. Esses valores são apresentados na Tabela 6. Importante salientar que as temperaturas para a taxa de aquecimento de 40  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foram maiores para o PE/Al coerente com o que foi demonstrado na Figura 15 (c).

Tabela 7 - Temperaturas das taxas de conversão em função da taxa de aquecimento

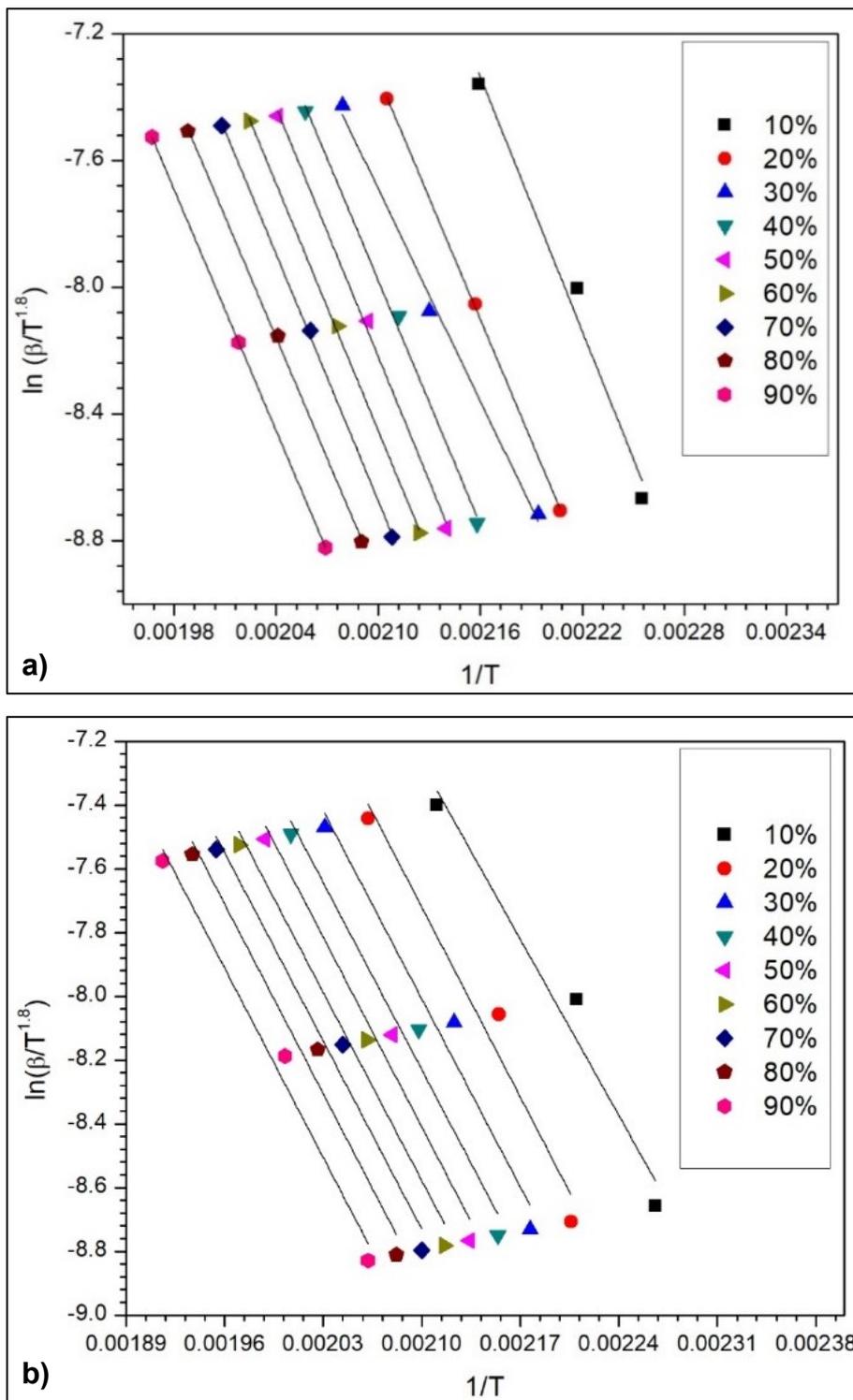
Amostra	Taxa de conversão [%]	Temperatura [°C]		
		10°C/min	20°C/min	40°C/min
PE	0.1	443,4±2,3	451,1±6,1	463,2±4,8
	0.2	453,1±0,7	463,5±2,6	475,2±0,6
	0.3	455,7±7,5	469,4±0,6	481,0±0,4
	0.4	463,3±0,7	473,5±0,8	486,0±0,4
	0.5	467,2±1,1	477,5±1,5	489,9±0,5
	0.6	470,8±1,1	481,6±2,3	494,0±0,4
	0.7	474,4±1,1	485,4±2,7	498,0±0,8
	0.8	478,4±0,8	490,0±2,6	503,0±1,3
	0.9	483,2±0,7	495,5±4,5	508,3±0,9
PE/Al	0,1	441.3±1,5	452.5±3,7	473,8±5,1
	0,2	453.2±0,4	464,1±3,2	485,0±6,2
	0,3	459.4±0,5	471,1±3,6	493,4±6,5
	0,4	464.1±0,6	476,6±4,2	498,4±7,2
	0,5	468.6±0,6	480,9±4,3	502,7±5,8
	0,6	472.6±0,3	485,2±4,4	507,5±6,2
	0,7	476.3±0,1	489,3±4,3	511,8±6,0
	0,8	480.2±0,0	493,6±4,4	516,2±5,3
	0,9	485.0±0,0	499,3±4,7	521,9±5,2

Fonte: Autorial Própria

Em seguida, esses valores de temperatura, foram dispostos em gráfico com seus eixos definidos pela equação de Starink (1996), exposta pela Equação (10). Os gráficos de linearização da conversão da amostra de PE e PE/Al, com os respectivos valores e identificações, podem ser visualizados na Figura 19.

Em ambas as amostras de PE e PE/Al as retas obtidas no ajuste linear demonstraram de forma significativa paralelismo, na faixa de 20 a 90%, o que denota um comportamento cinético semelhante. Deste modo, pode se afirmar que o mecanismo de reação neste intervalo de conversão ocorre de forma igualitária. Porém, pode ser observado que a reta de 10% não foi paralela, indicando mudança no mecanismo de reação em temperaturas mais baixas.

Figura 21 - Regressão linear da taxa de conversão do (a) PE e (b) PE/Al em função da taxa de aquecimento e temperatura pela equação de Starink.



Fonte: Autoria Própria

Como explicado no item 3.4, para o cálculo da energia de ativação pelo método isoconversional utilizou-se o coeficiente angular da regressão linear das retas

demonstradas na Figura 19. Para cada reta encontrou-se uma energia de ativação, logo, realizou-se a média. Esses dados estão demonstrados na Tabela 7.

**Tabela 8 - Energia de ativação em função da taxa de conversão**

<b>Amostra</b>	<b>Taxa de conversão [%]</b>	<b>Coefficiente angular</b>	<b>Energia de ativação [kJ.mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>Coefficiente de determinação</b>
<b>PE</b>	<b>0,1</b>	21,64	178,58	0,96
	<b>0,2</b>	19,44	160,42	0,99
	<b>0,3</b>	15,74	129,89	0,99
	<b>0,4</b>	18,98	156,63	0,99
	<b>0,5</b>	19,32	159,43	0,99
	<b>0,6</b>	18,82	155,31	0,99
	<b>0,7</b>	18,59	153,41	0,99
	<b>0,8</b>	17,75	146,48	0,99
	<b>0,9</b>	17,45	144,00	0,99
<b>Média</b>			153,80	
<b>Desvio Padrão</b>			13,33	
<b>PE/Al</b>	<b>0,1</b>	9,31	76.8283	0,94
	<b>0,2</b>	10,16	83.8427	0,93
	<b>0,3</b>	9,69	79.9642	0,95
	<b>0,4</b>	9,37	77.3234	0,95
	<b>0,5</b>	9,45	77.9836	0,95
	<b>0,6</b>	9,11	75.1779	0,96
	<b>0,7</b>	8,99	74.1876	0,96
	<b>0,8</b>	8,95	73.8575	0,96
	<b>0,9</b>	8,70	71.7944	0,97
<b>Média</b>			76,77	
<b>Desvio Padrão</b>			3,61	

**Fonte: Autoria Própria**

Pelos Coeficientes de Determinação maiores que 0,93 houve grande correlação dos valores para a energia de ativação em função da taxa de conversão na pirólise. Deste modo, os valores médios de energia de ativação obtidos pelo método isoconversional e pela equação de Starink foi de  $(153,8 \pm 13,3)$  e  $(76,8 \pm 3,6)$  kJ.mol<sup>-1</sup> para o polietileno e polietileno/alumínio, respectivamente.

O valor da energia de ativação do polietileno da Tabela 7 está próximo ao da literatura ao redor de 167,2 kJ.mol<sup>-1</sup> (ALVARENGA *et al.*, 2016). Pode-se observar

que houve nítida influência da presença de alumínio na redução da energia de ativação nas condições termodinâmicas utilizadas na pirólise. O valor de  $83,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  diverge dos valores adquiridos pelas condições experimentais utilizadas no trabalho de Vidal (2017). Conclui-se no presente trabalho que houve influência catalítica da presença do alumínio na pirólise.

#### 4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o presente trabalho foram estabelecidos parâmetros térmicos e termogravimétricos para aplicação em processos de pirólise para materiais baseados em polietileno de baixa densidade e polietileno/alumínio metálico.

Apesar das amostras terem sido de filmes laminados multicamadas sugere-se que os dados aqui levantados também possam ser utilizados em reatores de pirólise para materiais com composição semelhantes de PE e PE/Al. Devendo-se fazer as devidas correções de escala.

Na conversão do PE e PE/Al foi possível obter-se frações gasosas com a totalidade do PE existente em ambas amostras.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a transformação térmica por pirólise de um compósito estrutural laminar de polietileno/alumínio (PE/Al) sob taxas de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup> de modo a obter os parâmetros cinéticos da degradação térmica dessa categoria de materiais.

Inicialmente identificou-se que a embalagem alimentícia a vácuo se adequou para o desenvolvimento desta pesquisa por ser composta de camadas de polietileno e de alumínio metálico. Os tratamentos químicos aplicados nas amostras foram eficazes na remoção dos elementos indesejáveis para as etapas dos experimentos.

Por meio da Termogravimetria foi possível determinar que a conversão da massa ocorreu em uma única etapa de volatilização para ambas as amostras. Com o aumento da taxa de aquecimento, a máxima decomposição térmica passou a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Também se observou que com o aumento da taxa de aquecimento, a velocidade de conversão aumentou.

Pela Calorimetria Exploratória Diferencial foram definidos os picos de conversão térmica do material. Para ambas as amostras de PE e PE/Al, presenciou-se os mesmos picos endotérmicos e exotérmico, com exceção para a amostra de PE/Al em que foi observado um pico endotérmico referente a fusão do alumínio próximo a 650 °C.

Não houve diferença significativa nas faixas de temperatura em que ocorreu as transformações físico-químicas para as amostras de PE e PE/Al. O início da transformação se deu em 396,7 a 406,7 °C para a amostra de PE e em 393,3 a 418,8 para a amostra de PE/Al. As temperaturas de fusão do polietileno variaram de 118,7 a 124,6°C e de 117,1 a 138,2 °C para as amostras de PE e PE/Al, respectivamente.

Em ambas as amostras foi observado um pico exotérmico que marca a cisão aleatória das ligações covalentes e a origem de novas cadeias acarretando na liberação de energia. O evento térmico teve seu pico em 401,6 °C a 426,0 para a amostra de PE e em 408,5 a 443,5 °C para a amostra de PE/AL.

Em sequência, outro pico endotérmico foi observado, em que se evidencia a conversão térmica do polímero na fração gasosa com a perda significativa da massa. O processo teve pico em 478,1 a 500,8°C para a amostra de PE, enquanto que para a amostra de PE/Al teve em 476,2 a 507,9 °C.

Foi possível observar que o aumento na taxa de aquecimento provocou aumento na variação de energia total de conversão com a temperatura. Também se observou o aumento da taxa de conversão com o aumento da taxa de aquecimento.

Ao aplicar essas condições de pirólise ao PE/Al, o material orgânico que se tornou gasoso (92,5% da massa inicial) enquanto restou somente o alumínio como fração sólida. Numa situação limite da conversão térmica desses materiais tecnológicos, este trabalho sugere a temperatura de processamento de 550 °C para uma taxa de aquecimento de até 40 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte.

Empregando o método isoconversional de Starink, a estimativa da energia de ativação na pirólise da amostra de PE e PE/AL foi de (153,8±13,3) e (76,7±3,6) kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Foi possível observar que houve nítida influência da presença de alumínio na redução da energia de ativação nas condições termodinâmicas utilizadas na pirólise. Logo, conclui-se que no presente trabalho que houve influência catalítica da presença do alumínio na pirólise.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Realizar a incineração do compósito de polietileno/alumínio para comparação com os resultados levantados por meio da pirólise;
- Comparar as formas de recuperação do alumínio entre a pirólise e outros diferentes processos de conversão térmica;
- Verificar a influência de resíduos na cinética térmica na pirólise sem a limpeza e separação das camadas das embalagens à vácuo;
- Estudar a cinética da conversão térmica na pirólise de embalagens à vácuo de diferentes origens sem a remoção do alumínio.

## REFERÊNCIAS

- ADRADOS, A. *et al.* Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 826–832, 2012.
- AKAHIRA, T.; SUNUSE, T. Joint Convention of Four Electrical Institutes. **Science Technology**, v. 16, p. 22–31, 1971.
- AL-SALEM, S. M. *et al.* A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of Environmental Management**, v. 197, n. 1408, p. 177–198, 2017.
- ALMEIDA, D.; MARQUES, M. F. Thermal and Catalytic Pyrolysis of plastic waste. **Polimeros**, v. 26, n. 1, p. 1–8, 2015.
- ALVARENGA, L M. *et al.* Analysis of reaction kinetics of carton packaging pyrolysis. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 113–122, 2012.
- ALVARENGA, Larissa M. *et al.* Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management**, v. 53, p. 68–75, 2016.
- ALVARENGA, Larissa Machado. **Pirólise De Resíduos De Embalagens Cartonadas E Seus Componentes Puros : Uma Avaliação Cinética**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal Do Espírito Santo, São Mateus, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3878-16: Standard Terminology for Composite Materials**. West Conshohocken: ASTM, 2016a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E168-16: Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis**. West Conshohocken: ASTM, 2016b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2781-16: Standard Practice for Evaluation of Methods for Determination of Kinetic Parameters by Calorimetry and Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken: ASTM, 2016c.
- ANSAH, E.; WANG, L.; SHAHBAZI, A. Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components. **Waste Management**, v. 56, p. 196–206, 2016.
- ARAUJO, J. R. *et al.* Use of Postconsumer Polyethylene in Blends with Polyamide 6: Effects of the Extrusion Method and the Compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1310–1317, 2008.

BAETGE, S.; KALTSCHMITT, M. Rice straw and rice husks as energy sources - comparison of direct combustion and biogas production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 3, p. 719–737, 2018.

BALA, V. *et al.* Investigations of Al : CdS / PVA nanocomposites : A joint theoretical and experimental approach. **Materials Chemistry and Physics**, v. 146, p. 1–8, 2014.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2010.

BHASKAR, T. *et al.* Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n. 2, p. 579–587, 2003.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 7. ed. Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2007.

CHE, H. *et al.* Cold spray of mixed metal powders on carbon fibre reinforced polymers. **Surface and Coatings Technology**, v. 329, p. 232–243, 2017.

COELHO, A. *et al.* Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1–2, p. 170–179, 2010.

COSTA, P. A. D. C. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**. 2006. 424 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 188–193, 2007.

DARMAWAN, A. *et al.* Energy-efficient recovery of black liquor through gasification and syngas chemical looping. **Applied Energy**, v. 219, n. December 2017, p. 290–298, 2018.

DAS, P.; TIWARI, P. Resources , Conservation & Recycling Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 128, n. June 2017, p. 69–77, 2018.

DESIDERÁ, C. **Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas**. 2007. 125 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

FU, S. Y. *et al.* Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, 2008.

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos**. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008.

GRONLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201–4208, 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUEDES, R.; LUNA, A.; TORRES, A. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134–149, 2018.

HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. **Chemosphere**, v. 42, n. 5–7, p. 601–607, 2001.

JAYARAMAN, K. *et al.* Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 225–236, 2018.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945–967, 2017.

KAHLOW, S. **Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

KARACA, C. *et al.* High temperature pyrolysis of sewage sludge as a sustainable process for energy recovery. **Waste Management**, v. 78, p. 217–226, 2018.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217–221, 1956.

KORKMAZ, A. *et al.* Pyrolysis of the tetra pak. **Waste Management**, v. 29, n. 11, p. 2836–2841, 2009.

KUNWAR, B. *et al.* Plastics to fuel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 421–428, 2016.

LAGO, R. M. *et al.* Pirólise de resíduos de borrachas do setor de mineração para a produção de combustíveis: estudos em escala piloto. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 42–47, 2017.

LEFAKANE, T. E.; NDIBEWU, P. P.; NETSHIOZWI, T. E. Characterization, chemical phase identification, and performance evaluation of omnipotent polymers uses in the manufacturing of personal protective garments. **Polymers Research Journal**, v. 9, n. 4, p. 407–425, 2015.

LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. Composite of low-density polyethylene and aluminum obtained from the recycling of postconsumer aseptic packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 5, p. 3183–3191, 2006.

LUIGI, B. Mechanical characterization of composite materials by optical techniques : A review. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 104, p. 192–203, 2018.

MAJEWSKY, M. *et al.* Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 507–511, 2016.

MAJONI, S.; CHAPARADZA, A. Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite. **Thermochimica Acta**, v. 662, n. February, p. 8–15, 2018.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: Engineering and science**. New York: CRC Press LLC, 1999.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

MIANDAD, R. *et al.* Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 822–838, 2016.

MIRANDA, M. R. D. S. **Bagaçõ do sorgo : estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 848–889, 2006.

MOLDOVEANU, S. **Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers**. Oxford: Elsevier, 2005.

MOURA, M. F. de S. F.; MORAIS, A. M. B. de.; MAGALHAES, A. G. de. **Materiais compósitos : materiais, fabrico e comportamento mecânico**. 2. ed. Porto: Publindústria, 2009.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose de bagaço de cano de açúcar**. 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

NEVES, F. L. Novos Desenvolvimentos para reciclagem de embalagens longa vida. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 37., 2004. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2004. p. 1–11.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, n. 15, p. 2417–2433, 2003.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881–1886, 1965.

PAOLI, M. **Degradação Ee estabilização de polímeros**. 2. ed. Campinas: Chemkeys, 2008.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa**. 2007. 165 f. Dissertação (Mestrado em Bionergia) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2007.

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PETTERSEN, M. K.; GÄLLSTEDT, M.; EIE, T. Oxygen barrier properties of thermoformed trays manufactured with different drawing methods and drawing depths. **Packaging Technology and Science**, v. 17, n. 1, p. 43–52, 2004.

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 631–637, 2017.

SAHA, B.; REDDY, P. K.; GHOSHAL, A. K. Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, p. 20–29, 2008.

SAIOTE, R. **Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos**. 2012. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

SANTOS, K. G. *et al.* Isoconversional Kinetic Analysis of Pyrolysis of Sugarcane Bagasse. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1830–1835, 2012.

SCAFFARO, R.; MISTRETTA, M. C.; LA MANTIA, F. P. Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1267–1274, 2008.

- SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. **Plastics packaging : properties, processing, applications, and regulations**. 3. ed. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2016.
- SHARUDDIN, S. D. A. *et al.* A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308–326, 2016.
- SHARUDDIN, S. D. A. *et al.* Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. **Energy Conversion and Management**, v. 148, p. 925–934, 2017.
- SIDDIQUI, M. N. Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 278–285, 2010.
- SIDDIQUI, M. N. *et al.* Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 123–133, 2018.
- SILVA, F. **Estudo da Pirólise de Poliamida-12 em Leito Fluidizado Borbulhante**. 2009. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- SINFRÔNIO, F. S. M. *et al.* Kinect of thermal degradation of low-density and high-density polyethylebne by non-isothermal termogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 393–399, 2005.
- SOGANCIOGLU, M.; YEL, E.; AHMETLI, G. Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 369–381, 2017.
- SORUM, L.; GRONLI, M. G.; HUSTAD, J. E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1217–1227, 2001.
- SOUZA, A. C. **Poliferrocenilamidas: Síntese, Caracterização e Propriedades Térmicas**. 2001. 116 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- SPINACÉ, M. A. da S.; PAOLI, M. A. De. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- STARINK, M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. **Thermochemica Acta**, v. 288, p. 97–104, 1996.
- UEHARA, G. A. **Estudo de blenda polimérica PET/PE aplicado na reciclagem de aparas de filmes multicamadas**. 2013. 179 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Degradação de Poliolefinas Utilizando Catalisadores Zeolíticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 17–21, 2004.

VIDAL, D. B. **Estudo da influência das condições de pirólise de compósito de PEBD/Al na produção de hidrocarbonetos**. 2017. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, p. 01–06, 2011.

WANG, S. *et al.* Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 183–189, 2011.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.

WILLIAMS, P. T. Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 107–120, 2010.

WONG, S. L. *et al.* Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1167–1180, 2015.

XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico**. 2016. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

YANG, Y. *et al.* Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53–68, 2012.

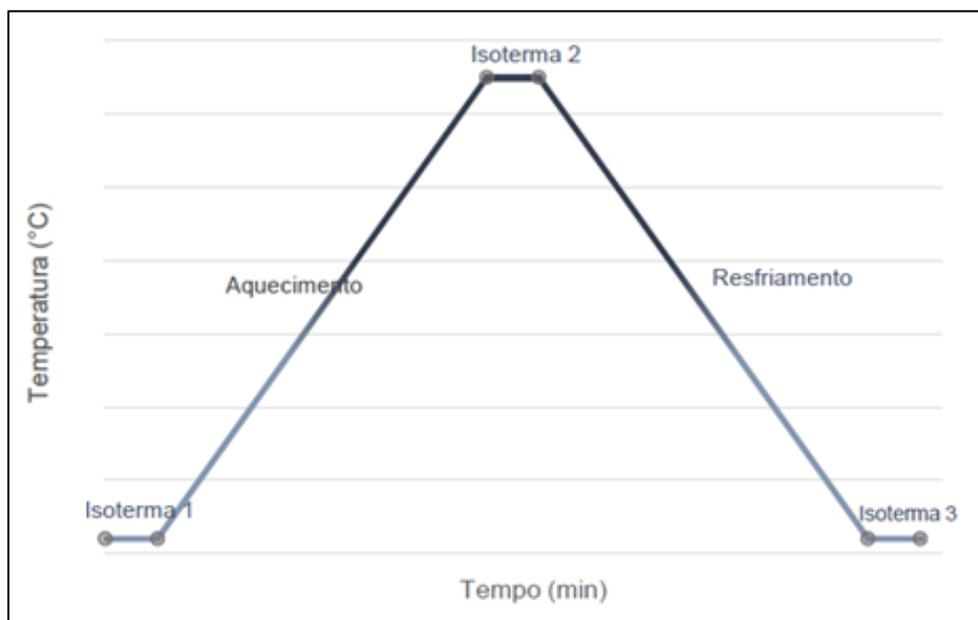
ZHANG, R. *et al.* Exploring to direct the reaction pathway for hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone for future Clean-Energy Vehicles over a magnetic Cu-Ni catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25185–25194, 2017.

ZHU, G. *et al.* Thermal degradation behaviour of resins in aluminium composite under isothermal condition. **Polymer Testing**, v. 61, p. 448–454, 2017.

## **APÊNDICE A – Curva Operacional dos Ensaio Térmicos**

Para cada ensaio se definiu zonas térmicas distintas com temperaturas iniciais e finais, e também o tempo de permanência naquelas condições. Determinou-se 10 minutos de patamar isotérmico para a estabilidade da temperatura instantânea. Os parâmetros térmicos adotados para cada experimento foram dispostos e agrupados em cinco zonas diferentes, como está representada na Figura 20.

**Figura 22 - Curva operacional da análise TG-DSC**

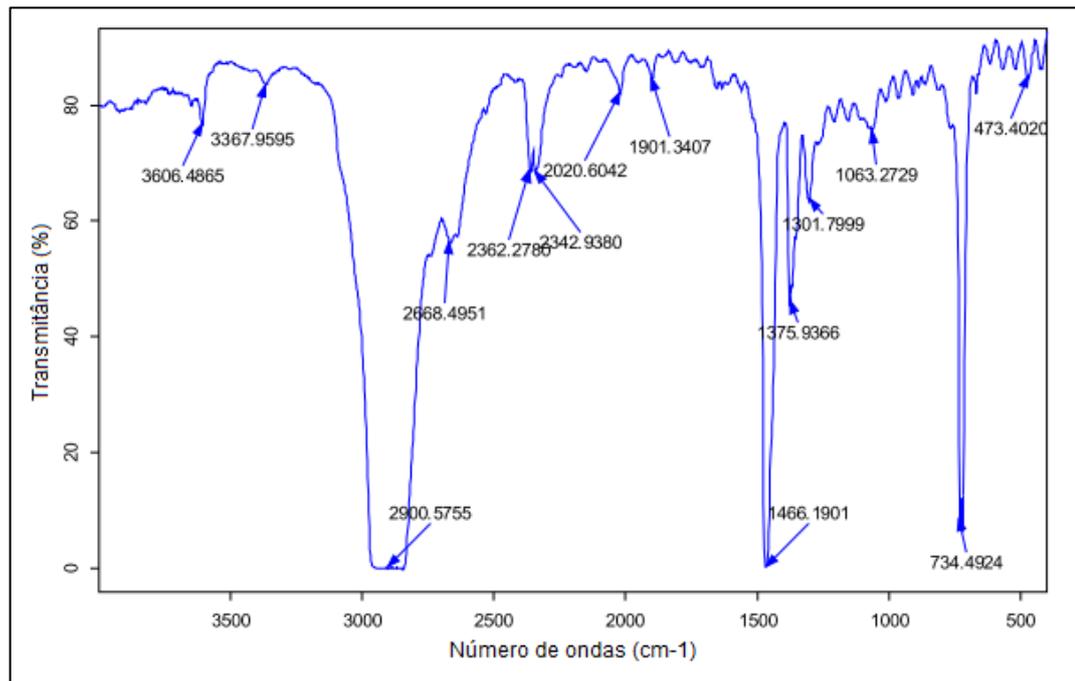


**Fonte: Autoria Própria**

Na calibração para cada taxa de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>, foram executados o branco e o ensaio com amostra envolvendo a repetição de 3 picos de aquecimento e resfriamento seguidos para determinar-se a média da temperatura de fusão e da energia da transformação física. Para cada metal, a temperatura máxima de aquecimento era modificada em relação à temperatura de fusão. Como resultado dessa análise com elementos padrões, obtém-se os coeficientes que melhor ajustam a temperatura experimental e a sensibilidade para o equipamento *Labsys evo*.

Já nos ensaios com o filme polimérico e com o compósito de polímero e alumínio metálico, também para cada taxa de aquecimento de 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>, foram executados ensaios análogos aos da calibração, porém somente com um pico de aquecimento por amostra. Lembrando que foram realizados em triplicata para maior assertividade.

**ANEXO A – Espectrograma Padrão do Polietileno**

**Figura 23 - Espectrograma padrão do polietileno****Fonte: Lefakane; Ndibewu; Netshiozwi (2015)**