ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR GIOVANILTON FERREIRA DA SILVA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 22/02/2006

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da Pirólise de Compósito de Poliéster Insaturado com Fibra de Vidro em Balança Termogravimétrica e Leito Fluidizado

Autor: **Giovanilton Ferreira da Silva**

Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

17/2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

Estudo da Pirólise de Compósito de Poliéster Insaturado com Fibra de Vidro em Balança Termogravimétrica e Leito Fluidizado

Autor: **Giovanilton Ferreira da Silva**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e Fluídos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 22 de Fevereiro de 2006
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Silva, Giovanilton Ferreira da
Si38e Estudo da pirólise de compósitos de poliéster insaturado com fibra de vidro em balança termogravimétrica e leito fluidizado / Giovanilton Ferreira da Silva – Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Caio Glauco Sánchez
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Termogravimétrica. 2. Leito fluidizado 3. Poliésteres. 4. Pirólise. 5. Resíduos industriais. I.Sánchez, Caio Glauco. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Kinetic study of the pyrolysis of unsatured polyester with fiberglass using thermogravimetric analysis and bubbling fluidized bed
Palavras-chave em Inglês: Thermogravimetric analysis. Bubbling fluidized bed. Unsatured polyester
Área de concentração: Térmica e Fluidos
Titulação: Doutor em Engenharia Mecãnica
Banca examinadora: Waldir Antonio Bizzo, Ulf Friedrish Schuchardt, Electro Eduardo Silva Lora e Josmar Davilson Pagliuso
Data da defesa: 22/02/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

TESE DE DOUTORADO

Estudo da Pirólise de Compósito de Poliéster Insaturado com Fibra de Vidro em Balança Termogravimétrica e Leito fluidizado

Autor: **Giovanilton Ferreira da Silva**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

A Banca Examinadora aprovou esta Dissertação/Tese composta pelos membros abaixo:

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez, Presidente
DETF/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
DETF/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt
IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora
UNIFEI/Itajubá

Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso
USP/São Carlos

Campinas, 22 de fevereiro de 2006

Dedicatória:

A Andrea;
Aos meus pais Antonia Ferreira da Silva e José Walter Pereira da Silva;
Aos meus irmãos;
A Oliveira e Enaura

Agradecimentos

Agradecimentos

Ao término desta tese tenho a oportunidade de agradecer aquelas pessoas que sem o apoio e ajuda, com certeza, este trabalho seria uma tarefa árdua. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a professor Caio Glauco Sanchez pela orientação e ajuda no desenvolvimento desta tese. Agradeço aos amigos que encontrei pelo caminho que enriqueceram minha vida e fizeram as jornadas passadas, e as ainda por vir valerem a pena.: Kelly Frigo Valverde, Alexandre Valverde, Caio Valverde, Fernando Camargo, Fernado Resende, Paulo Leço, Júlio Dainezi, Nuno, Luciana, Algeir (Dj), Fagundes, Nivaldo (Teo), Alexandre, Zé Otávio, João Paulo, Irismar Hipólito, Hilton Junior, Gilber, Luis Augusto (Guto), Romilda Fernandez, Alzira, Anderson, Pedro, Alzivane, Alzilene, Genilson Ferreira (Bubola), Verrusca, Ana Cicília e José Walter (Zé), Dea e Heloisa.Quero também expressar minha gratidão aos amigos do laboratório pelo espírito profissional, pela estima e amizade a mim dedicados nos momentos de troca de idéias e descontração: Luiz Zanaga, Luis Gama, Luiz Lima, Lincon e Cleusinha. Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não seria realizado. E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico (CNPQ) pela concessão da bolsa.

Cara do Brasil
Eu estava esparramado na rede
jeca urbanóide de papo pro ar
me bateu a pergunta, meio à esmo:
na verdade, o Brasil o que será?
O Brasil é o homem que tem sede
ou quem vive da seca do sertão?
Ou será que o Brasil dos dois é o mesmo
o que vai é o que vem na contra-mão?
O Brasil é um caboclo sem dinheiro
procurando o doutor nalgum lugar
ou será o professor Darcy Ribeiro
que fugiu do hospital pra se tratar
A gente é torto igual Garrincha e Aleijadinho
Ninguém precisa consertar
Se não der certo a gente se virar sozinho
decerto então nunca vai ...

Celso Viáfora

Resumo

Silva, Giovanilton Ferreira da, Estudo da Pirólise de compósito de Poliéster Insaturado com Fibra de Vidro em Balança Termogravimétrica e Leito Fluidizado Borbulhante, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 188 p. Tese (Doutorado).

Objetivo deste trabalho foi obter os parâmetros cinéticos do poliéster insaturado com fibra de vidro em balança termogravimétrica e a aplicação do leito fluidizado como reator de pirólise. Primeiramente foi feito um estudo para escolher o modelo cinético a partir dos dados obtidos na balança termogravimétrica. O resultado apontou o modelo de primeira ordem como o mais adequado. Foi feito um planejamento fatorial 22 a fim de avaliar a influência que as variáveis, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula, tiveram nos parâmetros cinéticos. Os resultados do planejamento fatorial mostraram que a taxa de aquecimento foi o fator mais importante seguido do diâmetro da partícula, e não houve interação entre os fatores. A energia de ativação foi inversamente proporcional com a taxa de aquecimento e diretamente proporcional com o diâmetro da partícula. A taxa de 10 C/min foi a taxa que forneceu os melhores parâmetros cinéticos. Para leito fluidizado foi proposto um planejamento fatorial 23 para avaliar a influência das variáveis, temperatura, velocidade de fluidização e altura do leito fluidizado, tiveram no rendimento da fração liquida, gasosa e sólida. Os resultados mostraram que a temperatura foi a variável que mais influenciou o processo de pirólise em leito.

Palavras Chave

Análise Termogravimétrica, Leito Fluidizado borbulhante, poliéster insaturado.

Abstract

Silva, Giovanilton Ferreira da, *Kinetic study of the pyrolysis of unsatured polyester with fiberglass using thermogravimetric analysis and bubbling fluidized bed*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 188 p. Tese (Doutorado).

The aim of this work was to find out the kinetic parameters of unsatured polyester with fiberglass using thermogravimetric analysis, and to apply a fluidized bed like pyrolysis reactor. Firstly, it was selected a kinetic model most suitable to use with obtained data from thermogravimetric analysis. The results pointed the first order model like most suitable. It was performed a factorial analysis 2^2 in order to analyze the system. The experimental variables have varied simultaneously and systematically (heating rate and particle diameter). The response-variables were used to evaluate the kinetic parameters. The experimental results of the factorial design showed that heating rate was the effect more significant and there were not interactions between the studied variables. The results showed that activity energy decreased when the heating rate increased and, it increased with increasing particle diameter. The heating rate of 10 °C/min achieved the best kinetic parameters. Statistical method was applied to fluidized bed followed a 2^3 factorial design to evaluate the influence of variables: temperature, fluidized rate and height of fluidized bed. Response variables were yield of oil, yield of gas and, yield of solid. The results showed that temperature was the variable most significant for the pirolysis process at fluidized bed.

Key Words

thermogravimetric analysis, bubbling fluidized bed, unsatured polyester

Índice

página

Lista de Figuras ..... *xxi*

Lista de Tabelas..... *xvi*

Nomenclatura..... *xviii*

1 Introdução..... 01

2 Revisão da Literatura..... 14

2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)..... 14

2.1.1 Estudo cinético em TG..... 17

2.1.1.1 Métodos diferenciais..... 21

2.1.1.2 Métodos integrais..... 23

2.1.1.3 Reações paralelas..... 28

2.2 Leito Fluidizado Borbulhante..... 34

2.2.1 Relações Fluidodinâmicas..... 37

2.2.1.1 Velocidade mínima de fluidização..... 37

2.2.1.2 Porosidade do leito na condição de mínima fluidização..... 39

2.2.1.3 Velocidade terminal de uma partícula..... 40

2.2.1.4 Expansão do leito fluidizado..... 41

2.2.1.5 Fluxo volumétrico do gás..... 43

2.2.1.6 Determinação do diâmetro e velocidade das bolhas no leito..... 43

2.2.1.7 Coeficiente de transferência de massa..... 46

2.2.1.8 Coeficiente de transferência de calor gás partícula em leito fluidizado..... 48

2.2.1.9 Arraste de partículas e elutriação..... 50
2.2.2 Pirólise em Leito Fluidizado..... 54
2.3 Poliéster Insaturado..... 58
2.3.1 Alternativas para Reciclagem do Poliéster Insaturado..... 63
2.3.1.1 Reciclagem mecânica..... 64
2.3.1.2 Reciclagem química..... 65
2.3.1.3 Reciclagem energética..... 67
2.3.1.4 Pirólise de poliéster insaturado..... 68
2.3.1.5 Leito fluidizado..... 69
3 Materiais e Métodos..... 71
3.1 Ensaios em Balança Termogravimétrica..... 71
3.1.1 Materiais e Equipamentos..... 71
3.1.2 Metodologia..... 73
3.1.2.1 Planejamento experimental..... 74
3.1.2.2 Preparação e realização dos experimentos..... 75
3.1.2.3 Tratamento dos dados obtidos..... 77
3.2 Ensaios em Leito Fluidizado..... 77
3.2.1 Caracterização dos Materiais..... 78
3.2.1.1 Análise granulométrica do poliéster insaturado..... 78
3.2.1.2 Análise imediata poliéster insaturado..... 80
3.2.1.3 Análise elementar poliéster insaturado..... 81
3.2.1.4 Poder calorífico do poliéster insaturado..... 81
3.2.1.5 Densidade da partícula de poliéster insaturado e areia..... 83
3.2.1.6 Análise granulométrica do material inerte (areia)..... 83
3.2.1.7 Determinação experimental da velocidade de mínima fluidizarão da areia..... 84
3.2.2 O Reator de Leito Fluidizado..... 85
3.2.2.1 Sistema de aquecimento..... 87
3.2.2.3 Sistema de amostragem dos produtos de pirólise..... 89

3.2.2.3 Sistema de amostragem dos produtos de pirólise..... 89

3.2.2.4 Sistema de análise do gás produzido pela pirólise.... 90

4 Equacionamento e Cálculos..... 92

5 Resultados e Discussões..... 95

5.1 Resultados da escolha do modelo cinético a partir de ensaios em balança termogravimétrica..... 95

5.2 Resultado do Planejamento fatorial da pirólise do poliéster insaturado por termogravimétrica..... 100

5.3 Resultado da influência da taxa de aquecimento nos parâmetros cinéticos da pirólise do poliéster insaturado em balança termogravimétrica..... 107

5.4 Resultado da influência do diâmetro da partícula nos parâmetros cinéticos da pirólise do poliéster insaturado em balança termogravimétrica..... 120

5.5 Resultado da pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado..... 129

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos..... 144

6.1 Conclusões..... 144

6.2 Sugestões para trabalho futuro..... 146

7 Referências Bibliográficas…… 147

Apêndices A..... 168

A.1 Programa em MATLAB 6.5 para o cálculo dos parâmetros cinéticos..... 168

A.2 Programa em MATLB 6.5 para cálculo dos parâmetros fluidinâmicos do reatror de leito fluidizado..... 174

Lista de Figuras

página

Figura 1.1 – As Rotas dos Resíduos Sólidos..... 05

Figura 1.2 – O reator de leito fluidizado borbulhante..... 13

Figura 2.1 – Característica de uma curva TG..... 15

Figura 2.2 – Curva DTG de uma reação de decomposição térmica..... 16

Figura 2.3 – Modelo de reação simples..... 17

Figura 2.4 – Mecanismo da pirólise em duas reações paralelas [Bradbury *et al*., 1979]..... 30

Figura 2.5 – Mecanismo da pirólise em três reações paralelas [Agrawal, 1988]..... 31

Figura 2.6 – Mecanismo da pirólise com uma etapa intermediaria e duas reações paralelas [Tang e Neil, 1964]..... 32

Figura 2.7 – Mecanismo da pirólise com reações primárias e secundárias [Koufopamos e Papayannakos, 1989]..... 33

Figura 2.8 – Queda de pressão contra velocidade do fluido para os leitos fixo e fluidizado..... 35

Figura 2.9 – Processo de coalescência das bolhas durante a sua ascensão num leito fluidizado adaptado de Darton, 1977..... 44

Figura 2.10 – Análise da transferência de calor gas-partícula em um elemento do leito fluidizado..... 49

Figura 2.11 – Esquema do perfil de concentração de sólidos ao longo de um reactor de leito fluidizado a operar no regime borbulhante adaptado de Kunni e Levenspiel, 1990..... 51

Figura 2.12 – Mecanismo de projeção de partículas do leito para o *freeboard* de um leito fluidizado a operar no regime borbulhante adaptado de Kunni e Levenspiel, 1991 52

Figura 2.13 – Compostos utilizados na produção de resinas de poliéster insaturado. 59

Figura 2.14 – Reação de policondensação para obtenção do poliéster insaturado 60

Figura 3.1 – Esquema de uma balança termogravimétrica 72

Figura 3.2 – Balança termogravimétrica 76

Figura 3.3 – Tela apresentação do programa da BP Engenharia 77

Figura 3.4 – Determinação da velocidade mínima de fluidização 85

Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema experimental do reator de leito fluidizado para pirólise do poliéster insaturado 86

Figura 3.6 - Curva de calibração para descarga do poliéster insaturado 88

Figura 3.7 – Sonda isocinética para amostragem dos produtos de pirólise do poliéster em leito fluidizado 89

Figura 3.8 – Cromatógrafo GC-90 utilizado para análise do gás de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado 90

Figura 5.1 – Regressão Regressao linear para a curva de TGA do poliéster insatuado de 1 mm e taxa de 20 ºC/min utilizando modelo de modelo de contração de esfera 98

Figura 5.2 – Gráfico normalizado da perda de massa em função do tempo para os modelos F1, R3 e dados experimentais com taxa de aquecimento de 20ºC/min 100

Figura 5.3 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial, nível de confiança de 95 % 103

Figura 5.4 – Gráfico das médias marginais para planejamento fatorial 2^2 104

Figura 5.5 – Gráfico da interpretação geométrica dos efeitos do planejamento fatorial 105

Figura 5.6 – Gráfico de resíduos contra as respostas previstas de energia de ativação para o modelo linear do planejamento 2^2 com ponto central... 107

Figura 5.7 – Curvas termogravimétricas para poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5, 10, 15 e 20 ºC/min obtidas em atmosfers de nitrogênio (50ml/min) 109

Figura 5.8 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5, 10, 15 e 20 ºC/min obtidas em atmosfers de nitrogênio (50ml/min)..... 110

Figura 5.9 – Gráfico para determinação dos parâmetros cinéticos pelo método integral em diferentes taxas de aquecimento..... 112

Figura 5.10 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 5ºC/min..... 115

Figura 5.11 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 10 ºC/min..... 116

Figura 5.12 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 15ºC/min..... 116

Figura 5.13 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 20ºC/min..... 117

Figura 5.14 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5ºC/min 118

Figura 5.15 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 10ºC/min..... 118

Figura 5.16 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 15ºC/min..... 119

Figura 5.17 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 20ºC/min..... 119

Figura 5.18 – Curva da variação temporal da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43; 0,79; 3,9 e 5,66 mm..... 121

Figura 5.19 – Curva da variação temporal da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43 e 5,66 mm..... 122

Figura 5.20 – Curva da variação da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em função da temperatura em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43 e 5,66 mm..... 123

Figura 5.21 – Curva da variação temporal da conversão da perda de massa do poliéster insaturado balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43; 0,79; 3,9 e 5,66 mm..... 124

Figura 5.22 – Curvas das taxas de conversão do poliéster insaturado com fibra de vidro para os diâmetros 5,66, 3,90, 0,79 e 0,43 mm obtidas em atmosfers de nitrogênio (50ml/min)..... 125

Figura 5.23 – Curvas das taxas de conversão do poliéster insaturado com fibra de vidro para os diâmetros 5,66, e 0,43 mm obtidas em atmosfers de nitrogênio (50ml/min)..... 127

Figura 5.24 – Gráfico para determinação dos parâmetros cinéticos pelo método integral para os diâmetros de 0,43, 0,79, 3,90 e 5,66 mm..... 128

Figura 5.25 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração gasosa.... 131

Figura 5.26 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração diluída.... 132

Figura 5.27 – Foto da rosca transportadora após o aquecimento do leito..... 133

Figura 5.28 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração sólida..... 134

Figura 5.29 – Gráfica das médias marginais para planejamento fatorial 23 com ponto central para rendimento da fração sólida..... 135

Figura 5.30 – Entrada e saída do ciclone bloqueado pelo poliéster insaturado agregado a areia..... 136

Figura 5.31 – Resíduo de poliéster insaturado agregado a areia retirado do corpo do reator..... 136

Figura 5.32 – Curva de perda de massa do resíduo sólido retirado do interior do reator..... 137

Figura 5.33 – Perfil de temperatura do leito fluidizado para os experimentos em batelada..... 139

Figura 5.34 – Perfis de Concentração de CO para o processo de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado..... 140

Figura 5.35 – Rendimento da fração gasosa 141

Figura 5.36 – Rendimento da fração líquida..... 142

Lista de Tabelas

página

Tabela 1.1 – Economia de matéria-prima perdida no Brasil em 1996 [Calderoni, 1997]…….……..…. 06

Tabela 2.1 – Valores de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para cada modelo segundo formulação diferencial e integral [Brown, 1988; Heide *et al*., 1975]..... 20

Tabela 2.2 – Seleção de alguns métodos diferenciais para análise dinâmica de TG: (Gráfico linear: $y = mx + c$) [Brown, 1988]..... 23

Tabela 2.3 – Seleção de métodos integrais..... 28

Tabela 2.4 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para PS poliestireno e poliéster insaturado..... 30

Tabela 2.5 – Classificação segundo Geldart, 1986..... 36

Tabela 2.6 – Valores das constantes C_1 e C_2 para calcular a velocidade de mínima fluidização..... 39

Tabela 2.7 – Algumas correlações para predizer a expansão do leito fluidizado..... 42

Tabela 2.8 – Correlações para estimar o tamanho da bolha em leitos fluidizados..... 45

Tabela 2.9 – Correlações para estimar o coeficiente de transferência de massa entrem a fase bolha e a emulsão..... 48

Tabela 2.10 – Correlações para estimar a constante de elutriação..... 54

Tabela 3.1 – Variáveis operacionais e seus respectivos níveis..... 74

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste. Codificados pelas equações $x_1 = \frac{\beta - 12,5}{7,5}$ e $x_2 = \frac{d_p - 2,20}{1,61}$ 75

Tabela 3.3 – Análise granulométrica do poliéster insaturado..... 80

Tabela 3.4 – Análise granulométrica do poliéster insaturado..... 80

Tabela 3.5 – Normas ASTM para a realização da análise imediata..... 81

Tabela 3.6 – Análise imediata do poliéster insaturado com fibra de vidro..... 81

Tabela 3.7 – Resultado da análise elementar do poliéster insaturado..... 81

Tabela 3.8 – Poder calorífico do poliéster insaturado..... 83

Tabela 3.9– Característicos físico-químicos do material inerte (areia) e poliéster insaturado..... 83

.

Tabela 3.10 – Distribuição granulométrica do material inerte utilizado no leito..... 84

Tabela 3.11 – Condições de operação do cromatógrafo..... 91

Tabela 5.1 – Valores dos modelos cinéticos analisados para taxa de aquecimento de 20ºC/min e diâmetro 4 mm 98

Tabela 5.2 – Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto Central..... 101

Tabela 5.3 – Resultados de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central tendo como reposta a energia de ativação..... 101

Tabela 5.4 - Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central, para determinação da energia de ativação do poliéster insaturado por termogravimetria..... 102

Tabela 5.5 – Análise de variância do planejamento fatorial com ponto central..... 106

Tabela 5.6 – Comparação entre os valores de vários parâmetros para as quatro taxas de aquecimento..... 111

Tabela 5.7 – Comparação entre as áreas das curvas de DTG..... 114

Tabela 5.8 – Energia de ativação, fator de freqüência e coeficiente de correlação para os quatro diâmetros 0,43; 0,79; 3,90 e 5,66 mm..... 127

Tabela 5.9 – Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^3 com ponto Central..... 129

Tabela 5.10 – Resultados de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central tendo como reposta o rendimento de gás, rendimento líquido e rendimento de sólidos..... 130

Nomenclatura

Letras Latinas

A	–	fator de freqüência	s^{-1}
Ai	–	área na secção transversal do reator	m^2
Ao	–	área do distribuidor por orifício	m^2
Ar	–	número de Archimedes	
ATG	–	análise termogravimétrica	
b	–	constante dimensional	$MJ/Nm^3°C$
B	–	expressão logarítmica da Equação Geral da Cinética Química	
Cp	–	calor especifico	
$\mathbf{C_D}$	–	coeficiente de descarga	
db	–	diâmetro de bolha	m
dbmx	–	diâmetro de bolha máximo estável	m
db0	–	diâmetro de bolha formada no distribuidor	m
db(z=H)	–	diâmetro de bolha no topo do leito expandido	m
$\mathbf{d_p}$	–	diâmetro da partícula	mm

dr	–	diâmetro do reator	mm
D	–	desvio padrão	
DTG	–	curva de termogravimetria derivativa	
E	–	energia de ativação	kJ/mol
$\mathbf{E_\infty}$	–	fluxo de arrastamento de partículas de tamanho dp,i acima de TDH	kg/m^2s
E_∞^i	–	. constante de elutriação, kg/(m2□s)	
g	–	aceleração da gravidade	m/s
H	–	altura do leito expandido	m
Hmf	–	altura do leito às condições de mínima fluidização,	m
I	–	integral da temperatura	
k	–	número de fatores num planejamento experimental	
K	–	constante cinética de reação	
Km	–	coeficiente de transferência de massa	$\frac{m^3 gas}{m^3 bolha \cdot s}$
Kbe	–	coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão	$\frac{m^3 gas}{m^3 bolha \cdot s}$
L	–	comprimento do leito	m
M	–	descarga de sólidos fornecida pela rosca	g/min
M_{ar}	–	vazão mássica de ar	Kg/h
$\mathbf{M_{N2}}$	–	vazão mássica de N_2	Kg/h
$\mathbf{M_{H20}}$	–	vazão mássica de H_2O	Kg/h
$\mathbf{M_{CO2}}$	–	vazão mássica de CO_2	Kg/h
$\mathbf{M_{GLP}}$	–	vazão mássica de GLP	Kg/h
m	–	massa da amostra de poliéster insaturado	g
mb	–	massa de inerte no leito	kg
$\mathbf{m_f}$	–	massa final da amostra	g

$\mathbf{m_0}$	–	massa inicial da amostra	g
$\mathbf{m_t}$	–	massa total	g
n	–	ordem da reação	
N	–	número de peneiras	
NBR	–	Norma Brasileira de Resíduo	
Nu	–	número de Nusselt	
$\mathbf{P_A}$	–	pressão do gás	atm
Par	–	Pressão de ar	atm
$\mathbf{P_{GLP}}$	–	Pressão do GLP	atm
$\mathbf{Q_T}$	–	vazão do gás de fluidização	Nm^3/s
$\mathbf{Q_{N2}}$	–	Vazão volumétrica de N_2	Nm^3/s
$\mathbf{Q_{H20}}$	–	Vazão volumétrica de H_2O	Nm^3/s
$\mathbf{Q_{CO2}}$	–	vazão volumétrica de CO_2	Nm^3/s
q	–	taxa de aquecimento	°C
R	–	constante dos gases	$kJ/mol \cdot K$
$\mathbf{R_i}$	–	raio instantâneo da partícula	m
$\mathbf{R_{mf}}$	–	número de Reynolds na fluidização mínima	
$\mathbf{r_0}$	–	raio inicial da partícula	m
Re	–	número de Reynolds	
T	–	temperatura	°C
$\mathbf{T_0}$	–	temperatura inicial da reação	°C
$\mathbf{T_f}$	–	temperatura do leito fluidizado	°C
$\mathbf{T_r}$	–	temperatura de referência	°C
t	–	tempo	s
$\mathbf{U_o}$	–	velocidade superficial de fluidização	m/s

$\mathbf{U_{mf}}$	–	velocidade de mínima fluidização	m/s
$\mathbf{U_b}$	–	velocidade de bolha	m/s
$\mathbf{U_t}$	–	velocidade terminal da partícula	m/s
V	–	velocidade de liberação de voláteis	m/s
Vg	–	volume de gás	m^3
Vb	–	volume de bolhas	m^3
W	–	massas normalizadas	
x	–	fração mássica de partículas	
z	–	altura no leito acima do distribuidor	m
$\mathbf{\Delta P}$		queda pressão no leito fluidizado	

Letras Gregas

α	–	fração de reação	
β	–	taxa de aquecimento	°C/min
χ	–	coeficiente de transferência de massa adimensional característico do leito, *cross-flow factor* ou número de renovações de bolha	
δ	–	desvio padrão	
δ_e	–	fração de vazios na fase de emulsão	
ε	–	porosidade do leito	
ε_{mf}	–	porosidade do leito na condição de mínima fluidização	
ε_b	–	fração de volume ocupado pelas bolhas	
μ	–	viscosidade cinemática do gás	
ρ_{N2}	–	Massa específica de N_2	kg/m^3
ρ_{H2O}	–	Massa específica de H_2O	kg/m^3

ρ_{CO2}	–	Massa específica de CO_2	kg/m^3
ρ_s	–	Densidade dos sólidos	kg/m^3

Subscritos

0 – propriedade avaliada no tempo inicial

b – fase bolha

c – carvão

cel – celulose

f – propriedade avaliada no tempo final

g – gás

i – propriedade avaliada no tempo inicial

mf – fluidização mínima

r – valor de referência

v – voláteis

Abreviações

DCT – detector de condutividade térmica

DTG – curva de termogravimetria derivativa

GLP – gás liquefeito de petróleo

RSM – Response Surface Methodology – metodologia de superfície de resposta

PE – polietileno

PET – politereftalato de etileno

PP – polipropileno

PS – poliestireno

PVC – poli cloreto de vinila

TDH – Transport Disengaging Heigh

TG – análise termogravimétrica

TGA – análise termogravimétrica

.....

Siglas

DETF - Departamento de Engenharia Engenharia Térmica e Fluidos

ABMACO – Associação Brasileira Materiais Compósito

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana de Ensaios de Materiais

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICTAC – Internacional Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

SIGRS – Sistema Integrado de Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Capítulo 1

Introdução

No passado, uma atenção superficial foi dada à eficiência ambiental e energética. Entretanto, ao se considerar a população do planeta no início do século XXI, estimada em 6,2 bilhões de habitantes, que geram mais de um bilhão de toneladas de resíduos sólidos a cada ano, sendo cerca de 83 milhões a parte brasileira, Zanin e Mancini, (2004) e IBGE, (2002). Observa-se uma clara necessidade de mudança nos paradigmas, cientifico, sócio-político, cultural e ambiental, pois essa situação tem sido avaliada como insustentável para o planeta.

Com o aumento da produção mundial de petróleo e o avanço tecnológico, os materiais usualmente conhecidos como "plásticos" experimentaram, a partir da segunda metade do século XX, uma extraordinária evolução. Conseqüentemente, quantidades cada vez maiores desses materiais vêm sendo produzidas. O uso crescente de materiais plásticos causa no meio ambiente, impacto que vai desde o esgotamento das fontes de petróleo e gás natural ao desequilíbrio ecológico, visto que é um produto de difícil degradabilidade.

Por outro lado, a sociedade, nesse mesmo período, não investiu esforço equivalente, nem mostrou similar capacidade de usar com parcimônia seus recursos não renováveis e, tão pouco, encontrou soluções adequadas para deposição de resíduos sólidos oriundos da utilização de materiais plásticos.

O nascimento de uma nova concepção, comumente chamada de sustentabilidade, exigirá de setores públicos e privados, ações conjuntas para implementar políticas públicas referente aos resíduos sólidos. Ou seja, novos comportamentos de todos os setores para garantir que os

resíduos sejam produzidos em menos quantidade já na fonte geradora. Nessa perspectiva, segundo Demajorovic, (1995), as novas prioridades em relação aos resíduos devem ser direcionadas para:

- Evitar ou, quando não for possível, diminuir a produção de resíduos.
- Reutilizar ou, quando não for possível, reciclar os resíduos.
- Utilizar a energia presente nos resíduos.
- Dispor adequadamente os resíduos sem valor.

Há uma clara mudança de enfoque na questão do lixo, palavra associada a qualquer coisa imprestável, nociva e que não tem valor econômico, passa ser substituída por resíduo. O termo resíduo engloba os diversos objetos utilizados pelo homem que tenham perdido sua utilidade para cumprir o fim a que foram destinados inicialmente. Entretanto, a reutilização de resíduos, que se pode efetivar de várias formas (reciclagem, recuperação energética, compostagem, reutilização direta) é importante quanto aos aspectos ambientais, sanitários, sociais, energéticos e econômicos, aproximando-se da visão de que resíduo pode significar matéria-prima fora do lugar ou dinheiro jogado fora.

No Brasil, segundo a NBR–10.004, classificação da ABNT, (1987), resíduos sólidos são todos aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam da atividade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, de serviços, de varrição ou agrícola.

A conceituação anterior é por demais ampla, para resolver esse problema, a ABNT elaborou e vinculou a NBR–10.004;

a) NBR–10.005 – Lixiviação de resíduos – Procedimento, estabelece os critérios para realização do ensaio de lixiviação, que consiste na separação de certas substâncias contidas nos resíduos industrias por meio de lavagem ou percolação.
b) NBR–10.006 – Solubilização de resíduos – Procedimento; estabelece os critérios para realização do ensaio solubilização, visando tornar uma amostra de um resíduo solúvel em água e avaliar a concentração dos elementos ou materiais contidos no extrato.
c) NBR – 10.007 – Amostragem de resíduos – estabelece os critérios de coleta e seleção de uma amostra, que será analisada como representativa de um todo. A

partir desses critérios e ensaios, os resíduos sólidos são classificados e podem ser enquadrados em uma das classes a seguir:

- **Classe I** – perigosos: são aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, ou ainda os inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.
- **Classe II** – não–inertes: são aqueles que não se enquadram nas classes I e III, e que podem ser combustíveis, biodegradáveis ou solúveis em água.
- **Classe III** – inertes: são aqueles que, ensaiados segundo o teste de solubilização da norma ABNT NBR 10.006, não representa qualquer de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se os padrões de cor, turbidez, sabor e aspecto.

Os plásticos são classificados como classe II. Com relação ao comportamento de degradação, os polímeros naturais como a celulose, por exemplo, sofrem biodegradação com relativa facilidade. Já os polímeros sintéticos, normalmente derivados do petróleo, apresentam uma alta resistência a esse processo. Essa propriedade, muito desejada enquanto o material é utilizado, tornar-se um problema muito grande quando o mesmo é descartado nos lixões e aterros sanitários.

Os plásticos são classificados dentro de uma classe de materiais chamados polímeros, naturais ou sintéticos, são constituídos essencialmente por macromoléculas formadas por unidades que se repetem dezenas e até milhares de vezes, ao longo de uma seqüência em cadeia. O termo polímero deriva do grego, *poli* (muitas) e *mero* (unidades repetitivas).

Há vários tipos de polímeros sintéticos, os quais podem s com base na estrutura química da molécula, na reação de obtenção do polímero, no comportamento termomecânico etc. A classificação mais conhecida e utilizada é a que se baseia no comportamento termomecânica: *elastômeros* e *plásticos*. Os plásticos, por sua vez, são divididos em termoplásticos e termofixos.

Os termoplásticos são materiais poliméricos capazes de ser repetidamente amolecidos e moldados pelo aumento da temperatura e endurecidos pela diminuição da temperatura. Essas mudanças cíclicas na forma e estado desses polímeros, com a variação da temperatura são

possíveis por serem devidas apenas alterações físicas de suas moléculas, e não químicas. O aquecimento não promove reações químicas entre as cadeias poliméricas, apenas desfaz as interações físicas mais fortes, tornando o material moldável.

Os termofixos, ao contrário dos termoplásticos, têm a característica de apresentar ligações químicas entre as macromoléculas após sofrerem reação comumente conhecida como cura. Essa reação é caracterizada pela formação de uma quantidade muito grande de ligações covalentes entre as cadeias de polímeros, chamadas de ligações cruzadas. A reação de cura normalmente é provocada com aquecimento, e após essa reação as macromoléculas formam uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional, que não pode ser desfeita por simples aplicação de calor. Dessa forma, os plásticos termofixos, ao serem submetidos ao primeiro ciclo de amolecimento por aquecimento, moldagem e endurecimento por resfriamento, não podem ser novamente amolecidos e moldados.

Nessa classe de polímeros, os exemplos mais típicos são os poliésteres. Os polímeros de poliéster são caracterizados pela presença do grupo éster na cadeia principal. São basicamente formados pela reação entre ácidos carboxílicos polifuncionais com álcoois polifuncionais. Dependendo dos monômeros envolvidos, podem resultar em materiais com vasta gama de propriedades e são classificados em poliésteres saturados e insaturados.

As rotas de destinação e disposição final dos resíduos sólidos podem ser hierarquizadas. Quando esta hierarquia está baseada no critério de resíduo final mínimo, é conhecida como Sistema Integrado de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (SIGRS), Serôa e Chermont, (1996). Esta destinação pode ser para a reciclagem, para a compostagem ou para a geração de energia – a partir da queima, da gaseificação e pirólise, para um aterro sanitário, de acordo com as três fases finais do SIGRS, como mostra a Figura 1.

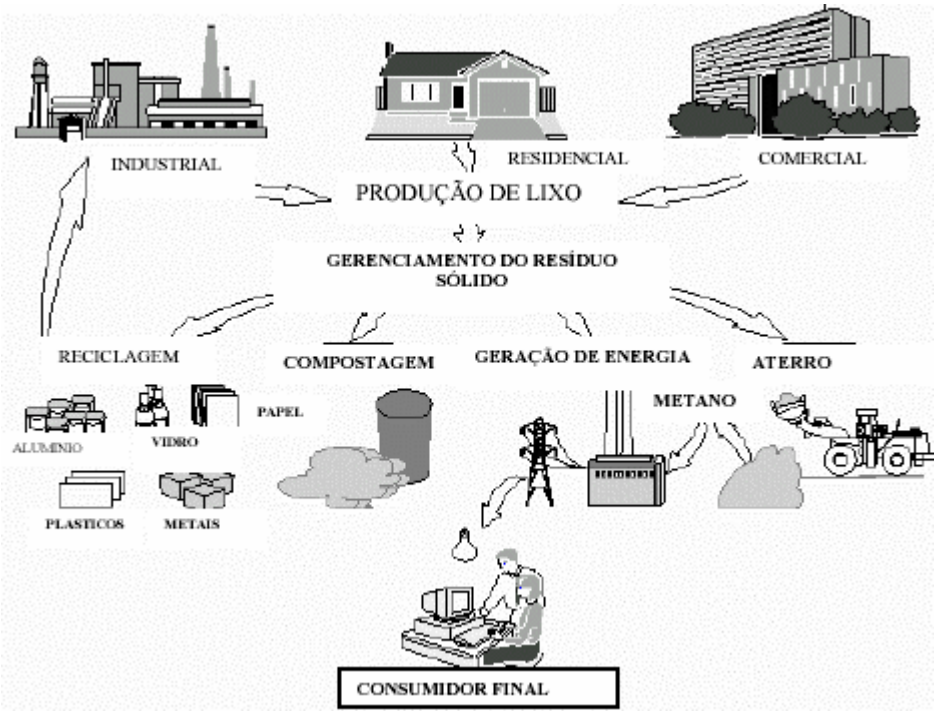

Figura 1.1 – As Rotas dos Resíduos Sólidos.

Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 1989 do IBGE [http://www.ibge.gov.br] informa que 85 % do total de resíduos gerado no país eram coletados, sendo que apenas 10 % do material coletado tinha destinação apropriada. O dado alarmante é que o país tem um baixo índice de reciclagem, menos de 30 %, com exceção das latas de alumínio.

E o Brasil só alcança esse número devido à presença dos "catadores", pessoas que tem sua subsistência ligada à atividade de "catar lixo" e, que mostra um país extremamente excludente e desigual. Por isso, a questão dos resíduos sólidos no Brasil não pode ser abordada apenas pelo enfoque de desenvolvimento tecnológico, mas tem que está articulada com políticas publicas, que permitam ações normativas, sociais, operacionais, financeiras e de planejamento para os resíduos sólidos.

Por outro lado, esse imenso desperdício poder ser transformado em fator de desenvolvimento e renda. Com base em Calderoni, (1997), o valor monetário desse desperdício alcança os R$ 3,4 bilhões/ano, referindo-se à redução de extração da bauxita para latas de alumínio; barrilha, areia, feldspato e calcário para o vidro; madeira e produtos químicos para o papel; resinas termoplásticas para o plástico; e ferro-gusa para a lata de aço, cujos cálculos podem ser acompanhados na referida Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Economia de matéria-prima perdida no Brasil em 1996, Calderoni, (1997).

Recicláveis	PRODUÇÃO (Mil Ton/ano)	ÍNDICE DE RECICLAGEM (%)	CUSTO POR TONELADA (R$/Ton)	ECONOMIA PERDIDA (R$ mil)
Lata de Alumínio	66	70,0	12,00	1.188
Vidro	800	35,1	97,42	50.590
Papel	5.798	31,7	184,22	729.514
Plásticos	2.250	12,0	1.310,00	2.593.800
Lata de aço	600	12,0	122,00	60.024
Total	9.514			

A produção exagerada de resíduos sólidos e a disposição final sem critérios representam um desperdício de materiais e de energia. Em condições adequadas, estes materiais poderiam ser reutilizados, diminuindo assim: O consumo dos recursos naturais; a necessidade de tratar, armazenar e eliminar os dejetos; os riscos para saúde e para o meio ambiente.

Do ponto de vista sanitário e ambiental, a adoção de soluções inadequadas para o problema dos resíduos sólidos faz com que seus efeitos indesejáveis se agravem: os riscos de contaminação do solo, do ar e da água, a proliferação de vetores e de doenças. Com a maior concentração de pessoas nas cidades e o aumento da produção residencial e industrial de resíduos sólidos, os locais de tratamento e destinação final devem inspirar maiores cuidados, de modo a não tornar irreversíveis os danos ambientais daí decorrentes.

No caso especifico da reciclagem de materiais plásticos, a Sociedade Americana de Ensaios de Materiais (ASTM), normalizou uma divisão dos tipos reciclagem de plásticos, de modo a uniformizar conceitos. Essa divisão engloba [*American Society for Testing and Materials*, 1991]:

- ✓ **Reciclagem primaria:** quando a matéria prima é de fonte absolutamente confiável e limpa, como no caso da indústria de plásticos.O processo envolve normalmente seleção e moagem.

- ✓ **Reciclagem secundária:** quando a matéria-prima é de resíduos sólidos urbanos o processo também se baseia em seleção, lavagem, secagem, moagem e processamento.
- ✓ **Reciclagem terciária:** quando o processo utilizado para reciclar o plástico tem por base a despolimeração, ou seja, descompõe-se quimicamente o material, tendo por produtos: monômeros e outros produtos de baixa massa molar.
- ✓ **Reciclagem quaternária:** quando o processo utilizado para reciclar o plástico é a combustão, com o aproveitamento do seu conteúdo energético.

Existe uma outra classificação dentro norma da ASTM, segundo Wiebeck e Piva, (1999), que reporta que tipo de processo o material plástico sofrerá, e que divide a reciclagem de plásticos em:

- ✓ **Reciclagem mecânica:** quando o plástico passa por etapas de seleção, lavagem, secagem, moagem, aglutinação e reprocessamento, originando o grânulo ou uma peça de plástico reciclado.
- ✓ **Reciclagem química:** quando o plástico passa pela despolimerização visando à destruição da estrutura polimérica, inclusive da cadeia principal.
- ✓ **Reciclegem energética:** quando o plástico passa por combustão. Produtos finais são: a energia e a emissão de gases de combustão.

O potencial da utilização de resinas de poliéster insaturado reforçadas com fibra de vidro tem sido explorado há bastante tempo nas indústrias aeroespacial, de construção civil, de transporte, entre outras.

O Químico sueco Jons Jacob Berzelius foi o responsável pela primeira tentativa de produzir o poliéster, empregando ácido tartárico e glicerol Rosa, (1999). Carleton Ellis, em 1937, observou que adição de monômeros insaturados ao poliéster aumentava a velocidade de cura, possibilitou a produção comercial, desenvolvida em 1941-1942 pela Plate Glass Co, com o nome de Allymer CR39. A partir de 1942 começou a sua utilização com reforço de fibra de vidro em tanques e em pecas de avião e final dos anos quarenta já tinha se expandido para outras aplicações Rosa, (1999) e Blass, (1988).

Os poliésteres insaturados estão entre os termofixos mais utilizados industrialmente porque apresentam, além de custo relativamente baixo, as seguintes características, Lawrence, (1960).

- Facilidade de manuseio na forma liquida;
- Estabilidade térmica e dimensional;
- Cura rápida;
- Boa resistência a produtos químicos;
- Boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas;
- Facilidade de coloração e modificação para necessidades especificas.

Devido à variedade de aplicações, a produção mundial se expandiu rapidamente, chegando a crescer 10 % ao ano, excedendo o volume global de 1.500.000 ton/ano Zbigniew, (1998) e Kirk, (1996). Conforme informações de ABMACO, em 2003, o mercado brasileiro do produto está em torno de 80.00 ton/ano [ABMACO, 2002].

Porém, faz-se necessário encontrar soluções para o reaproveitamento desses resíduos materiais minimizando o impacto ambiental. O reaproveitamento destes resíduos, observando critérios sanitários e sendo economicamente viável, representa oportunidades de novos negócios gerando trabalho e renda.

As elevadas taxas de geração de resíduos sólidos plásticos têm motivado muitos pesquisadores a investigar o tratamento desses resíduos através do processo de pirólise para gerar gases combustíveis ou novos produtos químicos. O conhecimento do comportamento cinético de pirólise é imprescindível para que se possam propor processos viáveis economicamente e tecnologicamente. Portanto, têm sido extensos os estudos teóricos e experimentais, por exemplo, sobre a pirólise de PVC (poli cloreto de vinila), Bockhorn *et al*., (1998); Bockhorn *et al* (1999a); Wu *et al*., (1994); Takao *et al*., (2001); Miranda *et al*., (2001). PP (polipropileno), Dawood e Miura, (2001). PS (poliestireno), Bockhorn *et al*., (1998); Anderson e Freeman, (1961). PE (polietileno) Bockhorn *et al*., (1998); Kiran *et al*., (2000); Arena e Mastelone, (2000). PET (politereftalato de etileno), Arena e Mastelone, (2000). Resina de poliéster reforçados com fibra de vidro Budrugeac, (2001). Poliéster insaturado, Abd El-Wahab, (1995). Poliéster insaturado reforçado com sisal, Fernandes *et al*., (2002b).

A pirólise é a decomposição térmica da matéria orgânica sob uma atmosfera inerte, por exemplo, nitrogênio, pela ação de elevadas temperaturas. O mecanismo da pirólise é bastante complexo por estar ocorrendo concomitantemente, à secagem, às reações de degradação térmica e as transferências de massa e calor. Desta maneira, a pirólise é usualmente estudada em termos

de modelos de pseudo-mecanismos. São muitos os mecanismos de reação propostos derivados de diferentes estudos, mas a maioria coincide em propor mecanismos de reações múltiplas mistas, onde o modelo cinético requer de várias equações de velocidade.

Os processos de pirólise são geralmente classificados em baixa, média e alta temperatura, baseadas na faixa de temperaturas usada para destruir a estrutura do polímero. Processos que ocorrem sob baixa temperatura resultam em produtos líquidos e sólidos, enquanto que os que ocorrem em altas temperaturas resultam em produtos gasosos, Kiran *et al*., (2000).

Os produtos obtidos através do processo de pirólise, especificamente materiais poliméricos, dependem do tipo de polímero, tempo de residência, temperatura do processo, tipo de reator e arranjo de condensação, Brophy e Hardman, (1996). Esses produtos da pirólise são denominados como carvão (resíduo não volátil com um elevado teor de carbono), alcatrão (mistura de um grande número de compostos de elevado peso molecular, os quais são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam a temperatura ambiente), e gases (produtos de baixo peso molecular os quais tem uma pressão de vapor moderada a temperatura ambiente).

A Pirólise apresenta vantagens sobre a queima direta. O gás formado pode retornar ao processo, fornecendo energia para o mesmo, não gerando problemas com emissões, comuns em processos de combustão, Courtemanchea e Levendisf, (1998) e Jauhiainen *et al*., (2005). Uma planta de incineração emite dioxinas, furamos, metais pesados e gases ácidos, com os limites de emissões impostos pela legislação ambiental são cada vez mais rigorosos, os custos de operação dessas unidades crescem drasticamente, Willians e Willians, (1997). A fase liquida é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que pode ser uma fonte de produtos petroquímicos e químicos, Demirbas, (2004); Bhaskar *et al*., (2004); Miranda *et al*., (2001); Williams e Williams, (1999); Joo e Guin, (1998); Liu *et al*., (2000); Pinto *et al*., (1999); Kaminsky e Franck, (1991);Williams *et al*., (1990); Bouvier e Gelus, (1986).

Para quantificar e qualificar os produtos formados pela pirólise é fundamental conhecer a sua cinética, pois, a escolha do tipo de reator e seu projeto estão intrinsecamente ligados às informações disponíveis sobre os parâmetros cinéticos. Essas informações podem ser obtidas através de reatores laboratoriais (reator tubular e leito fixo) ou do levantamento da curva de perda de massa em balança termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (ATG ou TG) tem sido uma ferramenta fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise, energia ativação, fator de freqüência e ordem da reação, Esta técnica permite determinar a perda de massa de uma amostra de maneiras, isotérmica e dinâmica. Vários tipos de resíduos, biomassa, resíduos sólidos urbanos, plásticos e carvão utilizam esta técnica para determinar os parâmetros cinéticos, Gui *et al*., (2005); Mehl *et al*., (2004); Gárcia e Font, (2004); Vuthaluru, (2004); Vlaev *et al*., (2003); Müller-Hagedorn *et al*., (2003); Jong *et al*., (2003); Ferriol *et al*., (2003); Fischer *et al*., (2002); Sørum *et al*., (2001); Gárcia-Pèrez *et al*., (2001); Jaber e Probert (2000); Sharma e Rao, (1999); Reina *et al*., (1998); Seebauer *et al*., (1997); Chan e Balke, (1997); Wu *et al*., (1997); Williams e Besler (1995); Gárcia *et al*., (1995ª); Aiman e Stubington, (1993); Alves e Figueiredo (1988); Elder, (1985a,b); Fare-Rius *et al*., (1969).

A pirólise em geral, e, especificamente, a pirólise rápida pode ser realizada nos seguintes tipos de reatores:

1) Leito fluidizado (borbulhante e circulante);
2) Reator de prato rotativo (pirólise ablativa);
3) Reator de cone rotativo (pirólise ablativa);
4) Reator de vórtice (pirólise ablativa);
5) Reator de pirólise a vácuo.

A pirólise em reator de leito fluidizado é processo promissor para tratar esse tipo de resíduo. O leito fluidizado apresenta algumas vantagens frente a outros tipos de reatores: uniformidade de temperatura e seu fácil controle; coeficientes elevados de transferência de massa e calor, grandes velocidades de reação e possibilidade de utilizar eficientemente uma grande variedade de materiais, biomassa, Méier e Faix, (1999); Luo *et al*., (2005); Zhag *et al*., (2005); Conti *et al*., (1994); Kojima *et al*., (1993); Font e Marcilla, (1993); Samolada e Vasalos, (1991); Samolada *et al*., (1990); Piskorz *et al*., (1989); Stiles e Kandivot, (1989); Piskorz *et al*., (1986); Lathouwers e Bellan, (2001); Font *et al*., (1993); He *et al*., (1993); Jiang e Vance Morey, (1992a,b); Donnot *et al*., (1991). Carvão, Li *et al*., (2005); Qi *et al*., (2004); Niksa *et al*., (2003); Hayhurst e Lawrence, (1995); Ohtsuka *et al*., (1994); Takarada *et al*., (1992); Agarwal, (1985); Stompel *et al*., (1982); Tyler, 1979, (1980). Plásticos, Saeed *et al*., (2004); Mastral *et al*., (2003); Mastellone e Arena, (2002); Mastellone *et al*., (2002); Arena e Mastellone, (2001); Kaminsky e

Eger, (2001); Kaminsky e Kim, (1999); Kim *et al*., (1997); Kaminsky *et al*., (1976), Dong *et al*., (2002). Resíduos sólidos municipais, Gárcia *et al*., (1995b); Font *et al*., (1995a,b); Stiles e Kandiyoti, (1989); Buekens, (1978).

Esta tecnologia apresenta algumas desvantagens comparativamente a outros sistemas: Em um leito fluidizado borbulhante o gás se desvia dos sólidos atravessando o leito como bolhas. Isto significa que os reagentes que não reagiram aparecem no produto. Também, os padrões de circulação de gás dentro de um leito fluidizado borbulhante são tais que os produtos misturados de volta e podem sofrer reações secundárias indesejáveis. Estes problemas conduzem particularmente a dificuldades práticas sérias na ampliação de escala de um novo processo de leito fluidizado da planta piloto para escala industrial. Este assunto é tratado com mais detalhes nas referências Kunii e Levenspiel, (1990) e Geldart, (1986). Ocorrem problemas de aumento da erosão devido à elevada carga de sólidos, problemas com alimentação. Todavia, o correto dimensionamento, a construção em escala real e a avaliação econômica de reatores de leito fluidizado continuam ainda dependentes de uma boa compreensão dos princípios básicos de cinética química e dos fenômenos de transporte que governam as características operacionais dos reatores de leito fluidizados.

O leito fluidizado como um reator químico para processo de pirólise consiste num leito de partículas mantidas em movimentos pelo ar que escoa no sentido ascendente do leito. Para baixas velocidades do ar de fluidização, este circula através do leito sem perturbar as partículas e o leito permanece fixo. Com aumento da velocidade, o leito expande-se ligeiramente e quando a força ascendente do ar iguala o peso do leito atinge-se uma situação denominada de mínima fluidização. Para velocidades superiores à de mínima fluidização, o leito encontra-se fluidizado e a vazão de ar além da mínima fluidização escoa através do leito sob forma de bolhas (leito fluidizado borbulhante).

De forma resumida um reator de leito fluidizado borbulhante aplicado a pirólise é constituído, como ilustrado na Figura 1.2.

- ✓ Um vaso onde o leito de partículas mantidas em movimento pelo fluido que escoa no sentido ascendente. Para velocidades de fluidização próximas ou superiores a velocidade terminal das partículas leito, as partículas são arrastadas para o *freeboard* e para fora do reator. As partículas do leito são na sua maioria inertes tais

como cinzas, areia ou alumina. As partículas alimentadas ao leito constituem apenas 1-5 % da massa do leito (também denominada por inventário do leito);

- ✓ Uma placa distribuidora que é um dispositivo projetado para assegurar que o gás fluidizante sempre seja distribuído uniformemente pela seção transversal do leito. É uma parte crítica do projeto de um sistema de leito fluidizado. As diretrizes para projeto do distribuidor podem ser encontradas em Geldart, 1986.
- ✓ Separadores de ciclone são freqüentemente usados em leitos fluidizados para separar os sólidos arrastados do fluxo de gás. Ciclones instalados dentro do vaso do leito fluidizado devem ser dispostos com uma perna imersa na coluna de fluidização, e lacrados para prevenir a entrada de gás na saída de sólidos. Os sistemas fluidizados podem ter dois ou mais estágios de ciclones em série para melhorar a eficiência de separação. Os ciclones também estão sujeitos à erosão e devem ser projetados para conviver com isto;
- ✓ Sistema de alimentação responsável por introduzir os materiais para reação de pirólise. Existem vários dispositivos disponíveis para alimentar os sólidos no leito fluidizado. A escolha do dispositivo depende em grande parte da natureza dos sólidos alimentados. Parafusos transportadores e transportadores pneumáticos são usados comumente;
- ✓ Sistema de fornecimento do gás de fluidização é responsável por fornecer o gás que fluidizará o leito. A perda do gás fluidizante conduzirá para se desmoronar do leito fluidizado. O bom dimensionamento desses dispositivos deve ser considerado na fase inicial do projeto.

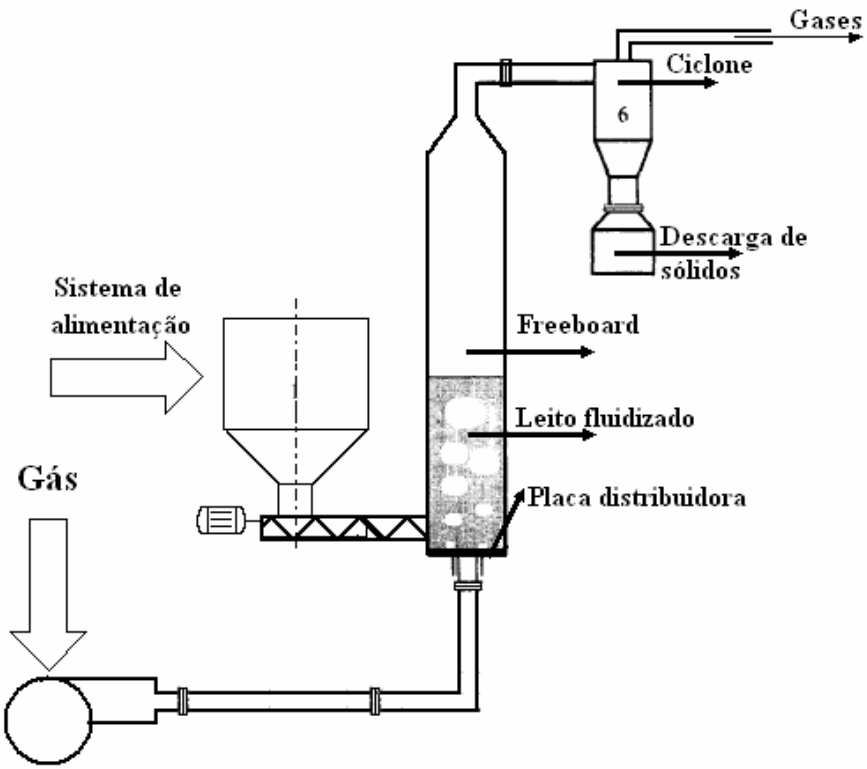

Figura 1.2 – O reator de leito fluidizado borbulhante.

O custo do tratamento dos resíduos de poliéster insaturado em muitos casos não é assimilável, principalmente por pequenas e médias empresas. A preocupação com o controle ambiental, por si só, muitas vezes não é suficiente para justificar investimentos por parte da indústria. Portanto, a pesquisa desenvolvida nesta tese tentou contribuir significativamente para o domínio tecnológico desse processo. Desta forma, este trabalho teve dupla motivação: tecnológica e ambiental.

Nesse contexto insere-se este trabalho, parte de uma linha de pesquisa em andamento no DETF/FEM/UNICAMP, que tem objetivo estudar a pirólise do poliéster insaturado em balança termogravimétrica e leito fluidizado borbulhante. Esta tese estudou a produção de gases e líquidos em leito fluidizado a partir do processo de pirólise e também obteve os parâmetros cinéticos, ordem da reação, energia de ativação e constante de reação, do poliéster insaturado com fibra de vidro, em balança termogravimétrica (TG) pelo método dinâmico.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

A revisão bibliográfica desta tese inicia-se pelo estudo cinético da pirólise em balança termogravimétrica. Em seguida, enfoca-se o leito fluidizado. Finalmente, apresenta-se o poliéster insaturado com fibra de vidro, os tipos de processos utilizados na reciclagem do mesmo.

2.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TG) é um processo da analise térmica que envolve a medida da variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e/ ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. São dois os modos comumente usados: a) TG isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante; b) TG dinâmica ou não isotérmica, em que a amostra é aquecida num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento linear, Wendlandt, (1986).

A amostra é submetida à técnica de análise térmica em atmosfera que podem ser controladas, por exemplo, é possível realizar a análise sob variados tipos de atmosferas, Lucas *et al*., (2001):

- Oxidativa (ar e oxigênio);
- Inerte (nitrogênio e argônio);
- Corrosiva (dióxido de enxofre);
- A pressão reduzida.

O equipamento de termogravimetria é constituído por um forno, uma microbalança, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados. A Figura 2.1 ilustra as características de uma curva TG para um processo de decomposição térmica. Essas curvas são denominadas de curvas termogravimétrica ou, simplesmente, curvas TG. Alguns termos como curva termólise, curva de pirólise, termograma e curva de análise termogravimétrica são rejeitadas pela *Internacional Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), Matos e Machado, (2003). Nesta curva, é observado que a substancia A é termicamente estável entre os pontos *a* e *b*. No ponto *b*, que corresponde a T_i, é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, inicia-se o processo de decomposição térmica com a liberação dos voláteis. No ponto c, que corresponde à T_f, é a temperatura que indica que processo responsável pela variação de massa foi concluído.

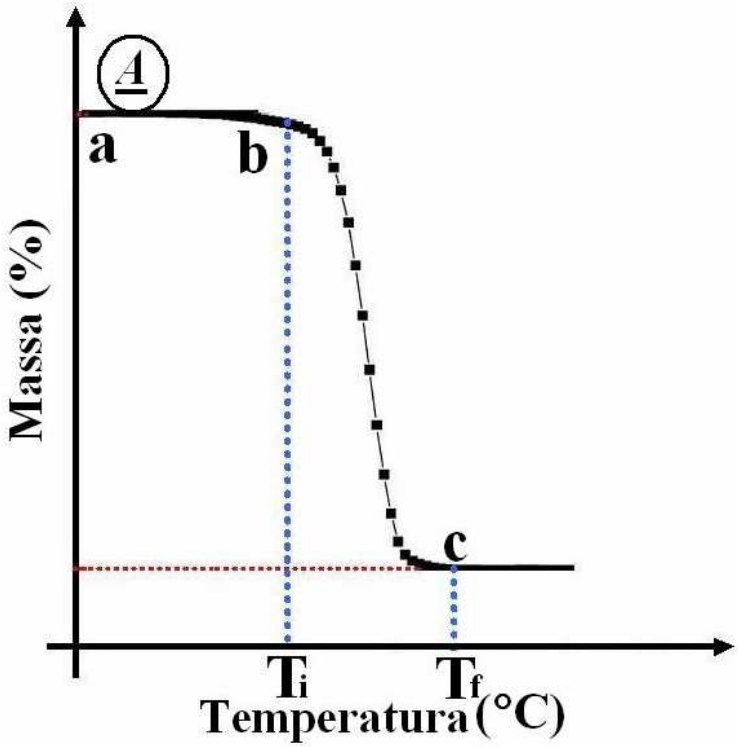

Figura 2.1 – Característica de uma curva TG.

A curva de termogravimetria derivativa (DTG) é registrada a partir da curva de TG e corresponde à derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo ($\frac{dm}{dt}$). Ou, ainda, à derivada primeira da variação da massa em relação à temperatura. ($\frac{dm}{dT}$).

Na Figura 2.2 ilustra as características de uma curva DTG para um processo de decomposição térmica. Observa-se que o pico <u>bcd</u> delimita uma área proporcional à variação de massa sofrida pela amostra. O ponto b corresponde a T_i, ou seja, temperatura em que se inicia a decomposição térmica da substância. O ponto c corresponde ao máximo na curva DTG e a temperatura de pico em que massa varia mais rapidamente. O ponto d corresponde a T_f, ou seja, indica o final da etapa de decomposição térmica (liberação total dos voláteis). A largura do pico <u>bd</u>, indicativo do intervalo de reação, está relacionada à cinética do processo de decomposição térmica.

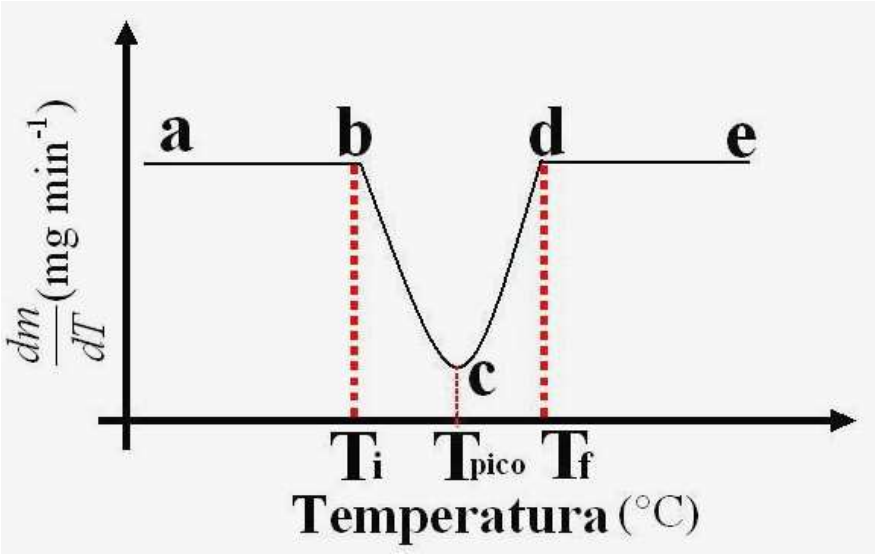

Figura 2.2 – Curva DTG de uma reação de decomposição térmica.

A termogravimetria é extensamente utilizada por diversas áreas do conhecimento, tais como química, física, geologia, engenharia de matérias e química, engenharia mecânica, etc. As aplicações podem ser resumidas nos seguintes tópicos, Wendlandt, (1986).

- Curvas de adsorção e dessorção;
- Estudos cinéticos de reações;
- Pirólise de biomassa, carvões, xistos e petróleos;

- Determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas;
- Oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas;
- Decomposição térmica de substâncias inorgânicas e orgânicas;
- Corrosão de metais em diferentes atmosferas em função da temperatura;
- Calcinação de minerais;
- Estudos sobre desidratação.

Por se trata de processo extremamente complexo as curvas TG podem apresentar resultados discordantes e muitas vezes não reprodutíveis. Fatores instrumentais e relacionados às características da amostra podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais. Os fatores que afetam as curvas de degradação térmica são os seguintes:

- Amostra: a análise é afetada pela massa, volume e tamanho da amostra;
- Atmosfera da câmara: tipo, natureza e pressão do gás;
- Condições operacionais: velocidade de variação da temperatura, geometria e tamanho do cadinho, posicionamento do sensor de temperatura (termopar).

Ao se iniciar um trabalho de termogravimetria essa questões expostas acima devem ser consideradas. O pesquisado deve conhecer as características, a procedência e o histórico da amostra (como foi obtida, isolada e armazenada) e também estar ciente dos objetivos a serem atingidos.

2.1.1 – Estudo Cinético em TG

A decomposição térmica dos sólidos é considerada um dos processos mais complexos sob o ponto de vista da análise cinética, Doyle, (1966). Mesmo para uma reação simples quanto da Figura 2.3:

Figura 2.3 – Modelo de reação simples.

O mecanismo da pirólise é bastante complexo por ocorrer concomitantemente, as quebras iniciais das ligações da substância *A* e a destruição do seu arranjo cristalino, a formação das novas ligações do produto *B* e conseqüentemente a formação do novo arranjo cristalino, o

fenômeno da difusão dos voláteis, além disso, os problemas inerentes à transferência de calor do processo, Koufopanos *et al*., (1989), Koufopanos *et al*., (1991) e Bockhorn *et al*., (1999b).

Para análise cinética de reação de pirólise pode-se empregar uma balança termogravimétrica. Com as curvas de TG obtêm-se os seguintes parâmetros: energia de ativação do processo, ordem da reação, e o fator pré-exponencial. O acompanhamento da reação de pirólise de uma determinada substância pode ser feito basicamente utilizando-se uma das técnicas a seguir: a isotérmica ou não isotérmica. A literatura apresenta inúmeros trabalhos de pesquisa de estudos cinéticos químicos da pirólise de vários tipos de polímeros por métodos isotérmico e dinâmico em balança termogravimétrica, Wu et al., (1993); Yang *et al*., (2001); Lin *et al*., (1996); Perng *et al*., (1999).

Neste trabalho optou-se pelo emprego do método não-isotermico por vários motivos, entre os quais destacamos: a) maior rapidez na obtenção de informações; b) eliminação de erros, visto que, o método isotérmico exige vários experimentos em uma ampla gama de temperaturas; c) outro problema é período de tempo que a amostra é aquecida até a temperatura do ensaio, Brown *et al*., (1980).

Além disso, a maior parte das reações acontece com absorção ou liberação de calor, o qual afeta a temperatura do sistema. Esta é uma das razões pela qual resulta mais conveniente trabalhar em condições não-isotérmicas controladas. Segundo Reattch e Doyle, (1975), uma curva termogravimétrica obtida em condições não-isotérmica, isto é, com variação programada da temperatura, é equivalente a uma grande família de curvas de perda de massa obtida sob condições isotérmicas. Portanto, cada ponto da curva não-isotérmica se comporta como um processo isotérmico.

A determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos por uma analise das curvas de TG e DTG, é, via de regra, baseada na equação de Arrenhius, a qual é dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha)^n \tag{2.1}$$

Em que:

$$K = A \cdot e^{-\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)} \tag{2.2}$$

Substituindo-se a equação 2.2 equação 2.1, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)} \cdot f(\alpha)^n \tag{2.3}$$

As medidas termogravimétricas são realizadas a uma taxa constante de aquecimento dada por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dT}{q} \tag{2.4}$$

Isto é, q representa a variação da temperatura ao longo do tempo. Substituindo o valor de dt, presente na equação 2.3, pelo definido na equação 2.4, obtemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)} \cdot f(\alpha)^n \tag{2.5}$$

Em que A é fator de freqüência, E é a energia de ativação do processo, R é a constante universal dos gases, T é temperatura absoluta, n a ordem da reação e β é a taxa de aquecimento. Assume-se, em geral, que taxa de aquecimento é linear e que a temperatura varia de acordo com a expressão $T = T_0 + \beta t$.

Para reações heterogêneas o conceito de concentração não tem significado como tem para reações homogêneas. O progresso da reação tem que ser medido por um outro caminho. Usualmente, usa-se o termo fração de reação, α, a qual é definida em termos da mudança na massa de uma amostra:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \tag{2.6}$$

Em que m_0, m e m_f são massa inicial, atual e final da amostra, respectivamente.

O resultado da analise cinética envolve o esforço de relacionar valores experimentais, α, t ou β, T com valores preditos por um conjunto de modelos, Reattch e Dollimore, (1980) e Brown, (1988) baseados em processos como nucleação e crescimento dos cristais, difusão, progresso de forma geométrica na interface e modelos baseados na ordem da reação. Cada um desses modelos pode ser expresso matematicamente por uma função $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ para o método diferencial ou integral, respectivamente. Esses modelos e suas funções correspondentes para ambos os métodos, diferencial e integral, estão mostrados na Tabela 2.1.

Assim, os parâmetros cinéticos poderão ser determinados a partir de medidas de $\frac{d\alpha}{dT}$, desde que se conheça a função $f(\alpha)$. Por sua vez a função está relacionada ao mecanismo da reação de pirólise.

Tabela 2.1 – Valores de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para cada modelo segundo formulação diferencial e integral, Brown, (1988) e Heide *et al*., (1975).

Modelo da Reação	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Primeira Ordem	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda Ordem	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{(1-\alpha)}$
Terceira Ordem	$(1-\alpha)^3$	$\left[\frac{1}{(1-\alpha)}\right]^2$
Difusão Unidimensional	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusão Bidimensional	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusão Tridimensional	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}\left(1-(1-\alpha)^{1/3}\right)^{-1}$	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2$
Contração da Área	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contração do Volume	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$

2.1.1.1 – Métodos diferenciais

O método desenvolvido por Freeman e Carrol (1958) é amplamente utilizado como método cinético de analise. Por este tratamento, a ordem da reação e o valor da energia de ativação podem ser determinados empregando-se poucos dados experimentais.

Partindo da equação de Arrenhius, Freeman e Carrol obtiveram o seguinte desenvolvimento:

Tomando-se o ln de ambos os termos da equação 2.5, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{A}{q} + n\ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \tag{2.7}$$

Considerando-se uma variação dos diversos termos d equação anterior, tem-se:

$$\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \Delta\ln\frac{A}{q} + n\ln f(\alpha) - \frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.8}$$

E levando-se em consideração que $\Delta\ln\frac{A}{q} = 0$, teremos:

$$\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = n\Delta\ln f(\alpha) - \frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.9}$$

Dividindo-se ambos os membros da última expressão por $\Delta\ln f(\alpha)$, teremos:

$$\frac{\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta\ln f(\alpha)} = n + \frac{\frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln f(\alpha)} \tag{2.10}$$

As funções algébricas relacionadas aos diversos mecanismos de termodecomposicao podem ser substituídas na equação 2.10 por uma das expressões da Tabela 1.1. Conseqüentemente, podemos construir um gráfico de $\frac{\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta\ln f(\alpha)}$ *versus* $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln f(\alpha)}$, que será uma reta, obtendo-se o valor de E a partir do coeficiente angular e o valor de n expresso pelo coeficiente linear.

Freqüentemente o método de Freeman e Carrol assume que a função $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$. Então traçar-se um gráfico de $\dfrac{\Delta \ln\left(\dfrac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ versus $\dfrac{\Delta\left(\dfrac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$.

Piloyan *et al.*, (1966) sugeriram uma simplificação para $\alpha < 0.5$, assume-se que a função $f(\alpha)$ é aproximadamente constante e energia de ativação e o fator de freqüência pode ser determinado do gráfico $\ln\left(\dfrac{d\alpha}{dT}\right)$ *versus* $\dfrac{1}{T}$.

Uma extensão dessa aproximação, quando se tem um conjunto de dados disponível, é o método de Carrol e Manche, (1972), no qual $\dfrac{d\alpha}{dT}$ é medido para α, fração de reação fixa, para séries de taxas de aquecimento. Então, traça-se um gráfico $\ln\left(\beta\dfrac{d\alpha}{dT}\right)$ *versus* $\left(\dfrac{1}{T}\right)$ e se calcula E a partir do coeficiente angular da reta.

Alguns métodos envolvem a segunda derivada da equação (2.5) com respeito à temperatura, Sestak *et al*., (1973) e Zsakó, (1984) ou com respeito à fração de reação, Zsakó, (1984), ambos baseado no mecanismo ordem de reação, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$.

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}\cdot e^{-\left(\frac{E}{R\cdot T}\right)}\cdot(1-\alpha)^n \tag{2.11}$$

Derivando a equação (2.11) com respeito à temperatura, obtemos:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2}=\frac{d\alpha}{dT}\left(\frac{E}{RT^2}-\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\frac{n}{(1-\alpha)}\right) \tag{2.12}$$

Outros métodos diferencias são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Seleção de alguns métodos diferenciais para análise dinâmica de TG: (Gráfico linear: $y = mx + c$), Brown, (1988).

Método	y	x	Inclinação m	Interseção c	Referência
Piloyan	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^{*}$	$\frac{1}{T}$	$-\frac{E}{R}$	$\ln\left(\frac{A}{\beta}\right)+\ln f(\alpha)$	Piloyan *et al.*, 1966
Carrol e Manche	$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)^{**}$	$\frac{1}{T}$	$-\frac{E}{R}$	$\ln(A)+\ln(f(\alpha))$	Carrol e Manche, 1972
Freeman e Carrol	$\frac{\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta\ln(1-\alpha)}$	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln(1-\alpha)}$	$-\frac{E}{R}$	n	Freeman e Carrol, 1958

* Para valores de α menores que 0.5.

** Para valores fixos de α.

2.1.1.2 – Métodos integrais

Integrando-se a equação (2.5), obtemos:

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\int_0^{T}\frac{A}{\beta}e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}dT \tag{2.13}$$

Define-se a função $g(\alpha)$ como sendo:

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \tag{2.14}$$

As funções $g(\alpha)$ estão representadas na Tabela 2.1.

A integral do lado direito da equação (2.13) é chamada de integral da temperatura, Gyulai e Greenhow, (1974) e a chamaremos de *I*:

$$I=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}dT \tag{2.15}$$

Essa integral não tem solução analítica, por isso o seu cálculo requer o uso de métodos numéricos, ou ainda o emprego de fórmulas aproximadas.

Resolvendo-se em separado, a integral a temperatura I, e substituindo o valor de $\left(\frac{E}{RT}\right)$ por x, e explicitando o valor de T, tem-se:

$$T = \left(\frac{E}{Rx}\right) \tag{2.16}$$

Derivando-se a equação (2.15) com relação a T, tem-se:

$$dT = \frac{E}{Rx^2}dx \tag{2.17}$$

Substituindo o valor de dT na equação (2.17) na equação (2.15), obtém-se:

$$I = \frac{AE}{R\beta}\int_x^{\infty}\frac{e^{-(x)}}{x^2}dx \tag{2.18}$$

Representar-se a integral $\int_x^{\infty}\frac{e^{-(x)}}{x^2}dx$ pelo símbolo *p(x)*.Então a equação (2.13) tem a seguinte forma:

$$g(\alpha) = \frac{EA}{R\beta}p(x) \tag{2.19}$$

A equação (2.19) foi descrita por Doyle, (1961) e as Tabelas com os valores da integral *p(x)* podem ser encontradas em Zsakó, (1968) e Doyle, (1961); as fórmulas aproximadas para integral da temperatura em podem ser encontradas em Brown *et al*., (1980); Sestak *et al*., (1973); Zsakó, (1984); Kassman, (1985) e Blazejowski, (1981).

O valor de *p(x)* é conseguido utilizando-se um desenvolvimento em série. Com o emprego de uma série assintótica proposta por Reainville, (1960) expressa-se o valor de *p(x)*, por intermédio de:

$$p(x) = \int_x^{\infty}\frac{e^{-(x)}}{x^b}dx = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n(b)_n}{x^{n+1}} \tag{2.20}$$

Em que $b = 2$ (ver equação 2.18).

Segundo Rainville, (1960) o termo $(b)_n$, apresenta o seguinte significado:

$$\begin{aligned} &b(n) = b(b+1)(b+1)...(b+n-1) \\ &\text{Em que } n \geq 1 \text{ e } (b)_o = 1 \text{ para } b \neq 0 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Pode-se, então, formar o seguinte conjunto de termos para o valor de $(b)_n$ no somatório expresso pela equação (2.20):

$$
\begin{array}{lll}
para & \mathrm{n}=0 & (\mathrm{b})_o = 1 = 1! \\
 & \mathrm{n}=1 & (\mathrm{b})_1 = 1\cdot 2 = 2 = 2! \\
 & \mathrm{n}=2 & (\mathrm{b})_2 = 1\cdot 2\cdot 3 = 6 = 3! \\
 & \mathrm{n}=3 & (\mathrm{b})_3 = 1\cdot 2\cdot 3\cdot 4 = 24 = 4! \\
 & & \vdots \\
 & \mathrm{n}=\mathrm{n} & (\mathrm{b})_n = 1\cdot 2 \ldots (\mathrm{n}+1) = (\mathrm{n}+1)!
\end{array}
$$

Desenvolvendo cada termo somatório da equação (2.20):

$$
\begin{array}{ll}
n=0 & \displaystyle\sum_{\mathrm{n}=0}^{\infty} \frac{(-1)^0 \cdot 1!}{\left(E/RT\right)} = \frac{1}{\left(E/RT\right)} \\
n=1 & \displaystyle\sum_{\mathrm{n}=0}^{\infty} \frac{(-1)^1 \cdot 2!}{\left(E/RT\right)^2} = -\frac{2}{\left(E/RT\right)^2} \\
n=2 & \displaystyle\sum_{\mathrm{n}=0}^{\infty} \frac{(-1)^2 \cdot 3!}{\left(E/RT\right)^3} = \frac{3}{\left(E/RT\right)^3} \\
\vdots & \\
n=n & \displaystyle\sum_{\mathrm{n}=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot (n+1)!}{\left(E/RT\right)^{n+1}} = \frac{(n+1)}{\left(E/RT\right)^{n+1}}
\end{array}
$$

Agrupando todos os termos do somatório e os rearranjado, tem-se:

$$
p(x) = \frac{e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2}\left[1 - \frac{2!}{\left(\frac{E}{RT}\right)} + \frac{3!}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2} - \cdots\right] \tag{2.22}
$$

Substituindo-se o valor de *p(x)* fornecido pela equação (2.22) na equação (2.19) e simplificando, obtém-se:

$$g(\alpha)=\frac{ART^2}{E\beta}e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}\left[1-\frac{2!}{\left(\frac{E}{RT}\right)}+\frac{3!}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2}-\cdots\right] \tag{2.23}$$

Desprezam-se os termos do somatório da equação (2.23), com exceção dos dois primeiros, sem grandes prejuízos quantitativos e qualitativos. A equação (2.23) pode ser expressa da seguinte forma:

$$g(\alpha)=\frac{ART^2}{E\beta}e^{-\left(E/RT\right)}\left[1-\frac{2}{\left(E/RT\right)}\right] \tag{2.24}$$

Coats e Readferm, (1964), também sugeriram uma expansão assintótica para integral da temperatura, e levam em consideração o seguinte rearranjo da equação (2.24):

$$\frac{g(\alpha)}{T^2}=\frac{AR}{E\beta}e^{-\left(E/RT\right)}\left[1-\frac{2RT}{E}\right] \tag{2.25}$$

Tomando-se o logaritmo em ambos os lados da equação (2.25), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{E\beta}\right)-\left(\frac{E}{RT}\right)+\ln\left(1-\frac{2}{\left(E/RT\right)}\right) \tag{2.26}$$

a partir da qual, fazendo-se um gráfico de $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ em relação a $\frac{1}{T}$, obtém-se uma reta, cuja inclinação fornecerá o valor de $\frac{E}{R}$.

O método de Zsakó (1968) corresponde a um tratamento simples e elegante, o qual por rearranjo da equação (2.19) e em seguida tomando o seu logaritmo, resulta em:

$$\ln\left(\frac{AE}{R\beta}\right)=\ln g(\alpha)-\ln p(x)=B \tag{2.27}$$

Em que B é uma constante para um determinado modelo de reação e uma taxa constante de aquecimento. Escolhem-se vários valores de α em combinação com valores selecionados da energia ativação. Para cada valor experimental de α, medido em sua temperatura, obtém-se o valor de $g(\alpha)$ por conseqüência $\ln g(\alpha)$. A combinação da temperatura experimental juntamente

com os valores escolhidos de *E*, determina-se o valor de $x_1 = {E_1}/{RT}$ por conseguinte $p(x_1)$ e $\ln p(x_1)$. Se a escolha do modelo cinético e da energia de ativação, *E*, forem corretos. O fator de freqüência pode ser calculado.

Os pontos experimentais devem fornecer valores de *B* tais que o desvio *D* seja o menor possível. O desvio padrão de *B* é dado pela relação:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{m-1}\left(B_i - \bar{B}\right)^2}{r}} \tag{2.28}$$

Em que: B_i são os valores individuais de *B*; $\bar{B}$ é a média aritmética dos diversos valores de *B* e *r* é o número de dados experimentais utilizados para calcular $\bar{B}$.

A constante *B* depende de $g(\alpha)$ (ou seja, depende do valor de *n*) e de $p(x)$ (que é dependente de *E*), portanto, *n* e *E* devem ser escolhidos de forma a minimizar δ. Como não é possível achar uma relação direta entre eles, utiliza-se um procedimento iterativo para determinar *n* e *E*. O valor mínimo de δ, indicará o melhor valor da energia de ativação.

Zsakó e Zsakó, (1980), compararam três métodos usando a formulação integral a partir de curvas de TGA. O método 1 foi baseado o método acima descrito, os métodos 2 e 3 eram variações do método de linearização de Coasts-Redfern. A aplicação dos métodos mostrou um certo grau de equivalência entre os métodos.

Uma outra abordagem dentro dos métodos integrais é usar uma expansão para $\left(\frac{1}{T}\right)$ na equação (2.13), com o objetivo de obter uma função para *T*.

Horowitz e Metzger, (1963) utilizaram a seguinte expressão para $\left(\frac{1}{T}\right)$:

$$\left(\frac{1}{T}\right) = \left(\frac{1}{T_r}\right)\left[1 - \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + \ldots\right] \tag{2.29}$$

Em que T_r é um temperatura de referência definida dentro do intervalo experimental. O problema com esse tipo aproximação para a temperatura é a escolha de qual temperatura.

Usualmente a T_r corresponde ao valor onde a velocidade de reação é máxima, Kassman, (1985). Uma outra maneira de determinar T_r é calculando a media geométrica entre a menor temperatura experimental e a maior Reading *et al.*, (1991). A Tabela 2.3 apresenta outras expressões obtidas a partir do método integral por outros autores.

Tabela 2.3 – Seleção de métodos integrais.

Métodos	**Equações**
Agrawal, (1987)	$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(\frac{1-2(RT/E)}{1-5(RT/E)^2}\right)\right]-\frac{E}{RT},\ \text{n}=1$
	$\ln\left[\frac{-\ln\left\{1-(1-\alpha)^{1-n}\right\}}{(1-n)T^2}\right]=n\left[\frac{AR}{\beta E}\left(\frac{1-2(RT/E)}{1-5(RT/E)^2}\right)\right]-\frac{E}{RT}\ \text{n}\neq 1$
Freeman e Carrol, (1958)	$\frac{\Delta\log(\beta(d\alpha/dT))}{\Delta\log(1-\alpha)}=n-\frac{E}{2{,}303R}\frac{\Delta(1/T)}{\Delta\log(1-\alpha)}$
Reich e Stivala, (1980)	$\ln\left[\frac{1-(1-\omega_i)^{1-n}}{1-(1-\omega_{i+1})^{1+n}}\left(\frac{T_{i+1}}{T_i}\right)^2\right]=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_i}-\frac{1}{T_{i+1}}\right)$
Horowitz e Metzger, (1963)	$\ln[\ln(1-\omega)]=\frac{E}{RT_r^2},\ \text{n}=1$

$\omega = W_t / W_0$

2.1.1.3 – Reações paralelas

O modelo de reações simples apresentado no inicio do texto tem a vantagem de não necessitar de muitos ajustes, e conseqüentemente determina-se os parâmetros cinéticos escolhendo o método integral ou diferencial. Mas esse modelo permite o projeto, a simulação e otimização de um reator de leito fluidizado? Talvez a resposta não seja tão simples, visto que, há controvérsias e opiniões discordantes na literatura. Discute-se até a aplicação da equação de Arrhenius para reações heterogêneas, Arnold *et al.*, (1982). Ou se dados obtidos por termogravimetria aplicar-se-ia a um reator de leito fluidizado, Bingyan *et al.*, (1992).

Há na literatura uma profunda discussão sobre o estudo cinético em TGA. Vyazovkin e Lesnikocich (1990) comentaram influência que o parâmetro da equação de Arrhenius tem na

exatidão dos cálculos. Varheghy *et al*., (1989) discutiram as mudanças que ocorrem nos parâmetros cinéticos quando se varia à taxa de aquecimento, os autores apontaram que a causa da mudança provavelmente seja a transferência de calor. Os experimentos desenvolvidos Day *et al.*,(1994) indicaram que a energia de ativação obtida de a partir de métodos isotérmico e dinâmico tiveram valores diferentes. Os autores também obtiveram diferentes valores de energia de ativação para diferentes taxas de aquecimento. Mas não aprofundaram a discussão sobre que ocasionou tais mudanças.

Segundo Yang *et al.* (2001), essa diferença poderia ter sido causada pela característica de cada amostra (a pureza e o peso molecular) e pela metodologia de avaliação dos parâmetros cinéticos. No caso especifico dos plásticos, os dados cinéticos confirmam que estruturas diferenciadas dos diversos tipos de plásticos conduzem a diferentes mecanismos de decomposição, diferentes velocidades reações e, particularmente, diferentes temperaturas produzem valores de energia de ativação discordantes.

Criado *et al*., (1982) discutiram as limitações do método de Freeman e Carrol ,(1958). Jerez (1983) apontou vários erros envolvendo os procedimentos de regressão dos métodos diferencias. Órfão e Martins (2002) propuseram um novo método para cálculo dos parâmetros cinéticos e compararam-no com método clássico baseado na formulação integral. Lázaro (1998) questionou o uso dos métodos isotérmico e não-isotérmico para avaliar os parâmetros cinéticos da pirólise de carvão.

A Tabela 2.4 compara os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e ordem da reação (n), para plástico PS (poliestireno) e poliéster insaturado obtidos por autores diferentes. A energia de ativação informada varia amplamente de um trabalho para outro. Podemos observa que para o poliéster insaturado a discrepância entre os dados de energia de ativação foi imensa, praticamente para quase a mesma ordem de reação. E mesmo para caso do poliestireno existe uma diferença marcante.

Toda essa crítica realizada por vários autores, e os problemas por eles levantados, obviamente devido à complexidade do processo de pirólise, fizeram surgir na literatura modelos mais sofisticados do que o apresentado pela Equação (2.1) e conseqüentemente métodos matemáticos mais elaborados. O quanto esses modelos são realísticos e capazes de explicar, pelo

menos em parte, um processo por demais complexo é que torna o tema tão fascinante e capaz de produzir uma literatura da ampla.

Tabela 2.4 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para PS poliestireno e poliéster insaturado.

Polímeros	Ordem da reação	Energia de ativação (kJ/mol)	Método	Referências
PS	0,7	269	Isotérmico	Kiran *et al*., (2000)
PS	0,7	176	Dinâmico	Yang *et al*., (2001)
Poliéster insaturado	0,1	24,3	Isotérmico	Budrugeac e Segal, (1996)
Poliéster insaturado	0,3	156,5	Dinâmico	Budrugeac e Segal, (1996)

Por isso, o conhecimento do mecanismo ou modelo cinético mais realístico levará, sem duvida, a projeto de um reator muito mais elaborado e com custos minimizados. Esses novos modelos começaram ser propostos principalmente para biomassa e carvão e, posteriormente foram adaptados para os mais variados tipos de plásticos.

Para Bradbury *et al.,* (1979) a degradação térmica da celulose poderia ocorrer simplesmente por duas reações consecutivas paralelas de primeira ordem, formando voláteis e frações de gases e carvão. Como podemos observar no esquema da Figura 2.4 abaixo.

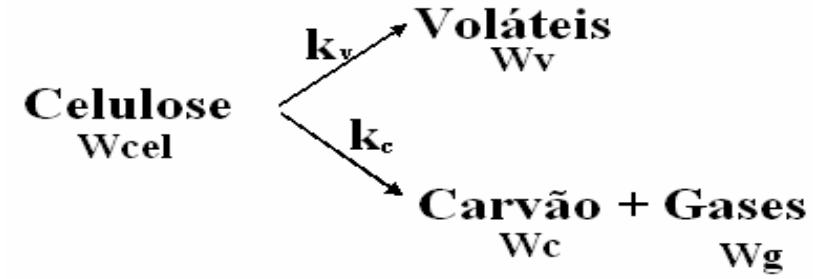

Figura 2.4 – Mecanismo da pirólise em duas reações paralelas, Bradbury *et al*., (1979).

Em que k_v, k_c, $Wcel$, Wv, Wc e Wg são as constantes de reação e massas normalizadas de celulose, voláteis, carvão e gases respectivamente. No modelo cinético os autores assumiram que a fração de carvão é 0,35 dos voláteis condensáveis. As equações de taxa são as seguintes:

$$\frac{dWcel}{dt} = -(k_v + k_c)[Wcel] \tag{2.30}$$

$$\frac{dWc}{dt} = 0{,}35k_c\left[Wcel\right] \tag{2.31}$$

Outros modelos que adotam a decomposição de térmica em duas reações consecutivas e paralelas são citados por Tang e Neil, (1964); Roberts, (1970) e Lipska e Parker, (1966). Já Agrawal, (1988), assumiu que, em vez de duas reações, três reações consecutivas e paralelas e de primeira ordem ocorrem, formando gás, carvão e voláteis. Como mostra a Figura 2.5.

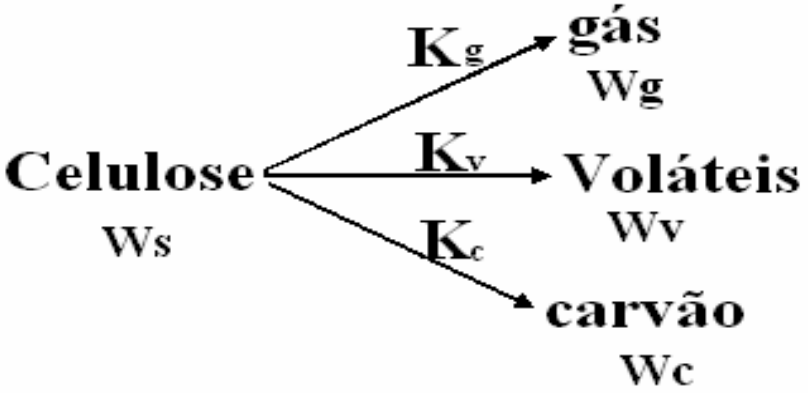

Figura 2.5 – Mecanismo da pirólise em três reações paralelas, Agrawal, (1988).

k_v, k_c, k_g Ws, Wv, Wc e Wg são as constantes de reação e massas normalizadas de celulose, voláteis, carvão e gases respectivamente. Os modelos mostrados em Bradbury *et al.*,(1979) e Agrawal, (1988), também fazem a consideração de que a relação entre fração de carvão e a fração de gases e carvão é 0,35. As equações de taxa são as seguintes:

$$\frac{dWs}{dt} = -\left(k_t + k_c + k_g\right)Ws \tag{2.32}$$

$$\frac{dW_t}{dt} = -k_t Ws \tag{2.33}$$

$$\frac{dW_c}{dt} = -k_c Ws \tag{2.34}$$

$$\frac{dW_g}{dt} = -k_g Ws \tag{2.35}$$

Os outros modelos nos quais se consideram três reações paralelas são mostrados por Ward e Braslaw, (1985), Conesa *et al.*, (2001) e Caballero e Conesa, (2005). Outro modelo cinético apresentado por Bradbury *et al.*, (1979), mostrado na Figura 2.6, considera uma etapa preliminar

que seria a ativação do material, que autor interpretar como a ruptura dos enlaces de hidrogênio. Na etapa seguinte ocorriam duas reações paralelas de primeira ordem, uma reação para liberação dos voláteis e uma outra reação responsável pela formação dos gases e carvão.

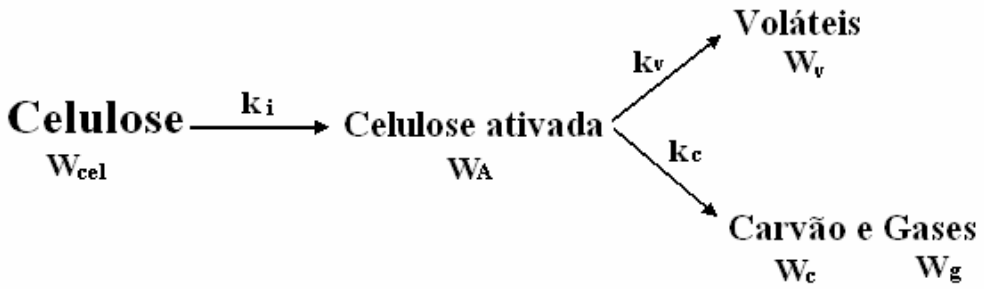

Figura 2.6 – Mecanismo da pirólise com uma etapa intermediária e duas reações paralelas, Tang e Neil, (1964).

As equações do modelo são as seguintes:

$$\frac{dW_{cel}}{dt} = -k_i\left[W_{cel}\right] \tag{2.36}$$

$$\frac{dW_A}{dt} = k_i\left[W_{cel}\right] - \left(k_v + k_c\right)\left[W_A\right] \tag{2.37}$$

$$\frac{dW_c}{dt} 0{,}35k_c\left[W_A\right] \tag{2.38}$$

Koufopamos e Papayannakos, (1989) desenvolveram um modelo cinético similar ao de Bradbury *et al*., (1979), porém, com duas diferenças importantes, a reação de formação do intermediário não é de primeira ordem, mas sim de ordem zero, e a duas reações paralelas não são assumidas de primeira ordem, variam, segundo os autores, entre 1 e 1,5.

Em outro artigo os mesmos autores, Koufopamos e Papayannakos, (1991) apresentaram um modelo com grau de complexidade superior ao anterior. O modelo foi divido em reações primárias e secundárias. São duas as reações primárias, uma que produz gases e voláteis e a outra reação é responsável pela geração de carvão. A reação secundária, segundos os autores é conseqüência da reação do carvão formado que reage com os voláteis e gases, formando novos produtos, voláteis, gases e carvão. Os autores não explicam a natureza desses produtos e como diferenciá-los dos formados nas reações primárias. O esquema que mostra o mecanismo cinético é apresentado na Figura 2.7.

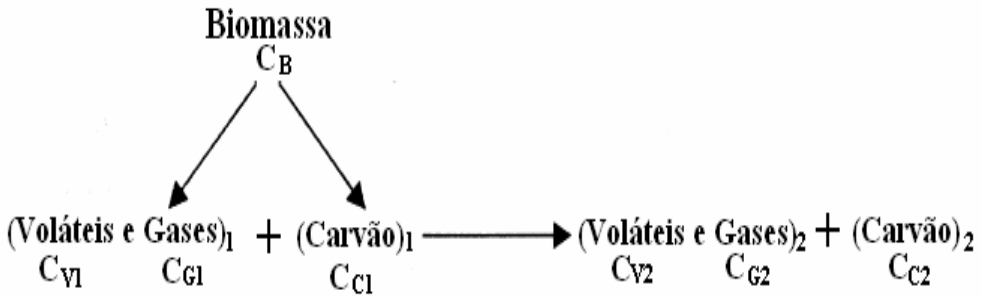

Figura 2.7 – Mecanismo da pirólise com reações primárias e secundarias, Koufopamos e Papayannakos (1989).

As equações cinéticas para o mecanismo acima são as seguintes:

$$\frac{dC_B}{dt} - \left(k_1 C_B^{n1} + k_2 C_B^{n1}\right) \tag{2.39}$$

$$\frac{dC_{G1}}{dt}\left(k_1 C_B^{n1} - k_3 C_{G1}^{n2} C_{C1}^{n3}\right) \tag{2.40}$$

$$\frac{dC_{C1}}{dt} = k_2 C_B^{n1} - k_3 C_{G1}^{n2} C_{C1}^{n3} \tag{2.41}$$

$$\frac{dC_{G2}}{dt} = k_3 C_{G1}^{n2} C_{C1}^{n3} \tag{2.42}$$

$$\frac{dC_{C2}}{dt} = k_3 C_{G1}^{n2} C_{C1}^{n3} \tag{2.43}$$

Uma outra forma de simular e modelar o processo pirólise é o que considera uma cinética de primeira ordem para a libertação de todos os voláteis. Sendo a velocidade de liberação dada pela Equação (2.43), com V^{∞} a quantidade total de voláteis do material e V_t a fração libertada ao fim do tempo *t*, Devanathan e Saxena, (1987); Saxena, (1990), Souza-Santos, (1989); Anthony e Howard, (1976).

$$\frac{dV_t}{dt} = k_v\left(V^{\infty} - V_t\right) \tag{2.44}$$

2.2 – Leito Fluidizado Borbulhante

Quando um leito de partículas for exposto a um fluxo de fluido ascende, a perda de pressão no fluido devido à resistência por atrito, aumenta com o aumento do fluxo de fluido. Um ponto é alcançado quando a força de arraste exercida pelo fluido nas partículas é igual ao peso aparente de partículas no leito. Neste momento as partículas são erguidas pelo fluido, a separação das partículas aumenta, e o leito se torna fluidizado. O balanço de forças através do leito fluidizado mostra que a perda de pressão do fluido através do leito de partículas é igual ao peso aparente das partículas por área de unidade do leito.

Um gráfico da perda de pressão através do leito versus velocidade superficial do fluido percolando o leito teria a aparência da Figura 2.3. A região da linha reta **OA** é a região do leito fixo. Aqui as partículas sólidas não se movem umas em relação às outras e a sua separação é constante. A relação entre a perda de pressão e a velocidade do fluido nesta região é descrita em geral pela equação de Ergun (1952). A região **AC** é a região do leito fluidizado, onde a Equação 1 se aplica. No ponto **A** se observará aumento na perda de pressão acima do valor predito. Este aumento é mais marcante em pós que foram compactados até certo ponto antes do teste, e está associado com a força extra, requerida para superar as forças atrativas inter-partículas.

A velocidade superficial do gás, na qual o leito fixo se torna um leito fluidizado, é conhecido como a *velocidade mínima de fluidização*, U_{mf}. Às vezes também é chamada de velocidade de fluidização incipiente. A velocidade mínima de fluidização U_{mf} aumenta com o tamanho e a densidade da partícula e é afetada pelas propriedades do fluido.

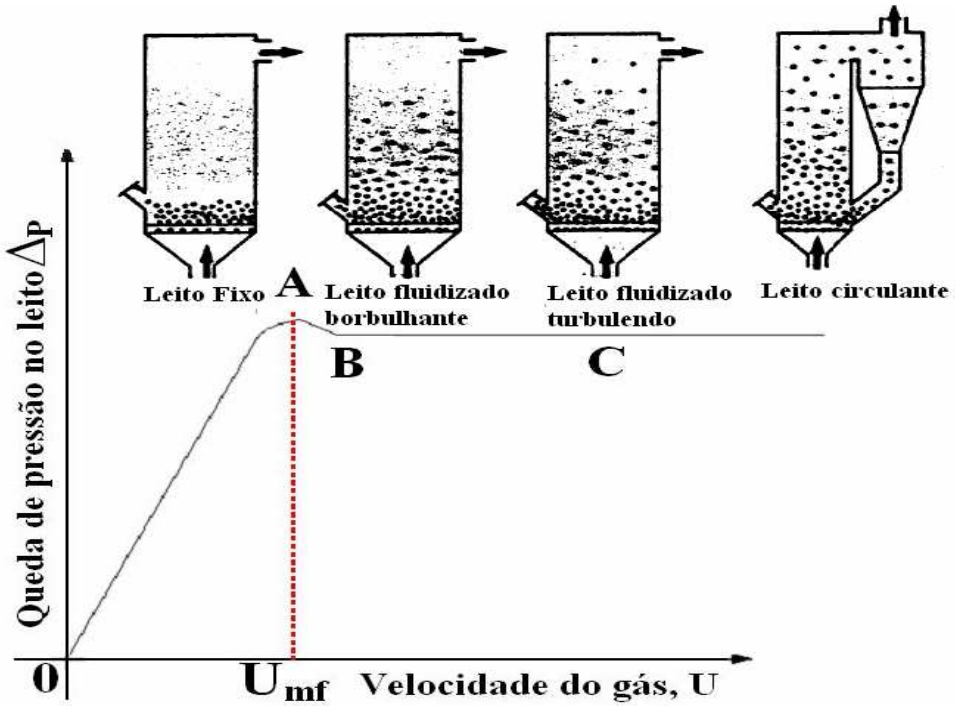

Figura 2.8 – Queda de pressão contra velocidade do fluido para os leitos fixo e fluidizado.

A natureza desde fluído acarreta diferenças marcantes a fluidização, pois existe um comportamento distinto entre o leito fluidizado por liquido, fluidização particulada, e o leito fluidizado por um gás, fluidização agregativa. Na fluidização particulada, um incremento na velocidade do fluído provoca no leito uma expansão uniforme. A maioria dos sistemas fluidizados por líquido, excluindo aqueles envolvendo partículas muito densas, não produzem borbulhamento. Enquanto que, na fluidização agregativa, o gás borbulha através dos sólidos de forma semelhante ao escoamento de um gás num liquido. Com aumento da velocidade superficial do gás acima da velocidade de mínima fluidização, surgem as bolhas que ocupam o leito, caracterizando o leito fluidizado borbulhante. Kunni e Levenspiel, (1991), descreveram, além do regime borbulhante, outras condições de fluidização.

Geldart, (1986) classificou as partículas utilizadas na fluidização agregativa em quatro grupos *A*, *B*, *C* e *D*. Esta classificação foi baseada na influência das propriedades da partícula, massa especifica e dimensão, nas características da fluidização.

- **Grupo A** – caracteriza-se pelo uso de partículas de diâmetro entre 0,003–0,015 cm e massa especificas menores que 1,5 g/cm^3. As propriedades coesivas dessas

partículas provocam leve expansão do leito quando a velocidade superficial do gás ultrapassa a velocidade de mínima fluidização, sem formação imediata de bolhas;

- **Grupo B** – constituído de partículas de diametro de 0,015 – 0,05 cm e massa especifica da ordem de 1,5 – 4,0 g/cm^3. Essas partículas não apresentam propriedades coesivas e qualquer excesso na velocidade superficial do gás de fluidização acima da velocidade mínima de fluidização aparecem as bolhas no leito;
- **Grupo C** – partículas de diâmetro menor que 0,002 cm e de difícil fluidização;
- **Grupo D** – partículas grandes maiores que 0,05 cm. Este tipo de partículas a formação de leito de jorro.

As propriedades de fluidização das partículas classificadas por Geldart em ar podem ser preditas, estabelecendo em qual grupo as mesmas se situa. É importante notar que à temperatura operacional e pressões acima da ambiente as partículas podem aparecer em um grupo diferente do que ocupa em condições ambientes. Isto é devido ao efeito das propriedades do gás no agrupamento e pode ter implicações sérias até onde a operação do leito fluidizado tem interesse. A Tabela 2.5 apresenta um resumo das propriedades típicas das diferentes classes de partículas.

Tabela 2.5 – Classificação segundo Geldart, (1986).

Classificação	**Tipo de Sólido**	**Expansão do leito**	**Propriedades das bolhas**	**Mistura dos sólidos**
Grupo A	Catalisador	Alta	As bolhas quebram e coalescem e tem um tamanho maximo	Alto
Grupo B	Areia	Moderada	Sem limites de tamanho de bolhas	Modeado
Grupo C	Farinha de trigo e Cimento	Baixa	Sem bolhas	Muito baixo
Grupo D	Grãos	Baixa	Sem limites de tamanho	Baixo

A descrição mais simples da expansão de um leito fluidizado borbulhante é derivada da teoria de duas fases da fluidização de Toomey e Johnstone, (1952). Esta teoria considera que o leito fluidizado borbulhante é composto de duas fases; a fase borbulhante (as bolhas de gás) e a

fase particulada (os sólidos fluidizados ao redor das bolhas). A fase particulada também é chamada fase de emulsão. E uma região posterior, onde concentração de sólidos é bastante baixa, designada por espaço livre acima do leito, chamada de *freeboard*.

Segundo a teoria de duas fases, todo gás acima da quantidade necessária as condições de mínima fluidização passa através do leito em forma de bolha. Assim, na fluidização borbulhante, a expansão do leito a velocidades além da velocidade mínima de fluidização é devido à presença de bolhas. Para que o leito fluidizado opere na condição de regime borbulhante, a velocidade superficial do gás de alimentação deve manter com a velocidade de mínima fluidização a relação de $2{,}5 \leq \frac{U_0}{U_{mf}} \leq 12$, Gordon e Amudson, (1976).

2.2.1 – Relações Fluidodinâmicas

O desempenho do reator de leito fluidizado é determinado pela combinação de fatores químicos (estequiométricos, cinéticos) e fatores hidrodinâmicos (distribuição do gás de fluidização, tamanho e velocidade das bolhas, tempo de residência do gás e da partícula, expansão do leito, taxa de transferência de massa e calor).

2.2.1.1 – Velocidade mínima de fluidização

A equação governa o escoamento em meios porosos que fornece a queda de pressão no leito de partículas é equação de Ergun (1952):

$$\frac{\Delta P}{L} = 150\frac{(1-\varepsilon)^2 \mu U}{\varepsilon^3 (\varphi d_p)^2} + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon)(\rho_f U)^2}{\varepsilon^3 (\varphi d)} \tag{2.45}$$

Por conseguinte, o balanço de forças através do leito fluidizado mostra que a perda de pressão do fluido através do leito de partículas é igual ao peso aparente das partículas por área de unidade do leito:

$$\frac{\Delta P}{L} = (1-\varepsilon)(\rho_p - \rho_f)g \tag{2.46}$$

A velocidade superficial do gás à qual o leito fixo se torna um leito fluidizado é conhecida como a *velocidade de fluidização mínima*, U_{mf}. Às vezes também é chamada de velocidade a fluidização incipiente. A velocidade de fluidização mínima U_{mf} aumenta com o tamanho e a densidade da partícula e é afetada pelas propriedades do fluido. É possível derivar uma expressão para U_{mf} comparando a expressão para perda de pressão em leito fluidizado (Equação 2.46) com a expressão para perda de pressão através de um meio poroso (Equação 2.45). Assim, substituindo a expressão de (ΔP) para um leito fluidizado da Equação 2.46 na expressão para (ΔP) em um meio poroso da Equação 2.45, nesta equação a velocidade U passa ser a velocidade mínima fluidização (U_{mf}), obtém-se a seguinte equação:

$$(1-\varepsilon)(\rho_p - \rho_f) = 150\frac{(1-\varepsilon)^2 \mu U}{\varepsilon^3 (\varphi d_p)^2} + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon)(\rho_f U)^2}{\varepsilon^3 (\varphi d)} \tag{2.47}$$

Rearranjando;

$$\frac{1{,}75}{(\varphi \varepsilon_{mf}^3)}\left[\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu}\right]^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf}) d_p U_{mf} \rho_g}{(\varphi^2 \varepsilon_{mf}{}^3)\mu} = \frac{d_p^2 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \tag{2.48}$$

Que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1{,}75}{(\varphi \varepsilon_{mf}^3)} R_{mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})^2}{(\varphi^2 \varepsilon_{mf}^3)} R_{mf} - (1-\varepsilon_{mf}) Ar = 0 \tag{2.49}$$

Em que: $R_{mf} = \dfrac{\rho_g d_p U_{mf}}{\mu^2}$ Número de Reynolds de fluidização mínima.

E $Ar = \dfrac{(\rho_p - \rho_g)\rho_g d_p^3 g}{\mu^2}$ Número de Archimedes.

Wen e Yu, (1966), desenvolveram duas correlações:

$$\frac{1}{\varphi \varepsilon_{mf}} \cong 14 \tag{2.50}$$

$$\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\varphi^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \tag{2.51}$$

Substituindo-se na Equação (3.48) esses valores, obtém-se:

$$24{,}5R_{mf}^2 + 1652R_{mf} - Ar = 0 \tag{2.52}$$

Cuja solução pode ser representada por:

$$R_{mf} = \left[C_1^2 + C_2 Ar\right]^{1/2} - C_1 \tag{2.53}$$

A expressão para a velocidade de mínima fluidização pode ser expressão da maneira seguinte:

$$U_{mf} = \left[\frac{\mu}{\rho_g d_p}\right]\left[\sqrt{(C_1)^2 + C_2 Ar} - C_2\right] \tag{2.54}$$

A Tabela 2.6 apresenta os valores para constantes C_1 e C_2 reportados pela literatura:

Tabela 2.6 – Valores das constantes C_1 e C_2 para calcular a velocidade de mínima fluidização.

Referências	C_1	$C2$	**Observações**
Wen e Yu, (1966)	33,7	0.0408	-
Richardson e Jerônimo, (1979)	25,7	0,0365	-
Babu *et al*., (1978)	25,25	0,0651	**Gaseificação de carvão a alta pressão**
Grace, (1982)	27,2	0,0408	**-**
Chitester *et al*., (1984)	28,7	0,0494	**Alta pressão (6485 kPa)**
Panigrahi e Murty, (1991)	32,2	0,0382	**-**
Satyanarayana e Rao, (1989)	30,10	0,0417	**Elevada Temperatura (295-490K)**
Masaaki *et al*., (1985)	33,95	0,0465	**Elevada temperatura (280-800 K) e pressão (0.1-4.9 MPa)**

2.2.1.2 – Porosidade do leito na condição de mínima fluidização

A porosidade do leito na condição de mínima fluidização é função da dimensão e da forma das partículas assim como da massa especifica e viscosidade da mistura gasosa, sendo geralmente determinada experimentalmente. No entanto, Broadhurst e Becker, (1975) realizaram estudos experimentais com partículas de 0,007 a 0,11 cm de diâmetros e massa especifica de 1,3 a 7,6

Kg/m^3, com gases de massa específicas de 0,17 a 5,2 Kg/m^3. Os experimentos foram realizados em leitos de 2,5 a 21 cm de diâmetro e altura de 1 a 60 de diâmetro de coluna, utilizando ar, hélio, e freon 12 como gases.

Estes autores propuseram uma correlação generalizada para a obtenção da porosidade do leito nas condições de mínima fluidização e afirmaram ser a mesma extensiva a leitos fluidizados de escala industrial.

$$\varepsilon_{mf} = 0{,}586\left(\frac{1}{Ar}\right)^{0{,}029}\left(\frac{\rho_g}{\rho_p}\right)^{0{,}021}$$

$$para\, 1 < Ar < 10^5 \text{ e} \qquad (2.55)$$

$$500 < \frac{\rho_g}{\rho_p} < 50000$$

Uma outra correlação é a de Zenz, (1957):

$$\varepsilon_{mf} = 1{,}4673 + 0{,}01477(\kappa) - 0{,}2686(ln\,\theta) + 0{,}1860(ln\,\kappa) + 0.008140(ln\,\kappa)^2$$

$$\kappa = \frac{U_{mf}}{\left[\frac{4}{3}\frac{\mu(\rho_s - \rho_g)g}{\rho_g^2}\right]^{1/3}} \quad \theta = \frac{d_p}{\left[\frac{3}{4}\frac{\mu^2}{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}\right]^{1/3}} \qquad (2.56)$$

2.2.1.3 – Velocidade terminal de uma partícula

Um leito fluidizado se caracteriza por ter velocidade superficial superior à velocidade de mínima fluidização e inferior a velocidade terminal da partícula utilizada no leito. Sendo a velocidade terminal definida como a velocidade de queda livre de uma partícula de diâmetro d_p em um fluido. Determina-se a velocidade terminal das partículas de um material sólido colocando-as suspensas em uma corrente gasosa. Essa velocidade que equilibra a partícula, dá-se o nome de velocidade terminal.

A velocidade terminal pode ser estimada com base na mecânica dos fluidos através do uso de equações que relacionam as propriedades físicas do material sólido e do gás segundo Kunii e Levenspiel, (1990):

$$U_t = \sqrt{\frac{4dp(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}} \tag{2.57}$$

Em que C_D é um coeficiente de descarga determinado experimentalmente.

Haider e Levenpiel, (1980) reportaram mais de 30 correlações para determinação de C_D na literatura e qual complexo é a escolha, visto que muitas dessas correlações tem varias constantes que precisam ser determinadas. Os autores recomendaram o uso de uma correlação simplificada para estimar a velocidade terminal de partícula esférica e não esférica.

$$U_t^* = \left[\frac{18}{\left(d_p^*\right)^2} + \frac{2{,}335 - 1{,}744\phi_s}{\left(d_p^*\right)^{0{,}5}}\right]^{-1} \tag{2.58}$$

$$0{,}5 < \phi_s < 1$$

$$d_p^* = d_p\left[\frac{\rho_g\left(\rho_s - \rho_g g\right)}{\mu^2}\right] = Ar^{1/3} = \left(\frac{3}{4}C_D R_{ep}^2\right)^{1/3} \tag{2.59}$$

$$U_t = U_t^*\left[\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g}\right]^{1/3} = \frac{R_{ep}}{Ar^{1/3}} = \left(\frac{4}{3}\frac{R_{ep}}{C_D}\right)^{1/3} \tag{2.60}$$

2.2.1.4 – Expansão do leito fluidizado

O aumento no crescimento de vazios do leito com a velocidade de fluidização é chamado expansão do leito. Expressando a expansão do leito em termos da fração do leito ocupada pelas bolhas.

$$\delta = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_B} \tag{2.61}$$

Para fração de vazios na fase de emulsão, δ_e, muitos trabalhos Sriramulu *et al*., (1996); Srinivasan *et al*., (1998); Kulasekaran *et al*., (1999) adotaram a teoria das fases, ou seja, admitiram que a fase de emulsão apresentava uma fração de vazios idêntica a da condição de mínima fluidização e era independente da velocidade superficial de fluidização. As correlações

publicadas na literatura para expansão de leitos fluidizados são geralmente baseadas em: Teoria das duas fases Lewis *et al.*,(1951) e Shen e Johnstone, (1955). Teoria das duas fases e propriedades das bolhas Bakker e Heertjes, (1980) semelhança da fluidização particulada com sedimentação Richardson e Zaki, (1954).

A estimativa da altura do leito expandido está relacionada com a variação do diâmetro e velocidade das bolhas, velocidade superficial do gás de fluidização e velocidade mínima de fluidização, propriedades da partícula e do fluido e diâmetro do leito. A altura nas condições de mínima fluidização pode ser determinada mediante o uso da seguinte equação:

$$H_{mf} = \frac{Mi}{\rho_s A\left(1-\varepsilon_{mf}\right)} \tag{2.62}$$

Uma lista de correlações publicadas na literatura para estimar a expansão de leitos fluidizados é dada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Algumas correlações para predizer a expansão do leito fluidizado.

Referência	**Correlações**	**Observações**
Leva, (1957)	$H = H_{mf}\dfrac{U_{mf}}{U_0}\left[\dfrac{(1-\varepsilon)^2\varepsilon_{mf}^3}{(1-\varepsilon_{mf})^2\varepsilon^3}\right]^m$	Agente fluidizante: ar e CO_2. Partícula areia. Diâmetro do leito 6 e 12 cm
Lewis *et al.*, (1951)	$H = H_{mf} - \dfrac{0{,}0187(U_0 - U_{mf})}{d_p^{0,5}}$	Agente fluidizante: ar e água. Partícula vidro.
Bakker e Jonhstone, (1955)	$H = H_{mf} + \dfrac{0{,}0188(U_0 - U_{mf})}{d_p^{0,5}}$	-
Babu *et al.*, (1978)	$H = H_{mf} + \dfrac{0{,}762(U_0 - U_{mf})^{0,57}\rho_g^{0,083}}{\rho_s^{0,166}U_{mf}^{0,063}D^{0,445}}$	Agente fluidizante: ar Partícula areia, carvão, calcário, biomassa. Diâmetro ≤ 6 cm
Babu *et al.*, (1978)	$H = H_{mf} + \dfrac{10{,}978(U_0 - U_{mf})^{0,738}d_p^{1,006}\rho_s^{0,376}}{U_{mf}^{0,937}\rho_g^{0,126}}$	Agente fluidizante: ar Partícula areia, carvão, calcário, biomassa. Diâmetro > 6 cm

2.2.1.5 – Fluxo volumétrico do gás

A distribuição do fluxo de gás entre fases é a apresentada por Davidson e Harrison, (1963). De acordo com os autores, o fluxo de gás na fase emulsão permanece igual ao das condições de mínima de fluidização, passando o fluxo em excesso na forma de bolhas. Pode-se, desta forma, descrever os fluxos volumétricos para cada fase, como:

Q é o fluxo de gás no leito:

$$Q = U_0 A \tag{2.63}$$

Q_b é o fluxo que atravessa a fase bolha:

$$Q_b = \left(U_0 - U_{mf}\right)A \tag{2.64}$$

Q_{mf} é fluxo de gás que atravessa a emulsão:

$$Q_{mf} = U_{mf} A \tag{2.65}$$

2.2.1.6 – Determinação do diâmetro e velocidade das bolhas no leito

O conhecimento do tamanho de bolha, da sua forma e padrão de escoamento, apresenta um interesse fundamental na análise e interpretação da hidrodinâmica do leito. O comportamento das bolhas no leito influencia os fenômenos de transferência de massa e calor, mistura de sólidos e segregação, taxa de reação, elutriação.

Num leito fluidizado uma bolha não apresenta a forma esférica, as bolhas típicas apresentam uma forma achatada, ou mesmo côncava. A região mesmo abaixo da bolha é a cauda, e parece formar-se devido ao fato da pressão na retaguarda da bolha ser inferior à da fase emulsão envolvente. Contudo, e por conveniência de cálculo, é usual definir o diâmetro de bolha $\left(d_b\right)$ como sendo o diâmetro de uma esfera com igual volume. É com base nesta simplificação, que discutiremos alguns aspectos relacionados com o comportamento das bolhas num leito fluidizado, podendo ser encontrada uma descrição extensiva sobre este assunto em Kuni e Levenspiel, (1990) e Davidson, (1995).

Pra o cálculo do tamanho de bolha, existem na bibliografia diferentes correlações, algumas das quais são apresentadas na Tabela 2.8. Contudo, é necessário ter atenção que a aplicabilidade de cada uma dessas correlações se deve restringir a leitos com partículas de características

idênticas a utilizadas na sua determinação, na maioria dos casos partículas, dos grupos *B* e *D* classificação de Geldart, (1986).

A relatos de ocorrência de partículas dispersas no interior das bolhas, apesar de existirem alguns trabalhos que apontam para uma pequena quantidade que pode ir até 1 % em volume, no entanto, a sua existência tem sido ignorada em praticamente todos os modelos cinéticos Kunni e Levenspiel, (1990). Contudo, os autores chamam a atenção para o fato de que, apesar da fração desses sólidos ser bastante baixa, essa pequena fração de sólidos poderia influenciar significativamente operações nas quais ocorrem reações rápidas (processos de combustão, pirólise e gaseificação em leitos fluidizados). Das correlações existentes, a citada por Darton, (1977) foi determinada com base no relevante modelo de comportamento das bolhas num leito fluidizado. O modelo baseia-se na coalescência das bolhas em leitos fluidizados, ou seja, as bolhas formadas no distribuidor, ao ascenderem no leito crescem por coalescência. O fenômeno pode ser visualizado na representação esquemática da Figura 2.9.

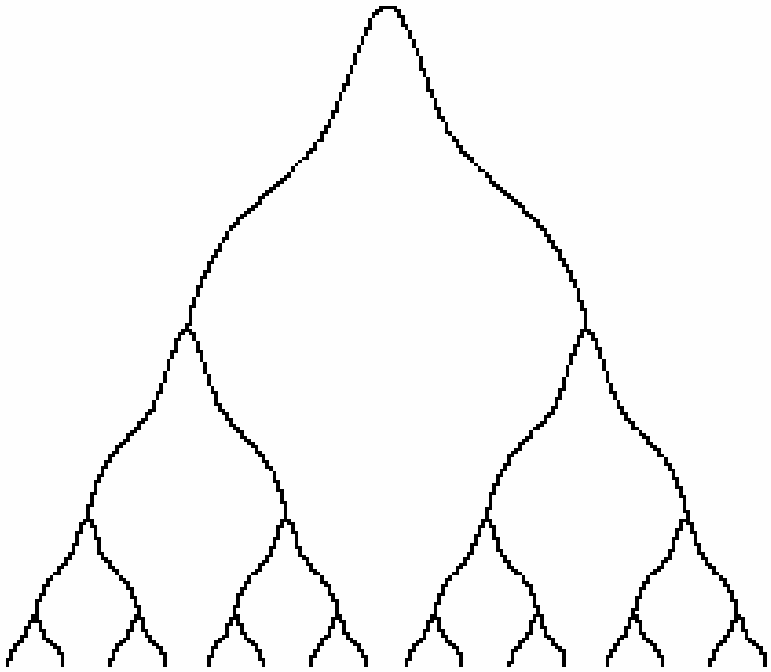

Figura 2.9 – Processo de coalescência das bolhas durante sua ascensão num leito fluidizado adaptado de Darton, 1977.

O modelo pressupõe que a coalescência corre entre bolhas de percursos vizinhos, e que a distância percorrida pelas bolhas antes da coalescência é proporcional à sua separação horizontal. O mecanismo de coalescência envolve inda a captura de uma bolha na cauda da outra. Existem, no entanto, circunstâncias nas quais o crescimento contínuo das bolhas não ocorre e que são os casos em que o quebrar das bolhas é importante e pode originar um tamanho de bolha constante no leito.

Tabela 2.8 – Correlações para estimar o tamanho da bolha em leitos fluidizados.

Autores	**Correlações**	**Observações**
Kato e Wen, (1969)	$d_b = 0.14\rho_s d_p \left(\frac{U_0}{U_{mf}}\right) H + d_{b0}$ $d_{b0} = 0{,}1295\left(U - U_{mf} / N\right)^{0,4} / g^{0,2}$	-
Mori e Wen, (1975)	$d_b = d_{bm} - \left(d_{bm} - d_{b0}\right)\exp\left(-0{,}3H/D\right)$ $d_{bm} = 0{,}652\left[A\left(U_0 - U_{mf}\right)\right]^{2/5}$	Diâmetro do leito igual 10 cm
Darton *et al.*, *1977) e Darton, (1979)	$d_b = \frac{0{,}54\left(U_0 - U_{mf}\right)^{0,4}\left(H + 4\cdot\sqrt{A_0}\right)^{0,8}}{g^{0,2}}$	Para placa porosa
Rowe, (1975)	$d_b = \frac{\left(U_0 - U_{mf}\right)^{1/2}\left(H + H_0\right)^{3/4}}{g^{1/4}}$	Alumina
Werther, (1974)	$0{,}00853\left[1 + 27{,}2\left(U_0 - U_{mf}\right)\right]^{1/3}\left(1 + 6{,}84H\right)^{1,21}$	-
Park *et al.*, (1969)	$d_b = 3300 d_p^{1,5}\left(\frac{U_0}{U_{mf}} - 1\right)^{0,77} H$	-
Geldart, (1972)	$d_b = \frac{1{,}43}{g^{0,2}}\left(\frac{\left(U_0 - U_{mf}\right)\pi d_p^2}{4N_{nzl}}\right) + 2{,}05\left(U_0 - U_{mf}\right)^{0,94} H$	Diâmetro igual 30 cm. areia
Davidson, (1995)	$d_b = 0{,}49\left(H + 3.4\left(\frac{A}{N_{nzl}}\right)^{1/2}\right)^{4/5} \frac{\left(U_0 - U_{mf}\right)^{2/5}}{g^{1/5}}$	-

Um outro aspecto que se reveste de bastante interesse é a velocidade a que as bolhas se deslocam num leito fluidizado, pois disso depende, entre outras coisas, a transferência de massa entre fases (bolha e emulsão). Acerca deste assunto optou-se por seguir a teoria das duas fases de Davidson e Harrison, (1963) e Davidson, (1995). De acordo com os autores, a velocidade de uma bolha isolada cujo diâmetro é muito inferior ao do leito ($d_b < 0{,}4dr$), pode ser estimada pela Equação 2.66. Em situações em que o tamanho da bolha é tal que ocorre a formação de um *slug* ($d_b > 0{,}4dr$), o seu deslocamento é dominado pela ação das paredes do reator e a sua velocidade determinada pela Equação 2.67.

$$U_{bi} = 0{,}711\sqrt{gd_b} \tag{2.66}$$

$$U_{bi} = 0{,}35\sqrt{gd_b} \tag{2.67}$$

No entanto, quando um conjunto de bolhas é continuamente formado mediante fluidização a uma velocidade muito acima da velocidade mínima de fluidização, a velocidade das bolhas é superior ao valor dado pelas expressões Equação 2.66 e Equação 2.67. Nessas circunstâncias, a velocidade das bolhas e/ou *slugs* deve ser calculada de acordo com a Equação 2.68, com U_{bi} dado respectivamente por Equação 2.66 ou Equação 2.67 Clift, (1986).

$$U_b = U_0 - U_{mf} + U_{bi} \tag{2.68}$$

2.2.1.7 – Coeficiente de transferência de massa

O comportamento do leito fluidizado gás sólido, segundo o modelo de duas fases, a estimativa da transferência de massa entre as fases é determinante no desempenho do reator de leito fluidizado. Neste contexto, podem ser consideradas duas resistências à transferência de massa entre fases, a resistência na camada limite da bolha, sendo que nesta região a transferência ocorre por transporte convectivo (ou *troughflow*) e por difusão, e a resistência na nuvem, onde a transferência ocorre por difusão molecular, devido à adsorção de gases em partículas que circulam nesta região, ou por processos relacionados com a coalescência das bolhas, Grace, (1986).

Yates, (1983) descreveu três clássicas aproximações muito utilizadas em modelos para reatores de leito fluidizados borbulhante, com referência ao problema na predição de transferência de massa.

I. Transferência de massa direta entre bolha e a fase densa;
II. Transferência de massa nuvem-bolha para fase densa;
III. Transferência de massa da bolha para nuvem e desta pra a fase de emulsão.

No entanto na maioria dos modelos é pratica corrente assumir que uma das resistências é muito superior à outra, o que permite, por exemplo, considerar que a nuvem está associada a uma das fases, a bolha ou a emulsão, e dessa forma optar por um modelo de duas fases em vez de um de três fases. Uma exceção é o modelo de Kunni e Levenspiel, (1969) que faz intervir duas resistências em série, na camada limite das bolhas e na nuvem.

Na literatura é prática corrente descrever a transferência de massa entre a bolha e a emulsão com base num coeficiente global de transferência, K_{be}, existindo na literatura correlações para o calcular, algumas das quais são apresentadas na Tabela 2.9. Do ponto de vista físico, o coeficiente de transferência de massa pode ser interpretado como um escoamento de gás da bolha para a emulsão, na presença de um escoamento igual no sentido oposto.

$$K_{be} = \left[\frac{\text{Volume de gás que migra das bolhas para a emulsão ou da emulsão para as bolhas}}{(\text{Volume das bolhas no leito}) \cdot (tempo)} \right] \tag{2.69}$$

Também se utiliza um coeficiente de transferência de massa adimensional característico do leito, denominado *cross-flow factor* ou número de renovações de bolha, χ, que representa o numero de vezes que o gás no interior da bolha é trocado com a fase emulsão, durante a sua ascensão no leito, e pode ser calculado por Davidson e Harrison, (1963).

$$\chi = \frac{K_{be} H}{U_b} \tag{2.70}$$

Tabela 2.9 – Correlações para estimar o coeficiente de transferência de massa entrem a fase bolha e a emulsão.

Referência	Correlações
Davidson e Harrison, (1963)	$K_{be} = \frac{3}{4} U_{mf} + \sqrt{\frac{g D_{ab}}{d_b}}$
Grace, (1986)	$K_{be} = \frac{U_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 D_{ab} \varepsilon_{mf} U_b}{\pi d_p}}$
Kunii e Levenspiel, (1969)	$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}}$ $K_{bc} = 4{,}5 \frac{U_{mf}}{d_b} + 5{,}85 \frac{D_{ab}^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{1,25}}$ $K_{ce} = 6{,}77 \left(\frac{D_{ab} \varepsilon_{mf} U_b}{d_b^3} \right)^{0,5}$
Sit e Grace, (1969)	$K_{be} = \frac{1{,}5 U_{mf}}{d_b} + 6{,}77 \left(\frac{D_{ab} \varepsilon_{mf}}{d_b^3} \right)^{1/2}$

2.2.1.8 – Coeficiente de transferência de calor gás partícula em leito fluidizado

A transferência de calor entre sólidos fluidizados, gás e as superfícies internas do equipamento é muito boa. Isto resulta em temperaturas uniformes e facilidade de controle da temperatura do leito. Os coeficientes de transferência de calor do gás para as partículas são tipicamente pequenos, da ordem de 5 – 20 W/m^{2}K. Porém, por causa da área de superfície de transferência de calor muito grande provida por uma massa de partículas pequenas (1 m^3 de partículas de 100 μm tem uma área superficial de 30.000 m^2). Uma das correlações mais comumente usadas para o coeficiente de calor gás-partícula é a de Kunii e Levenspiel, (1969).

Ranz e Marshall, (1958) propuseram uma correlação para o número de Nusselt para uma partícula suspensa por fluido. Esta correlação foi modificada para um sistema com múltiplas partículas:

$$Nu_p = 2 + 1{,}8\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\mathrm{Re}_p^{1/2} \tag{2.71}$$

Para Reynolds, $\mathrm{Re}_p < 100$, a contribuição convectiva é negligenciada e o numero de Nusselt fica igual a 2.

Considere um elemento de volume do leito de altura δL a uma distancia L da placa distribuidora (Figura 2.10). Chamando a temperatura do gás que entra nesse elemento T_g e a variação na temperatura do gás através do elemento δT_g A temperatura da partícula no elemento é T_s.

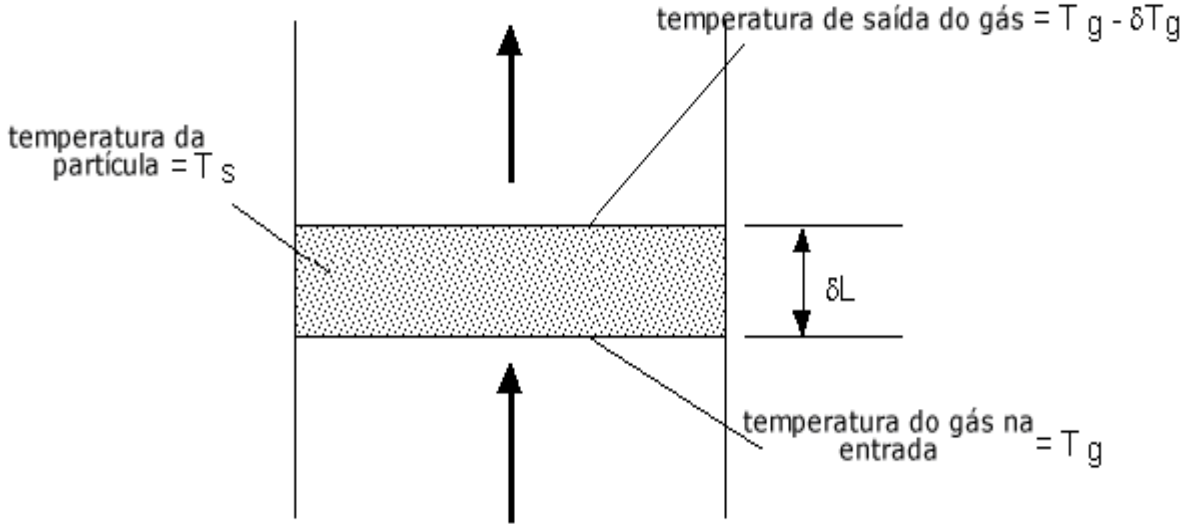

Figura 2.10 – Análise da transferência de calor gas-partícula em um elemento do leito fluidizado.

O balanço de energia através do elemento e fazendo a hipótese que todo calor do gás é transferido para as partículas tem-se:

$$C_{pg} U_o \rho_g dT_g = h_{pg}\left(T_g - T_p\right) dL \tag{2.72}$$

Integrando a Equação (2.72) sob as condições limites $T_g = T_{gi}$ em $L = 0$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{T_g - T_s}{T_{gi} - T_s}\right) = \frac{h_{pg} L}{U_o \rho_g C_{pg}} \tag{2.73}$$

2.2.1.9 – Arraste de partículas e elutriação

Em leito fluidizado, o gás que abandona o leito transporta partículas suspensas, o que se traduz num fluxo contínuo de sólidos para o *freeboard*, geralmente designado por arraste. Na literatura sobre o assunto outros termos como transporte *carryover* e elutriação são usados freqüentemente para descrever o mesmo processo.

Assim, o arraste de partículas em um fluxo ascendente de gás é um processo complexo. A taxa de arraste e a distribuição de tamanhos de partículas arrastadas dependerão em geral do tamanho e densidade da partícula, propriedades do gás, velocidade do gás, regime de fluxo do gás, perfil de velocidade radial e flutuações e diâmetro do vaso. Os mecanismos pelos quais as partículas são lançadas no fluxo de gás do leito fluidizado são dependentes nas características do leito, em particular tamanhos da bolha e velocidade na superfície.

Para partículas grossas definidas como partículas cuja velocidade terminal é maior que a velocidade superficial do gás $(U_T > U_0)$ e partículas finas como aquelas para qual o $(U_T < U_0)$ e considerando a região acima da superfície do leito fluidizado como composta de várias zonas mostradas na Figura 2.11.

- ✓ Zona de respingo: a região imediatamente acima da superfície do leito, na qual as partículas grossas caem de volta;
- ✓ Zona de desprendimento: a região acima da zona de esguicho, na qual tanto o fluxo ascendente e a concentração da suspensão de partículas finas diminuem com a altura crescente;
- ✓ Zona de transporte de fase diluída: região sobre a zona de desprendimento, na qual todas as partículas são arrastadas; o fluxo de partículas e a concentração da suspensão são constantes com altura.

A distribuição de tamanhos de partícula no *freeboard* varia com a altura, o que caracteriza esta região como uma zona de separação de partículas por tamanho. Com o aumento da altura no *freeboard* não existe só uma redução da concentração de partículas conforme representado na Figura 4.3, mas também uma redução do tamanho médio de partícula, resultado do fenômeno de elutriação Yates e Rowe, (1977).

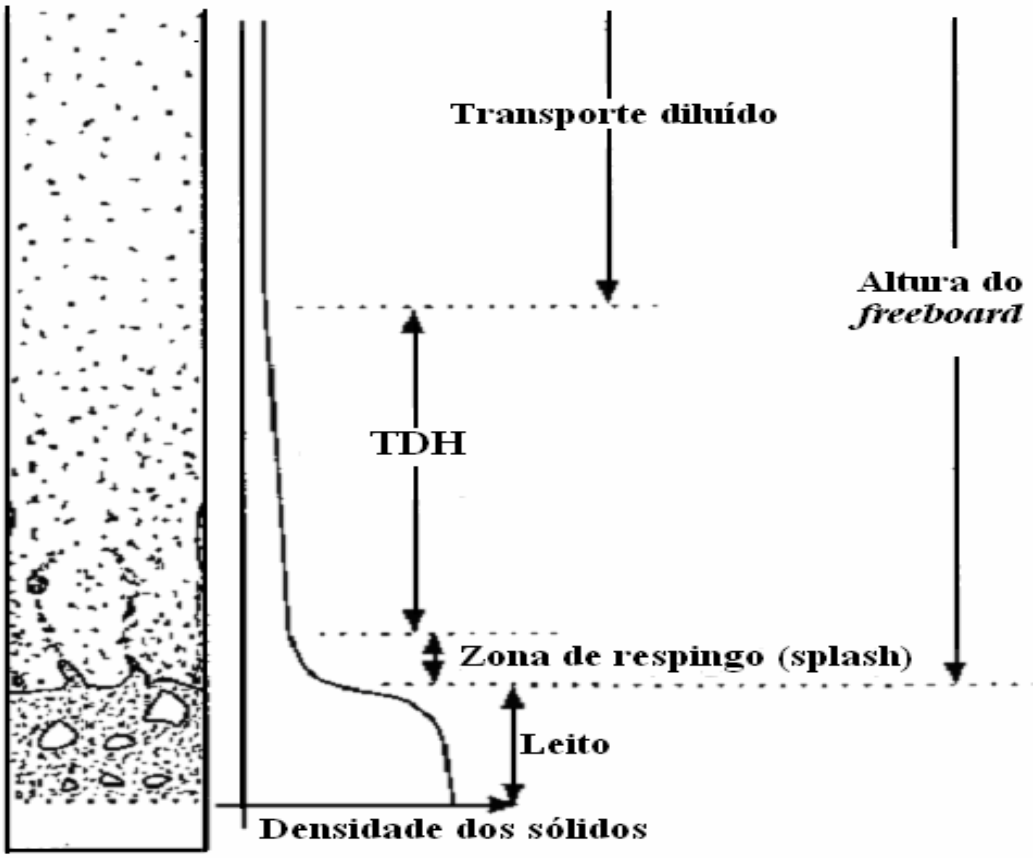

Figura 2.11 – Esquema do perfil de concentração de sólidos ao longo de um reactor de leito fluidizado a operar no regime borbulhante adaptado de Kunni e Levenspiel, (1990).

A análise experimental mostra que são as próprias bolhas que ao rebentarem à superfície do leito projetam sólidos para o *freeboard*. A projeção de partículas a partir das bolhas pode ocorrer de acordo com três formas distintas, esquematicamente representadas na Figura 2.12, Kunni e Levenspiel, (1990). Uma vez que a pressão no interior das bolhas é superior á observada na superfície do leito, elas rebentam ao atingirem a superfície, projetando os sólidos presentes na sua extremidade superior. Uma vez que as bolhas e respectivas caudas podem subir o leito a uma velocidade superior à do meio envolvente, os sólidos presentes na cauda podem ser projetados assim que a bolha atinge a superfície do leito. Quando duas bolhas coalescem no momento em que a bolha dianteira atinge a superfície do leito, pode ocorrer uma projeção energética dos sólidos presentes na cauda da bolha da retaguarda.

Além do arraste de partículas por ação do rompimento das bolhas, as partículas finas, alimentadas ou geradas por abrasão, são imediatamente arrastadas do leito por apresentarem uma velocidade terminal inferior à velocidade de fluidização, Milioli e Foster, (1995a) Milioli e Foster, (1995b) referiram que num leito de partículas grosseiras, as partículas finas estratificam na sua superfície, e como a velocidade do escoamento gasoso excede largamente a velocidade terminal desses finos, estas são imediatamente arrastadas pelo gás na superfície do leito.

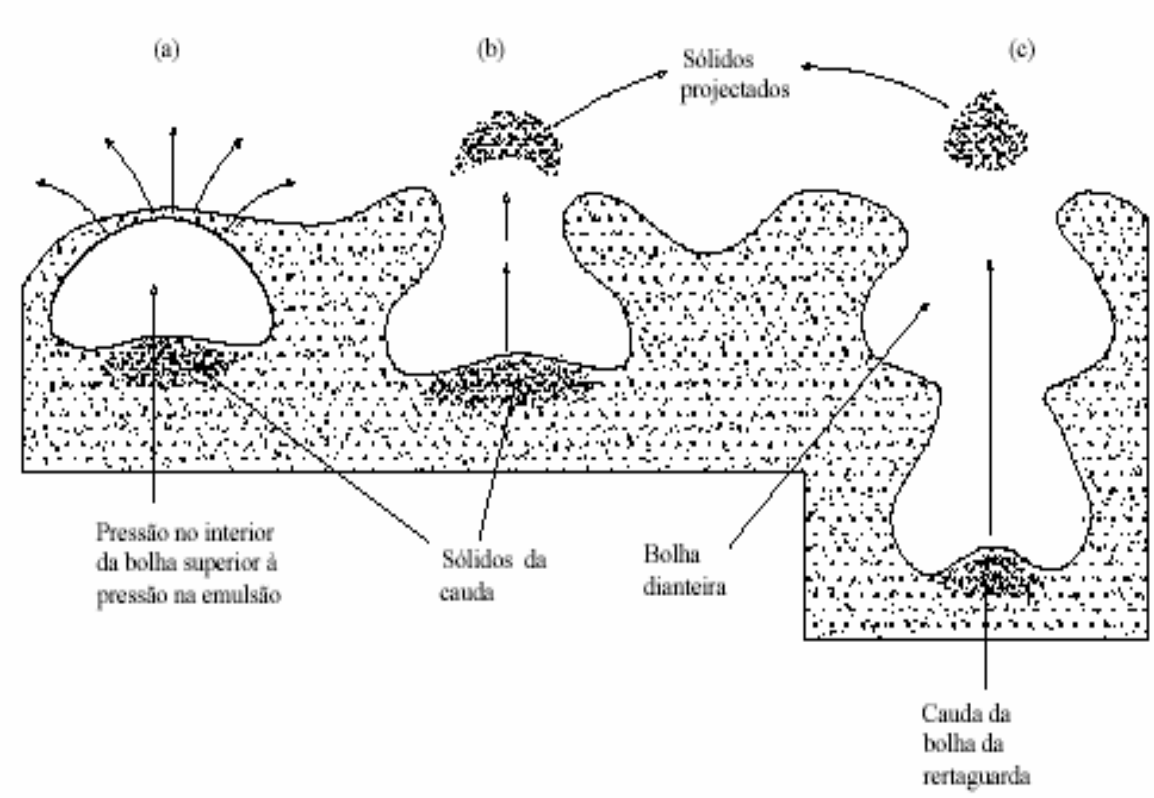

Figura 2.12 – Mecanismo de projeção de partículas do leito para o *freeboard* de um leito fluidizado a operar no regime borbulhante adaptado de Kunni e Levenspiel, (1991).

Em conseqüência deste fenômeno, a concentração de sólidos no *freeboard* diminui com a altura, o que sugere que um aumento na sua altura se traduziria numa diminuição da quantidade de sólidos arrastados para fora do reator. No entanto, existe uma altura denominada *Transport Disengaging Heigh TDH* acima da qual o arrasto não varia com a altura, para determinadas condições operatórias. Muitas correlações empíricas para TDH estão disponíveis na literatura, Horio *et al*., (1980) e Soroko *et al*., (1969).

$$TDH = 1200H\,\mathrm{Re}_p^{1,55}\,Ar^{-1,1} \tag{2.74}$$

$$TDH = 4{,}47 d_b^{1/2} \tag{2.75}$$

Yates e Rowe, (1977) observaram que durante o seu movimento no leito, as bolhas arrastam consigo uma cauda constituída por partículas, sendo que o volume dessa cauda é em média 1/3 do volume da bolha. Ao atingirem a superfície do leito, as bolhas rebentam e uma fração das partículas presentes na sua cauda é projetada para o *freeboard*. Son e Choi, (1987) analisaram o arrastamento de partículas devido à erupção das bolhas na superfície do leito, e discutem a aplicação de algumas correlações existentes na literatura, para calcular o arrastamento durante a combustão de carvão. Um dos aspectos para que os autores chamam a atenção é o fato da maior parte das correlações serem derivadas a partir de dados obtidos à temperatura ambiente, e quando aplicadas a sistemas de combustão, superestimam os valores experimentais. Num leito fluidizado a alta temperatura, o arrasto a partir do leito pode ser reduzido devido à baixa densidade dos gases. Em resultado, propõem para o cálculo do arrastamento para a superfície do leito a Equação (2.76), que traduz a influência das propriedades do gás. De acordo com esta equação, o arrastamento de partículas para a superfície do leito diminui com o aumento da temperatura, comportamento este similar ao previsto pela correlação de Wen e Chen, (1982) que também considera o efeito das propriedades dos gases.

$$E_0 = 9{,}45 * 10^{-11}\left(U_0 - U_{mf}\right) A d_b \left(\frac{298}{T}\right)^4 \tag{2.76}$$

Abaixo de TDH existe um decréscimo exponencial do arraste com a altura acima do leito, e que normalmente é expresso em termos de uma expressão com a forma genérica da Equação (2.77), Geldart, (1986); Kunii e Levenspiel, (1969); Wen e Chen, (1982); Merrick e Highley, (1974).

$$E = K_{i\infty} + \left(E_0 - K_{i\infty}\right)\exp\left(-\alpha H\right) \tag{2.77}$$

onde E representa o fluxo de sólidos arrastados à altura H acima da superfície do leito, α uma constante representativa das características do sistema de arrastamento, $K_{i\infty}$ o arrastamento de sólidos à altura TDH, e E_0 a projeção de partículas para a superfície do leito. Para determinar a

taxa de elutriação constante $K_{i\infty}$ é necessário recorrer as correlações disponíveis na literatura. Algumas dessas correlações são aqui apresentadas na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Correlações para estimar a constante de elutriação.

Referência	Correlação
Wen e Chen, (1982)	$K_{i\infty} = \rho_s (1-\varepsilon_i)(U_0 - U_{t,i})$ $\varepsilon_i = \left[1 \frac{\lambda (U_0 - U_{t,i})^2}{2gD}\right]^{1/4,7}$ $\lambda = \left(\frac{\mu_g}{\rho_g}\right)\frac{d_p^2}{\rho_s} = \begin{cases} 5{,}17\,\mathrm{Re}_p^{-1,5}\, d_r^2 \\ 5{,}17\,\mathrm{Re}_p^{-2,5}\, d_r \end{cases}$ $\mathrm{Re}_p \leq \mathrm{Re}_{p,c}$ $\mathrm{Re}_p > \mathrm{Re}_{p,c}$ $\mathrm{Re}_{p,c} = \frac{2{,}38}{d_p}$ $\mathrm{Re}_p = \frac{d_p \rho_g (U_0 - U_{T,i})}{\mu_g}$
Merrick e Highley, (1974)	$\frac{K_{i\infty}}{\rho_g U_0} = A + 130 \exp\left(-10{,}4\left(\frac{U_{t,i}}{U_0}\right)^{0,5}\left(\frac{U_{mf}}{U_0 - U_{mf}}\right)^{0,25}\right)$
Geldart *et al*., (1979)	$\frac{K_{i\infty}}{\rho_g U_0} = 23{,}7 \exp\left(-5{,}4 \frac{U_{t,i}}{U_0}\right)^2$

2.2.2 – Pirólise em Leito Fluidizado

Um reator de leito fluidizado permite uma taxa de aquecimento da ordem 10^3 a 10^4 $^\circ C/s$, Solomon *et al*., (1992), podendo sofrer significativas variações de tamanho e densidade à medida que libera material volátil. A análise e do processo de pirólise em leito fluidizado é bastante complexa em virtude de multiplicidade de fenômenos e variáveis envolvidas.

Suuberg *et al.*, (1978) defenderam que a pirólise do carvão envolve cinco fases principais. A primeira fase está associada à libertação da umidade e ocorre a temperaturas muito baixas, cerca de 373 K. A segunda por volta de 723 K, envolve uma grande libertação inicial de CO_2 e uma pequena quantidade de alcatrões. A terceira fase envolve a liberação da água quimicamente ligada e dióxido de carbono, na gama 773-973 K. A quarta fase envolve uma rápida libertação final de espécies contendo carbono, como sejam os óxidos de carbono, alcatrões, hidrogênio e outros gases de hidrocarbonetos, na gama de temperaturas 973-1173 K. A quinta fase corresponde à temperatura de formação de óxidos de carbono.

Saxena, 1990, referiu que durante o aquecimento da partícula de carvão, os primeiros gases a serem libertados são aqueles que se encontram retidos na matriz sólida, como o H_2O, CO_2 e CH_4 , estando a sua remoção quase completa a 200 ºC. Para temperaturas na gama 200-500 ºC os compostos orgânicos de enxofre existentes no carvão decompõem-se, ocorrendo libertação de H_2S e de outros compostos orgânicos contendo enxofre, ao mesmo tempo em que se inicia a libertação dos compostos azotados como o nitrogênio e a amônia. É nesta gama de temperaturas que a maior parte, mas não todo, o oxigênio combinado também é libertado, surgindo em gases libertados principalmente na forma de H_2O e óxidos de carbono. A libertação do hidrogênio normalmente tem início à cerca de 400-500 ºC. para temperaturas da ordem de 700 ºC, é atingido um ponto crítico que se caracteriza por uma aguda e rápida evolução de hidrogênio e monóxido de carbono. Geralmente, com o aumento da temperatura, a libertação de hidrogênio, CO, CH_4 e outros gases aumenta, enquanto que os hidrocarbonetos mais pesados diminuem, atingindo um máximo à cerca de 500-550 ºC.

Solomon *et al.*, 1992, apresentaram um mecanismo bastante detalhado para descrever o processo de decomposição térmica do carvão, e que se baseia numa estrutura hipotética da molécula de carvão, e num conjunto de fenômenos que incluem a ruptura de ligações em grupos funcionais, vaporização e transporte de espécies, assim como reações de *crosslinking* nas moléculas de maiores dimensões. O autor considera que durante o aquecimento da partícula de carvão ocorre libertação de H_2O. Com o aumento da temperatura, inicia-se uma nova fase, denominada pirólise primária, em que ocorre ruptura das ligações mais fracas da molécula de carvão podendo resultar fragmentos como os alcatrões, os quais podem sofrer *crosslinking* dando origem espécies como o CH_4. Durante esta fase, pode ainda ocorrer decomposição de grupos

funcionais com libertação de CO_2, CH_4, H_2O e ainda hidrocarbonetos alifáticos leves. Para temperaturas mais elevadas, e numa última fase, ocorre a pirólise secundária, que se caracteriza pela libertação de gases como o CO, H_2, CH_4 e HCN.

Relativamente aos fatores que condicionam a quantidade e composição dos voláteis, existe um consenso geral de que os principais são: a temperatura, a taxa de aquecimento, a pressão, o tipo de material (carvão, biomassa e plásticos) e o tamanho de partícula. Para pequenas partículas de (100 μm), a pirólise parece tratar-se dum processo isotérmico e cineticamente controlado, pelo menos enquanto as taxas de aquecimento não forem excessivas, Anthony e Howard, (1976). Por outro lado, a pirólise de partículas grandes parece ser significativamente diferente, devido à importância relativa das resistências à transferência de massa e calor, que afetam a velocidade de libertação dos voláteis e distribuição de produtos, Saxena, (1990); Agarval *et al*., (1984); Pillai, (1985).

LaNauze, (1982) sugeriu que para partículas de carvão do tamanho das utilizadas em leitos fluidizados, a velocidade de liberação dos voláteis é controlada pela velocidade de difusão através da partícula e não pela cinética do processo de decomposição. A influência do tamanho da partícula no tempo de desvolatilização parece ser bastante pronunciada, Devanathan e Saxena, (1987); LaNauze, (1982). Portanto, uma expressão empírica que permitisse correlacionar tempo de emissão de voláteis com diâmetro foi desenvolvida, Pillai, (1985); Stubington, (1980).

$$t_p = kd_p^n \tag{2.78}$$

Em que t_p, k, d_p^n e n são respectivamente tempo de pirólise, constante cinética obtidas experimentalmente, diâmetro da partícula e expoente. Parece existir alguma evidência de que o tempo de pirólise é aproximadamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula. Contudo, a verificação experimental da Equação (2.78) não permite distinguir se o controle do processo de pirólise é devido à transferência de massa ou de calor.

Pillai (1985) observou que o processo de pirólise em um leito fluidizado de vidro e sugeriu as seguintes etapas pelo qual passa o processo: Os voláteis formam uma bolha ao redor da partícula de carvão de onde eles se originaram. Estas bolhas terão voláteis fluindo radialmente para fora; a taxa de evolução de voláteis determina o tamanho da bolha; quando as partículas de

carvão e bolha de voláteis alcançam a superfície do leito se dispersam pelo freeboard; sem a bolha de voláteis, a partícula de carvão perde a sustentação e se move para baixo.

Para alguns autores o tempo de pirólise e de mistura de sólidos são de mesma grandeza, esse pressuposto é fundamental para hipótese de que os voláteis são liberados uniformemente na fase de emulsão. Para Rajan e Wen, (1980) e Azevedo *et al*., (1989), uma percentagem dos voláteis, proporcional ao coeficiente de mistura de sólidos, é libertada uniformemente por todo o leito e a fração complementar é liberada junto ao ponto de alimentação. Para Yan *et al.*, (1998), a pirólise ocorre instantaneamente após entrada da partícula no leito, encontrando-se os voláteis uniformemente distribuídos na fase emulsão, seguindo o pressuposto de mistura perfeita para os sólidos.

Para alguns autores a pirólise ocorre principalmente junto ao ponto de alimentação. Suporte para defesa dessa tese é fornecido pelos trabalhos de Andrei *et al.*, (1985) e Salam *et al.*, (1988) os autores observaram que após adição das partículas de carvão no leito, estas passam uma grande percentagem de tempo a flutuar na superfície, até que acabam por submergir. Durante a sua permanência na superfície do leito as partículas apresentam uma chama de difusão laminar que se extinguia passado um período de tempo, que os autores contabilizaram ser o tempo durante o qual ocorre a libertação da esmagadora maioria dos voláteis. Após extinção da chama, as partículas submergiam no leito.

No entanto, um aspecto importante a ter consideração no trabalho destes autores é o fato da alimentação ser na superfície do leito e não no seu interior. Esta questão parece ser relevante, pois caso fosse levado em consideração que as partículas de carvão são menos densas do que as do leito, areia, parece lógico que haveria uma certa tendência para elas flutuarem ou, elutriarem.

Apesar de existir na bibliografia alguma informação que defende a tese de que a maior parte dos voláteis é libertada nas imediações do ponto de alimentação do carvão, LaNauze, (1982); Rajan e Wen, (1980); Andrei *et al*., (1985); Salam *et al*., (1988), contudo, a pirólise e a mistura de sólidos parecem ocorrer na mesma escala de tempo, o que advoga a favor de uma distribuição uniforme dos voláteis no leito.

2.3 – Poliéster Insaturado

Resinas de poliéster insaturadas consistem basicamente de um polímero alquídico, contendo insaturações vinílicas dissolvidas em um monômero reativo, normalmente o monômero de estireno. O poliéster insaturado é produzido entre um ácido orgânico e um álcool diídrico através da reação de policondensação ocorre em etapas com eliminação de água. A poliesterificação é uma reação típica de condensação entre quantidades aproximadamente estequiométricas dos anidridos (ou ácidos) e dos glicóis, com excesso de glicol, que é mais facilmente eliminado durante a reação cura. Pode ser utilizado com ou sem reforço, se bem que uma vez reforçado se transforma em um plástico de engenharia com ótimas propriedades físico-mecânicas, substituindo muitas vezes materiais como ferro, aço e concreto.

Os poliésteres são preparados pela reação de um diol saturado com uma mistura de diácido ou anidrido insaturado e saturado. O poliéster insaturado é composto pelos seguintes produtos: propileno glicol, anidrido maleico e anidrido ftálico (resinas ortaftálicas) ou ácido isoftálico (resina isoftálica). As resinas de poliéster insaturado se apresentam comercialmente dissolvidas em um monômero, normalmente em 40 % de estireno, que também participa da reação de cura. A Figura 2.13 mostra os ácidos e glicóis mais utilizados na produção de poliéster insaturado.

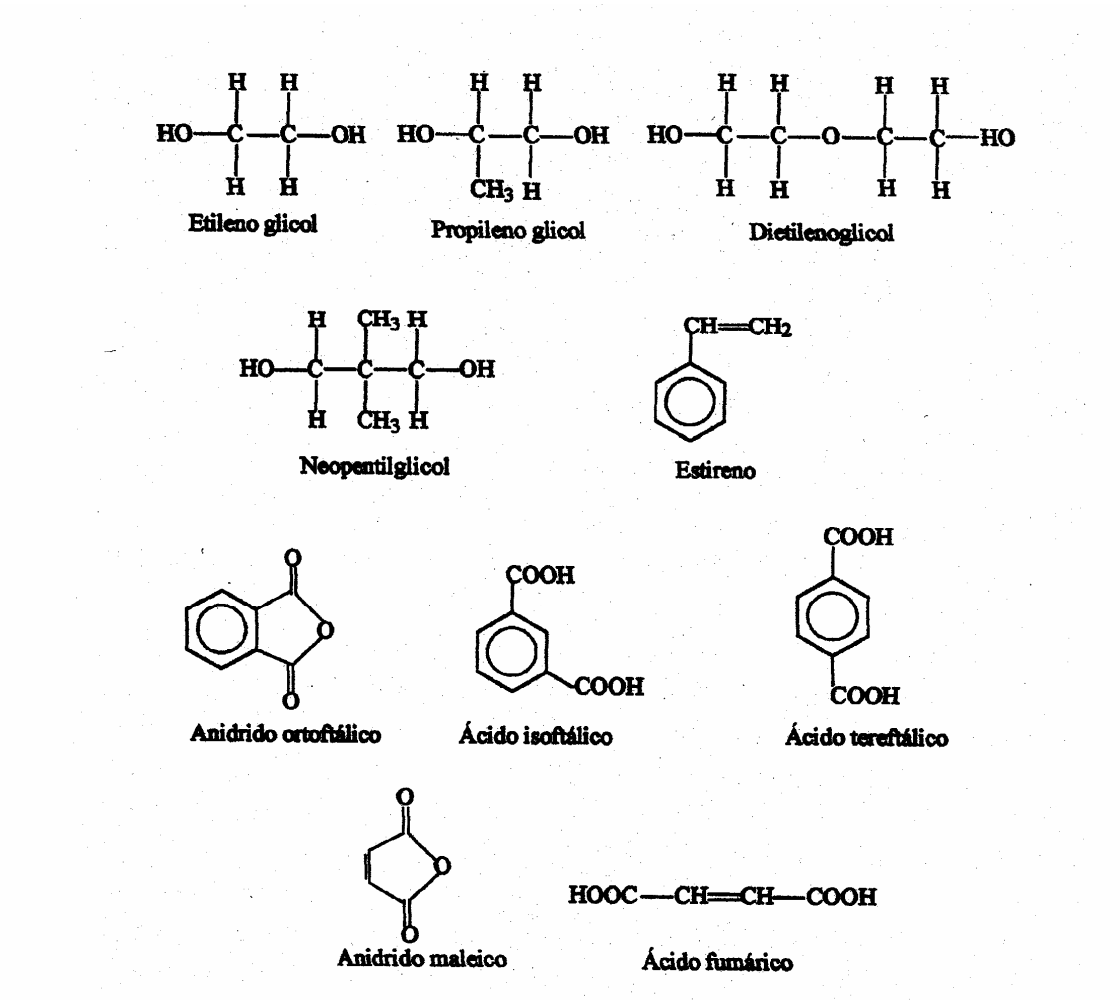

Figura 2.13 – Compostos utilizados na produção de resinas de poliéster insaturado.

Além da reação de policondensação entre anidrido maleico, propilenoglicol e anidrido ortoftálico,podem ocorrer reações paralelas, como as reações de Ordelt, adição de álcool a ligação isomerização parcial *cis-trans* das duplas ligações do acido maleico, Melot *et al.*, (1994a,b).

A Figura 2.14 apresenta a reação policondensação entre quantidades aproximadamente estequiométricas dos reagentes e com excesso de glicol para obtenção do poliéster insaturado ortaftálico.

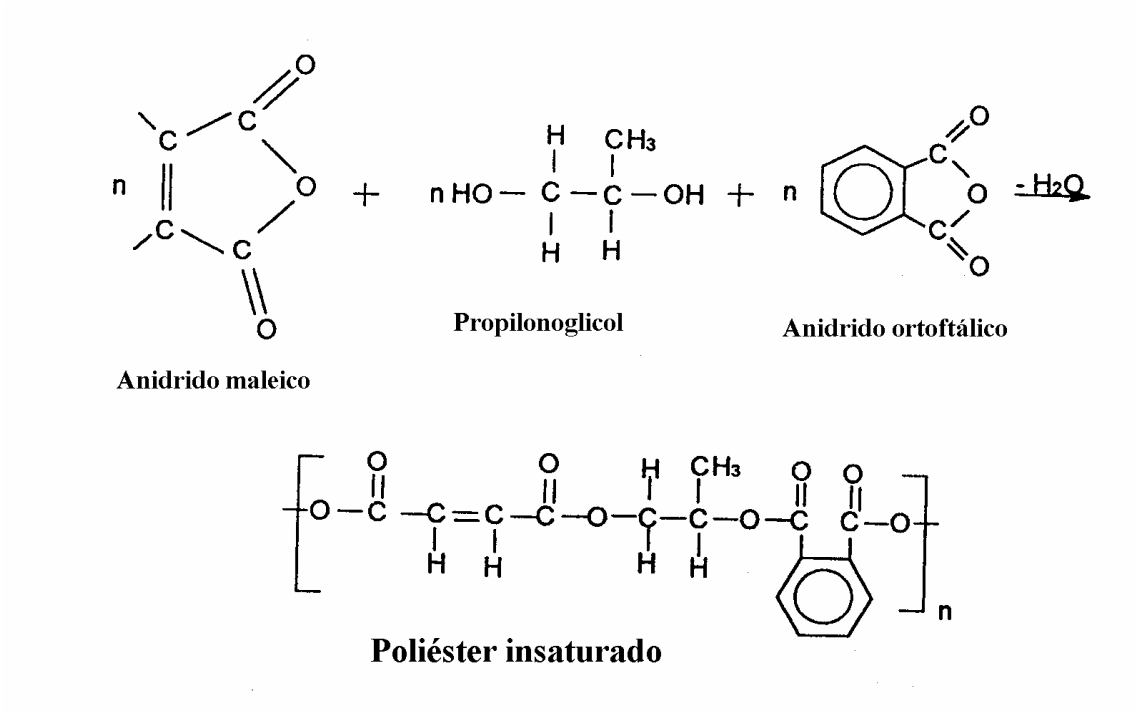

Figura 2.14 – Reação de policondensação para obtenção do poliéster insaturado.

As propriedades de uma resina de poliéster insaturado, tais como resistência mecânica, estabilidade térmica, cor e outras são dependentes da composição, além das condições de processamento. As seguintes variáveis são responsáveis pelas características finais do poliéster insaturado:

- ✓ **Tipo e quantidade de acido**: O tipo de ácido escolhido influi diretamente nas propriedades finais do poliéster insaturado, as quais dependem de sua massa molar, dos grupos funcionais e da presença de ligações insaturadas, responsáveis pela reticulação. A função dos ácidos saturados é diminuir a densidade das ligações cruzadas e conseqüentemente tornando a resina menos quebradiça. O anidrido ftálico é um dos mais utilizados pelo seu custo. Os ácidos insaturados são responsáveis pela reticulação, os mais comuns são o amidrido maleico e acido fumárico. Porém, as resinas de acido fumárico tendem a ser mais reativa, ocasionando uma maior densidade de reticulação e conseqüentemente a uma maior fragilidade. As resinas preparadas com ácido ortoftálico são consideradas de uso geral, (Sánchez, 1996);

- ✓ **Tipo e quantidade de álcool**: Os glicóis são compostos orgânicos vontendo dois grupos por molécula (OH). Os álcoois têm bastante influência nas propriedades do poliéster insaturado, tais como flexibilidade e resistência ao calor. O etileno glicol é mais usado pelo seu custo, entretanto este glicol reduz a compatiblidade da resina com o estireno, seno por isso usado com outros álcoois, como dietileno glicol, propileno glicol e butileno glicol. Os dois primeiros plastificam a resina e a torna hidroscópica. Propileno glicol também é usado pela sua boa compatibilidade como estireno e propriedades mecânicas. Poliésteres produzidos com álcool resultam em termofixos não cristalinos e opticamente claros. Além de serem resistentes a abrasão, estes poliésteres contraem menos durante a cura, (Rosa,1999).

Na produção do poliéster insaturado ortaftálicas utilizam-se reatores de mistura de aço onde a mistura de ácidos e glicois é aquecida e gira moderadamente sob atmosfera inerte. O subproduto aquoso gerado é retirado por um sistema de condensação. A reação se processa a 190 °C e sem catalizador, obtendo-se assim produtos com cadeias com massa molar entre 1800 a 2500 g/mol. O produto é resfriado a 150 °C e, depois é transferido para um outro reator de mistura contendo estireno e inibidores, local onde ocorre à reação de cura.

No caso de resinas isoftálicas não se mistura todos os componentes concomitantemente, pois o ácido isoftálico é insalúvel em flicóis. Assim, o processo ocorre em duas etapas: primeira etapa mistura-se o ácido e glicol a 220 °C usando-se catalisadores, titanato de tetrabutila, oxalato de estanho. A temperatura do processo é reduzida para 150 °C, então se faz adição de anidrido maleico. Na segunda etapa eleva-se a temperatura do processo para 210 °C. Forma-se anidrido ftálico nesta reação, contudo o mesmo sublima a 200 °C e por esse motivo a resina não atinge grande massa molar.

A cura é uma reação de copolimerização via radical livre entre monômeros e a resina de poliéster insaturado, iniciada por peróxidos orgânicos. O monômero mais utilizado é o estireno, entretanto pode se utilizar os outros tipos, tais como metacrilato de metila e acrilonitrila, Abdel-Azim *et al*., (1994).

A cinética de cura pode ser dividida em três etapas segundo Salla e Ramis, (1994).

1. Iniciação: o iniciador se decompõe, gerando radicais livres que reagem com os inibidores, adicionados para aumentar o tempo de vida da vida. Este período permite que sejam incorporados reforços nos compósitos.
2. Propagação: os radicais reagem com o poliéster ou com o monômero; Com o consumo dos inibidores e a geração de uma concentração critica de radicais, reação em cadeia ocorre, sendo um processo autocatalítico.
3. Terminação: radicais livres se recombinam, cessando a reação.

Os peróxidos são os iniciadores da reação de cura e se decompõem quando ativados por calor, aceleradores metálicos multivalentes ou aminas aromáticas terciárias, dando origem ao radical livre. Peróxido de benzoila é ativado por calor, mas o uso de aminas como promotores induz a decomposição por mecanismo de oxi-redução. Magnésio e vanádio podem também ser usado, porém necessitam de maior temperatura Rosa, (1999).

Os inibidores são substâncias que reagem com os radicais livres, neutralizando-os e impedindo a gelificação prematura da resina reativa. Após o inibidor é que é acrescentado o estireno. A cura do poliéster se inicia na presença de radicais livres. O mecanismo de proteção de inibidores consiste na absorção desses radicais, impedindo a propagação da reação de cura, pois todo radical livre será neutralizado pelo inibidor. Quando são adicionados catalisadores na resina e sendo o número de radicais inibidores grande, o catalisador irá "consumir" o inibidor, permitindo que a reação de cura se processe normalmente.

Os inibidores são adicionados à resina para que ocorra uma cura prematura da resina. Benzoquinona é muito eficiente para prevenir a gelificação, mas devido a sua toxicidade, não é recomendável. Hidroquinono e metil-hidroquinona são os mais usados. Quando o iniciador é adicionado, o inibidor é inicialmente consumido e só após seu total consumo começa o processo de cura.

As resinas de poliéster insaturado têm aplicações limitadas por não terem suficiente resistência, o que pode ser melhorado pela adição de fibras que conferem a estas, resistência mecânica adequada para as mais diversas utilizações, incluindo aplicações estruturais. O reforço mais utilizado é o de fibra de vidro na forma de fibras moídas, picadas, feixes ou mantas, dependendo da aplicação. Porém, a resina de poliéster pode reforçada com outras fibras, como poliamida aromática, amianto, fibras naturais, Fernandes *et al*., (2002b).

A termogravimetria vem sendo largamente utilizada desde a década de 60 no desenvolvimento dos mais variados tipos de estudos para avaliação dos fenômenos físicos e químicos. Especificamente, entre as aplicações da termogravimetria para o poliéster insaturado estão incluídas avaliações de estabilidade térmica Evans *et al*., (1997), avaliação do efeito de retardantes de chama em poliéster insaturados, Fernandes *et al*., (2002a,b); Shih *et al*., (2004); Chiu *et al*., (2000); Kandola *et al*., (2002); Evans *et al*., (1996); Ponomarenko *et al*., (1999), estudos cinéticos da degradação Budrugeac e Segal, (1996), Budrugeac *et al*., 1996); McNeill *et al*., (1998); Abd El-Wahab, (1995); Vijayakumar *et al*., (1991); Baudry *et al*., (1998).

Poliéster insaturado quando submetidos a tratamento térmico, apresenta mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais. Essas são evidenciadas pela liberação dos produtos voláteis. Estruturas de poliéster diferentes evidência quais os produtos formados e também quais os mecanismos de degradação térmica, Evans *et al*., (2000).

A grande parte dos trabalhos citados nesta tese sobre análise termogravimétrica de poliéster insaturado utiliza-se do método não isotérmico, até onde vai o conhecimento deste trablho. O único trabalho que utiliza o método isotérmico é trabalho de Budrugeac *et al.*, (1996), que o compara com o método não isotérmico. A conclusão dos autores é de que os dois métodos dão boa concordância. O que vai de encontro aos resultados obtidos por Day *et al.*, (1994). Os valores da energia da ativação obtidos pelo método integral de Coats e Readferm, (1964), foram 156,7; 155,3; 164,3; 157,8 $kJmol^{-1}$; para taxas de aquecimento de 1,4; 2,8; 6,1; 11,9 K/min, respectivamente. A energia de ativação obtida pelo método isotérmico foi de 159 $kJmol^{-1}$.

2.3.1 – Alternativas para Reciclagem do Poliéster Insaturado

Materiais poliméricos são extremamente importantes para o mundo moderno, por outro lado, cresce a preocupação com destinação dos resíduos, e de que forma tratá-los. O poliéster insaturado está entre os materiais mais utilizado com consumo mundial de aproximadamente um milhão de toneladas ano Abdel-Azim *et al*., (1994). O seu uso crescente na construção civil, produção de canos e dutos, na fabricação das estruturas de veículos, principalmente em carrocerias, entre outras. Já causa preocupação os possíveis impactos ambientais, sejam pelos

resíduos gerados na fabricação, ou o descarte de produtos feitos a base de poliéster, pois vida útil do poliéster está entre 10 e 20 anos.

O descarte desse tipo material em aterros é uma alternativa cada vez mesmo utilizada em todo mundo. O custo da disposição em aterros tem crescido, por exemplo, na Alemanha cresceu 300 % nos últimos anos, DeRosa e Telefeyam, (2005). O crescimento da produção, os custos com aterros e uma maior consciência sobre os problemas ambientais são diretrizes que permeiam a busca para reciclagem de termofixos. Portanto estudos sobre o potencial reutilização e outras técnicas de reciclagem precisam ser objeto de investigação. A literatura apresenta poucos trabalhos que abordam a reciclagem de termofixos, apesar da sua vasta utilização e grande quantidade destinada ao descarte, em comparação com outros tipos de materiais poliméricos. Seguido a norma da ASTM [*American Society for Testing and Materials*, 1991] a reciclagem do poliéster insaturado se dá pelos métodos mecânico, químico e energético.

2.3.1.1 – Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica aproveita durante as sobras e peças fora de especificação. Esse material pode, ainda, ser empregado ao produto ou ser utilizado como componente de um outro. Michaeli e Kloubert, (1996) reciclaram resíduos de resinas curadas de 1,5 mm em uma planta por injeção, incorporaram até 30 % de resíduo reciclado no material virgem, sem perdas significativas das propriedades das peças moldadas.

Uma outra aplicação encontrada para reciclagem de poliéster insaturado é sua incorporação a areia e argila para fabricação de concreto de polimérico. O concreto polimérico feito com resina de poliéster insaturado é normalmente misturado a agregados finos (areia) e grossos (cascalho), enquanto argamassa polimérica é misturada somente com agregados finos. Como vantagem, esses produtos poliméricos possuem tempos de cura menores que os concretos e argamassas convencionais, bem como boa resistência mecânica, o que permite utilizar seções transversais mais finas, minimizando perdas e custos de transporte e edificação.

Ismail *et al*., (1999a), estudaram a influencia que taxa de adição de poliéster insaturado na areia, taxa de adição que variou entre 5 % e 30 %, tem nas propriedades físico mecânicas das mistura. Analise termogravimétrica TGA foi utilizado para determinar a estabilidade térmica da mistura areia poliéster insaturado. Os autores concluíram que o aumento da adição de poliéster na

areia eleva a estabilidade térmica. Ismail *et al*., (1999b,) também estudaram a influencia que duas faixas de diâmetro da partícula de poliéster insaturado, 1,25 – 0,8 mm e 0,8 – 0,5 mm, teve na porosidade aparente, na absorção de água e na força de compressão. Os resultados indicaram que a força de compressão decresce com aumento diâmetro e, que absorção de água e a porosidade aparente cresceram para ambas faixas de diâmetro estudadas.

No Rio Grande do Sul, existem trabalhos de reciclagem, principalmente com incorporação de resíduos de poliéster insaturado oriundos da produção em placas moldadas, Carvalho *et al*., (1997a), ou em argamassa de cimento e areia Carvalho *et al*., (1997b). Hershaw *et al.*, (1996), utilizaram resíduos de termofixos em outros processos poliméricos como moldagem de placas.

O alto custo torna inviável a aplicação da resina de poliéster insaturado na formulação de concreto e argamassa poliméricos, mas não os resíduos oriundos do processo de fabricação. O concreto polimérico é indicado para construção de caixas de inspeção, drenos e valetas. A argamassa polimérica pode ser usada para revestir bases de cimento convencional, provendo menor permeabilidade à água.

2.3.1.2 – Reciclagem química

A reciclagem química envolve despolimerização controlada do polímero, visando à obtenção de produtos de valor agregado maior que a energia contida no mesmo. A reciclagem química divide-se segundo Mackey, (1995) em:

- Termólise (reciclagem termoquímica): Pirólise e Gaseificação;
- Hidrólise;
- Solvólise;
- Glicólise.

Discutiremos neste tópico apenas a hidrólise, solvólise e glicólise, a reciclagem termoquímica, fundamentalmente pirólise, será abordada posteriormente. Todos os três métodos têm sucesso no tratamento do poliéster insaturado. Porém, para serem comercialmente e ambientalmente viáveis esses processos precisam mostra o sucesso alcançado no laboratório em escala industrial, visto que, todos eles usam produtos químicos e, esses produtos precisam ser quantificados e relacionados quanto ao custo e os impactos ambientais, DeRosa e Telefeyam, (2005).

Existem tentativas de utiliza a hidrólise como reciclagem de poliéster insaturado. Acredita-se que a hidrólise ocorre através da clivagem seletiva das ligações éster, DeRosa e Telefeyam, (2005). Winter *et al*., 1997, estudaram a hidrólise de poliéster insaturado, com os seguintes reagentes água, etanol, hidróxido de potássio. Os reagentes foram submetidos a uma temperatura de 180 °C por 4 horas de reação. Os produtos formados foram estireno e anidrido maleico, 80 e 20 % respectivamente. Porém, os processos de hidrolise causou estragos à fibra de vidro.E outro problema que a hidrólise acarretou foi à geração de uma quantidade de solventes que precisaram ser tratados ou depositados adequadamente.

Glicólise é outra forma química de reciclar o poliéster insaturado. A reciclagem do PET via glicólise é percussora para produção do poliéster insaturado. Há pouca informação sobre a glicólise do poliéster insaturado. Os dois únicos trabalhos que relatam a glicólise de poliéster insaturado foram artigos de Shizu *et al.*, (1997) indicando o sucesso na reciclagem de poliéster insaturado reforçado com fibra de vidro via glicólise, porém, maiores detalhes sobre o estudo não foram relatados no artigo. Yoon *et al.*, (1997) estudaram a degradação com propileno glicol da resina de poliéster insaturado curada. O material degradado foi utilizado para reciclar a resina com anidrido maleico. A reação de cura da resina reciclada foi mais rápida que a da resina virgem e suas propriedades de resistência ao impacto, quando misturada à resina virgem, 10 % em massa, melhorou. Com 15 % de fibras de vidro o desempenho foi ainda melhor. Esse trabalho mostra que é possível reciclar poliéster termofixo por glicólise. A temperatura do processo de glicólise variou entre 170 e 225 ºC em diferentes tempos.

Outra rota química empregada na reciclagem do poliéster é a solvólise ou extração por solventes. Na solvólise, a base da despolimerização é a utilização de solvente. O calor é normalmente empregado, porém em níveis no máximo um pouco acima da temperatura de fusão do polímero que se deseja reciclar. Ou seja, níveis bem inferiores a pirólise, por exemplo. Por essa razão, normalmente os termos reciclagem química e solvólise são empregados como sinônimos, Zanin e Mancini, (2004).

Winter *et al.*, (1997) reciclaram poliéster insaturado usando amimas primárias como solventes, 1-amino-2-propanol e etilamina. Resíduos de poliéster insaturados menores que 5 mm foram submetidos a uma reação entre 4 e 24 horas a 180 °C. Ambas as aminas mostraram-se adequadas para o tratamento do poliéster insturado, obtendo entre 7 12 % de metanol. Economy e

Andreopoulos, 1996, mostraram um novo caminho para a reutilização de resinas termofixas em um sistema copoliéster reticulável. O processo envolve uma acetólise da estrutura polimérica, produzindo oligômeros multifuncionais com grupos terminais carbóxi e acetóxi. Essas espécies podem reagir novamente após aquecimento para dar novos sistemas co-poliéster reticulados.

Nota-se, que a reciclagem química do poliéster insaturado deve ser otimizadas para obter o máximo de conversão e de pureza. Muitas vezes, a otimização dessas reações químicas demanda tempo e dinheiro, tanto para escala de laboratório quanto para a industrial. Mas os produtos que podem ser obtidos são de valor agregado relativamente alto, o que compensaria o investimento relativamente a médio e longo prazo. A fabricação de monômeros via resíduos representa benefícios não só para o meio ambiente (pela diminuição de resíduos e, em ultima análise, economia de petróleo, um recurso natural não renovável), como também para as empresas que, com tecnologia adicional, podem ficar menos sujeitas as oscilações de preço.

2.3.1.3 – Reciclagem energética

A reciclagem energética é feita atraves combustão completa com excesso de ar do polímero. A reciclagem energética tem suas vantagens e desvantagens: Como vantagem poderíamos citar o fato de que todos os polímeros poderiam ser misturados, não necessitando de uma separação previa. Ainda, o poder calorífico dos polímeros, derivados de petróleo, é relativamente alto. E a redução do volume do material é significativa. Porém, as desvantagens são as seguintes, dificuldades de custo tecnológicas do processo, somam-se os problemas com a matéria-prima, que preferencialmente deve estar em grandes quantidades, para evitar o desligamento dos incineradores e a custosa necessidade de ligá-lo posteriormente. Os combustores, ou incineradores deverão ter sistemas antipoluição, cuja eficiência é normalmente proporcional aos custos.

A combustão de poliéster insaturados com fibra de vidro não é um método recomendável para tratá-lo, devido a grande quantidade de material inorgânico presente. A presença de material inorgânico reduz poder calorífico substancialmente quanto comparado com os demais tipos de polímeros, Evans *et al*., (1997).

2.3.1.4 – Pirólise de poliéster insaturado

A pirólise é vantajosa porque reduz o volume dos resíduos, gera líquidos e gases, uma fração dos gases pode ser usada em um processo otimizado como combustíveis para alimentar energeticamente o pirolisador, os líquidos podem ser separados pelo diversos métodos de separação gerando produtos químicos agregado valor. A pirólise pode ser considerada como uma alternativa aos métodos químicos para reciclar poliéster insaturado. Esta afirmação pode até aparecer um pouco precipitada, visto que, a não existência de uma gama de informação referente ao assunto, seria motivo para cautela. Contudo, o sucesso da reciclagem via pirólise aplicada a vários materiais, permite que afirmação acima não seja um exagero.

Torres *et al.*, (2000) investigaram o processo de pirólise em uma autoclave com temperaturas que variaram entre 300 e 700 °C. Foram obtidas as frações de sólidos entre 72 – 82 %, dos gases de entre 6 – 12 % e líquidos de entre 9 – 13 % em massa. Segundos os autores não houve influência da temperatura no rendimento dos produtos líquidos e gasosos acima de 400 °C. O poder calorífico do gás de pirólise foi baixo, os valores alcançados foram da ordem de 13,9 a 16,4 MJm^3 N, mas suficiente para gerar energia para o processo. Já o poder calorífico do liquido foi alto, variando de 34 a 37 $MJkg^{-1}$. A fração liquida era composta por uma mistura de componentes orgânicos e aromáticos, sendo que 40 % dessa fração poderia ser usada como produtos substituir alguns produtos oriundos do petróleo e outra fração de 60 % misturada com combustíveis líquidos. Os autores não relatam qual viscosidade e pH do óleo.

De Marco *et al.*, (1997) estudaram a reciclagem de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro a partir da pirólise em uma autoclave de 3,5 dm^2 por 30 minutos em atmosfera inerte de nitrogênio nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700 °C. Os resultados mostraram que as diferentes frações obtidas podem ser reutilizadas de diversas formas. O processo forneceu 8-13% de gás, 9-16 % de líquido e um resíduo sólido correspondente a 72-82 % em massa. O resíduo sólido pode ser reciclado em outro compósito termofixo *(Buik Mouiding Compound,* BMC) e suas propriedades são similares às do BMC virgem. A principal conclusão é que o método é apropriado para reciclar placas moldadas e que a temperatura adequada de pirólise é de 400-500 ºC. A fração gasosa pode ser suficiente para fornecer energia para uma planta de processo. A fração líquida, de poder calorífico 36,8 MJ/ kg, pode substituir derivados de petróleo (40 %) e 60 % pode ser misturado a óleos combustíveis.

Hamada *et al*., (1992) concluíram que a pirólise com fluxo de vapor de compósito poliéster insaturado com fibras de vidro, reduz a deposição de anidrido ftálico e carvão-alcatrão nas paredes da chaminé. A pirólise à pressão atmosférica é completa em 5 minutos a 500 ºC e os principais componentes recuperados são o estireno e o ácido ftálico. A 350 ºC a pirólise não se completou em 60 minutos e produziu 6 % menos componentes oleosos que a 500ºC. O vapor não participou da decomposição do poliestireno. Em atmosfera de nitrogênio obteve-se anidrido ftálico. A produção de gás foi pequena, 70 % de CO_2.

2.3.1.5 – Leito fluidizado

O leito fluidizado como reator químico é elemento principal no processo de pirólise de poliéster insaturado com fibra de vidro. Por isso, é importante o conhecimento de aspetos relativos à cinética química, o comportamento hidrodinâmico, transferência de calor e massa. Apesar da afirmação Geldart, (1986), *"O tempo de chegada de uma sonda espacial ao planeta Saturno pode ser predito com maior rigor do que o comportamento de um reator químico de leito fluidizado"*, aplicação do leito fluidizado a processos como pirólise, gaseificação e combustão são extraordinárias. A simples menção das palavras *"fluidized bed"* em uma base de dados como a *"web of science"* apresenta o fantástico número de 10.933 trabalhos.[1]

Portanto, o leito fluidizado é um poderoso equipamento para reciclagem, porém no caso especifico do poliéster insaturado com fibra de vidro, é necessário uma temperatura mínima de 450°C para conseguir a decomposição do material, Kennerley *et al*., (1998); Pickering *et al*., (2000); Soh *et al*., (1994). No entanto, essa temperatura afeta as propriedades da fibra de vidro, teste de tração da fibra de vidro recuperadas de um leito fluidizado operando a 450 °C mostram uma redução de 50 % quando comparadas com fibras de vidro novas e, essa queda continua com aumento da temperatura, Ismail *et al*., (1999a).

Kennerley *et al.*, (1994) descreveram um novo processo de leito fluidizado para a recuperação de fibras utilizadas como reforço de resíduos de compósitos termofixos. As fibras de vidro recuperadas por esse processo, a partir de rebarbas de placas moldadas a 450 ºC, mostraram resistência reduzida em 50 % em relação à fibra virgem. Resultado muito similar ao obtido por

[1] Acesso no dia 24 de maio de 2005.

Pickering *et al.*, (2000), que operaram um leito fluidizado de 312 mm de diâmetro, 400 mm de altura, taxa de alimentação de 0,27 g/s e velocidade superficial de 1,3 m/s. Essa alta velocidade foi escolhida pelos autores para diminuir o tempo de residência, visto que um tempo de exposição na temperatura de operação do leito, que foi de 450 °C, afetou a resistência da fibra de vidro.

Os resultados de Pickering *et al*., 2000 e Kennerley *et al*., (1994) são promissores para reciclagem de poliéster insaturado com fibra de vidro via pirólise em leito fluidizado. Pickering *et al*, (2000), fizeram uma análise da otimização dos custos de planta operando com leito fluidizado. Os autores estimaram em 9000 toneladas por ano para que um reator de leito fluidizado seja economicamente sustentável.

Com todas as vantagens, a reciclagem, ainda que adotada amplamente nos setores industriais, não representaria, por se só uma solução final para o problema do resíduo. Já está claro que a solução tem que ser múltipla. Medidas que vão desde educação e conscientização das pessoas, implementação de um modelo novo de gerenciamento de resíduos com base em ciclos de vida, Chehebe, (1998) e desenvolvimento de produtos baseados na ecoeficiência (*ecodesign*), Grimber e Blauth, (1998). A reciclagem do poliéster insaturado tem uma grande importância e, embora haja tecnologias desenvolvidas, a demanda por novos conhecimentos continua existindo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este trabalho foi realizado em duas etapas, estudo da cinética de pirólise do poliéster insaturado em balança termogravimétrica e pirólise em leito fluidizado borbulhante. Para cada uma dessas etapas, mostrar-se-ão os materiais, equipamentos e procedimentos analíticos usados para uma melhor visualização das etapas experimentais desenvolvidas.

3.1 – Ensaios em Balança Termogravimétrica

O estudo da pirólise do poliéster insaturado em balança termogravimétrica teve três etapas:

1. Escolha do melhor mecanismo para reação de pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro para o método integral de Coats e Redfern, (1964). Os mecanismos escolhidos foram os seguintes: contração de esfera (R1), contração de cilindro (R2), reação de primeira ordem (F1), reação de segunda ordem (F2), difusão unidimensional (D1) e difusão bidimensional (D2).
2. Realização do planejamento fatorial 2^2 com ponto central com as variáveis taxa de aquecimento e diâmetro da partícula;
3. Levantamento dos parâmetros cinéticos para quatro diâmetros e quatro taxas de aquecimento.

3.1.1 – Materiais e Equipamentos

De maneira geral, o equipamento de termogravimetria é basicamente constituído por um forno (célula de medida) em que a amostra é aquecida a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida. Um transdutor que pode ser termopares, balança e detector de gás. O transdutor gera um sinal elétrico que é amplificado e transferido para unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. A unidade controladora, além de receber os dados da balança, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros, temperaturas de operação, taxa de aquecimento. A unidade controladora é interfaceada a um microcomputador que controla a operação, aquisição e o registro dos dados. A Figura 3.1 ilustra um esquema de uma balança termogravimétrica.

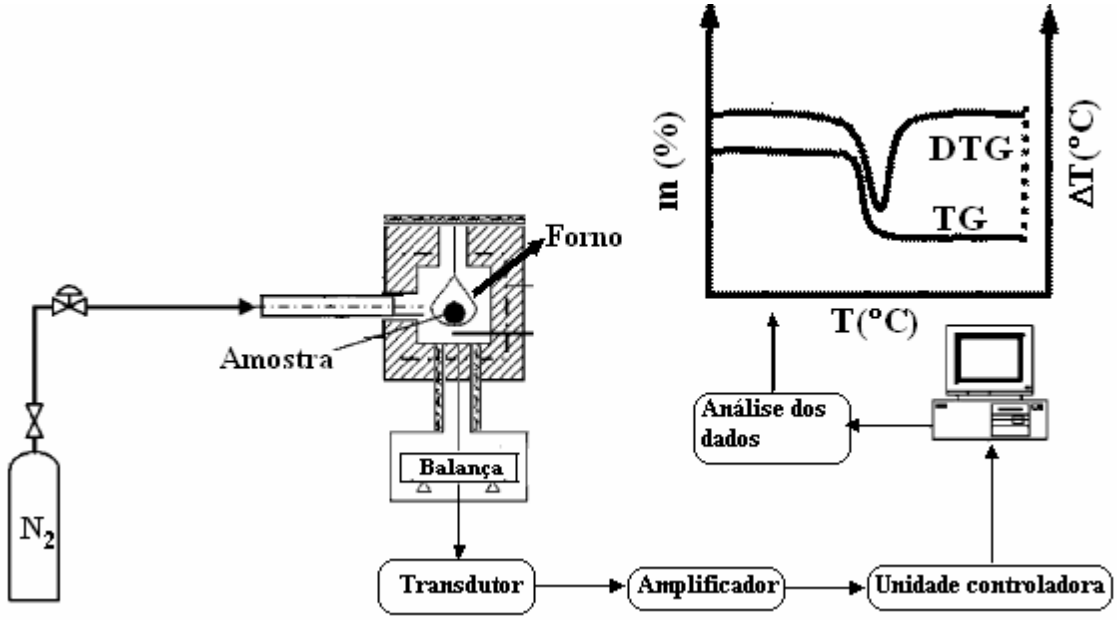

Figura 3.1 – Esquema de uma balança termogravimétrica.

Materiais

- Poliéster insaturado tipo ortoftálico gentilmente cedido por Fibralit Indústria e Comércio Ltda;
- Atmosfera da balança: nitrogênio.

Equipamentos

- Balança Termogravimétrica: Modelo RB-3000-20 da BP engenharia.
  - Forno tubular com núcleo de alumina;
  - Sistema de aquecimento realizado por resistência metálica;
  - Isolação em fibra cerâmica e temperatura máxima de 1200 °C;
  - A temperatura é detecta por termopar tipo K, com isolação mineral e bainha de níquel, tempo de resposta inferior a um segundo;
  - Transdutor indutivo, com resolução infinita, linearidade e repetibilidade de 0,2 %;
  - Dispositivo mecânico que permite colocar e tirar a amostra;
  - Balança eletrônica, funcionando pelo principio de zero constante, possui tara automática e sensibilidade de 0,01 g padrão e 0,001 opcional;
  - A amostra é acondicionada em cadinho de níquel, suspenso por haste de alumina;
  - Quantidade de amostra entre 5 a 10 gramas.
- Modulo de serviço: transdutor, amplificador, placa de aquisição de dados e controladores PI e PID;
- Computador *Pentium 4*.

3.1.2 – Metodologia

Para desenvolvimento do estudo cinético do poliéster insaturado com fibra de vidro foram cumpridas as seguintes etapas:

- **Desenvolvimento da escolha do mecanismo**: Determinou para cada modelo os seus parâmetros cinéticos.
- **Planejamento Experimental**: uma vez especificadas as variáveis que foram estudadas, definiram-se os valores que as variáveis assumiram nas corridas experimentais e quais respostas foram obtidas.
- **Preparação e realização dos experimentos**: após o ajuste das variáveis, de acordo com o planejamento experimental, realizaram-se os experimentos e se obtiveram os resultados.

- **Tratamento dos dados obtidos:** com os dados provenientes das corridas experimentais, de acordo com a técnica de planejamento utilizada, ajustou-se a função que relacionou as respostas desejadas com as variáveis independentes especificadas.

3.1.2.1 – Planejamento experimental

Esta seção tem por objetivo descrever o método do planejamento experimental utilizado Barros Neto *et al*., (1995); Montgomery e Runger, (2003). Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O planejamento fatorial é uma maneira de prever interações entre fatores. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k, onde 2 significa o número de níveis e *k* o número de fatores. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando há muitas variáveis a investigar.

Realizou-se o estudo cinético da pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro de acordo com a proposta de um planejamento experimental, cujos fatores operacionais foram taxa de aquecimento e diâmetro da partícula de poliéster com o objetivo de verificar sua influência sobre os parâmetros cinéticos. A partir da literatura, definiram-se níveis (valores) para as variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^2 com ponto central. A Tabela 3.1 mostra valores estabelecidos para esses níveis.

Tabela 3.1 – Variáveis operacionais e seus respectivos níveis.

Nº	**Fator**	**Nível**	
		–	+
1	Taxa de aquecimento (ºC/min)	5	20
2	Diâmetro da partícula (mm)	3,81	0,59

Para executar o planejamento fatorial completo é necessário realizar ensaios para todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator analisado (Tabela 3.1). Essas combinações são mais bem descritas em uma matriz de planejamento, em que os níveis são representados por sinais algébricos, (+) para os níveis superiores e (-) para os níveis inferiores. Abaixo mostramos na Tabela 3.2 os ensaios realizados.

O cálculo dos efeitos foi realizado com o auxílio de dois programas computacionais desenvolvidos por Barros Neto *et al.*, (1995).

ENTRADA: banco de dados de entrada, necessários para a estimativa dos efeitos através do programa computacional FATORIAL.

FATORIAL: estimativa dos efeitos correspondentes aos fatores taxa de aquecimento e diâmetro da partícula de poliéster insaturado

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste. Codificados pelas equações $x_1 = \frac{\beta - 12{,}5}{7{,}5}$ e $x_2 = \frac{d_p - 2{,}20}{1{,}61}$.

Nº do ensaio	β (°C/min)	D_p (mm)	x_1	x_2
1	20	3,81	+	+
2	20	0,59	+	–
3	5	3,81	–	+
4	5	0,59	–	–
5	12,5	2,2	0	0
6	12,5	2,2	0	0
7	20	3,81	+	+
8	20	0,59	+	–
9	5	3,81	–	+
10	5	0,59	–	–

O estudo dos efeitos, pela verificação da significância dos fatores, foi realizado através da análise do desvio padrão de cada efeito, empregando o teste *t* com 95 % de confiança. A existência de interação significativa indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente.

3.1.2.2 – Preparação e realização dos experimentos

Para os ensaios na balança termogravimétrica, inicialmente, moeu-se o poliéster insaturado no moinho facas da marca Rone. Em seguida, este material foi selecionado em peneiras

vibratórias de aço inox com malha ABNT para os diâmetros referidos no planejamento experimental.

A seqüência dos ensaios experimentais foi realizada de forma aleatória. Utilizaram-se 7 g de amostra na balança termogravimétrica. Esta quantidade amostral foi escolhida por está dentro da faixa de sensibilidade do equipamento. A Figura 3.2 apresenta a balança termogravimétrica utilizada neste trabalho.

Figura 3.2 – Balança termogravimétrica.

Os ensaios foram realizados seguindo essas etapas:

1. Ligava-se a chave geral do módulo de controle;
2. Ligava-se o microcomputador;
3. Carregava-se o programa BP ENGENHARIA;
4. Ligava-se a balança termogravimétrica;
5. Posicionava-se o cadinho vazio e zerava-se a balança;
6. Retirava-se o cadinho e se acrescentavam os sete gramas de poliéster insaturado;
7. Abria-se a válvula do gás nitrogênio e escolhia a vazão de trabalho 50 cm^3/min.
8. Posicionava-se e tampava o forno.

9. No programa escolhia-se a taxa de aquecimento e temperatura inicial e final do ensaio (Figura 3.3). Finalmente se iniciava o ensaio experimental.

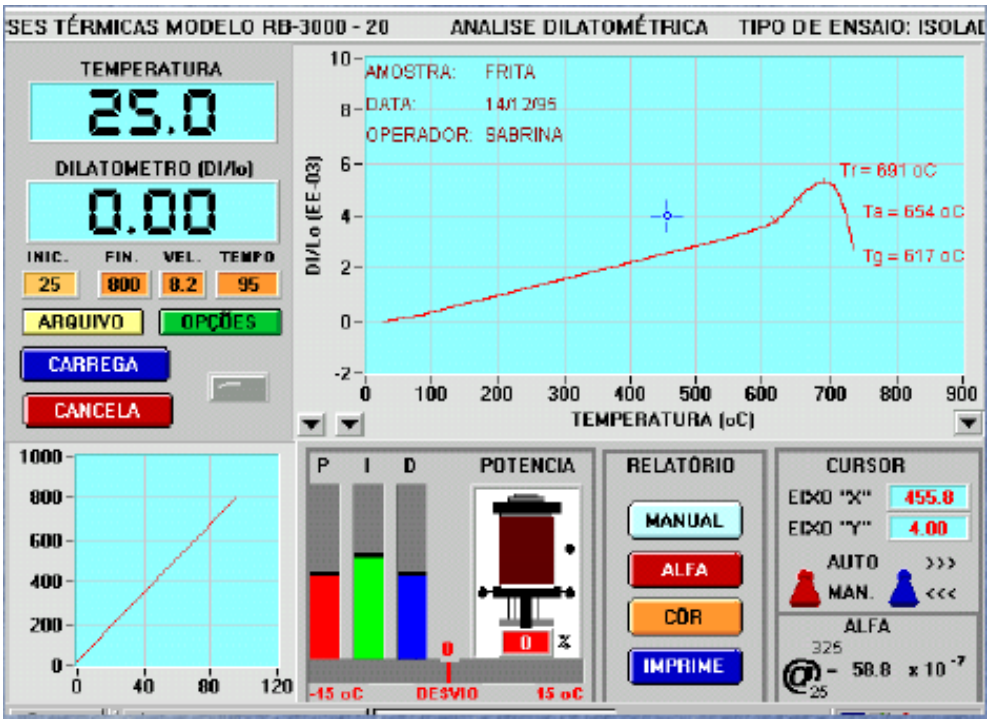

Figura 3.3 – Tela apresentação do programa da BP Engenharia.

3.1.2.3 – Tratamento dos dados obtidos

A partir do planejamento experimental foi feita a escolha da melhor taxa e o melhor diâmetro. Foram testados 6 mecanismos diferentes, e os parâmetros cinéticos obtidos para todos esses mecanismos foram utilizados na simulação. Para tanto foi necessário desenvolver programas computacionais em linguagem MATLAB 6.5 o que permitiu executar os cálculos necessários.

3.2 – Ensaios em Leito Fluidizado

Depois dos estudos cinéticos realizados em balança termogravimétrica foram feitos os ensaios de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado borbulhante. Os ensaios em leitos seguiram os seguintes passos:

1. Determinação de um planejamento fatorial;
2. Avaliou os ensaios em batelada a geração CO no processo de pirólise do poliéster insaturado;
3. Determinação das frações liquida, gasosa e sólida gerada no leito através de curvas de superfície geradas a partir do planejamento fatorial.

3.2.1 – Caracterização dos Materiais

A complexidade que envolve as reações de pirólise em leito fluidizado requer que as propriedades físico-químicas dos diferentes materiais, inertes e não inertes, tenham uma caracterização rigorosa. Pois, as propriedades que caracterizam o leito, tais como, velocidade de mínima fluidização, porosidade do leito, altura do leito e etc, dependem caracterização físicas dos materiais sólidos.

Assim sendo, é desejável que essas propriedades sejam determinadas experimentalmente. Embora a literatura apresente informações abundantes sobre os mais diversos materiais, é recomendável utilizá-las em situações em que difícil a sua determinação. Neste trabalho as propriedades físicas determinadas para o poliéster insaturado com fibra de vidro foram: densidade aparente, distribuição granulométrica, análise elementar, análise imediata e o poder calorífico. Para areia, que foi o material inerte, foram as seguintes propriedades: distribuição granulométrica e esfericidade. Para a determinação de todas essas propriedades para os dois materiais, poliéster e areia, etapas como moagem, separação e estocagem foram realizadas.

3.2.1.1 – Análise granulométrica do poliéster insaturado

Neste trabalho a influência do diâmetro da partícula de poliéster insaturado no processo de pirólise de foi investigado. Antes, porém, houve a necessidade de fazer a análise granulométrica do poliéster insaturado com fibra de vidro. O material foi moído em um moinho facas da marca Rone com motor de 1 HP, que gira a 60 rpm, possui quadros facas de 10 cm de comprimento por 4 cm de largura. Depois da moagem, o poliéster insaturado, foi separado em frações grossas (frações acima de 2mm) e finas (abaixo de 2mm) em conjunto de peneiras selecionadas. As frações grossas passam por peneiramento por 10 vezes.

Depois de separadas as frações em grossas e finas, e armazenada adequadamente, cada fração foi misturadas e separadas em 4 partes, cada parte foi misturada novamente e separada em 4 partes outra vez, isso sucessivamente até que se obteve a massa 200 g para cada fração. A análise granulométrica de cada fração foi efetuada utilizando um conjunto de peneiras da série *Tyler-Mesh*, e um equipamento vibratório de 60 Hz e ½ HP, marca Produtest. Para análise granulométrica das frações grossas e finas usou-se uma série de 6 peneiras de malha quadrada.

A distribuição granulométrica para cada uma das frações é apresentada nas Tabelas 3.3 e 3.4 respectivamente. Para o cálculo do diâmetro médio das partículas de poliéster insaturado utilizou-se a expressão desenvolvida por Howard, (1989). De acordo com a equação 3.1, o diâmetro médio é das partículas (d_p) é:

$$d_p = \left[\sum_{m=1}^{N} \frac{x_p}{d_{p,m}} \right]^{-1} \tag{3.1}$$

Em que,

N: número de peneiras utilizadas;

$d_{p,m} = \dfrac{d_{p_i} + d_{p_{i-1}}}{2}$: diâmetro médio de Sauter das partículas retidas entre uma peneira e a sua subseqüente, μm;

x_p : fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a $d_{p,m}$.

Substituindo-se os valores das Tabelas 3.3 e 3.4 na equação 3.1, obtém-se o diâmetro médio para as frações finas e grossas igual 621,83 e 5.360,74 μm respectivamente.

Tabela 3.3 – Análise granulométrica do poliéster insaturado frações finas.

Abertura da peneira (μm)	**Diâmetro médio, d_{p_i} (μm)**	**Fração de massa retida, x_i (%)**
-3350 + 2830	3090	0,30
-2830 + 1680	2255	0,13
-1680 + 1410	1545	0,035
-1410 + 840	1125	0,126
-840 + 595	717,5	0,073
-595 + 297	446	0,207
>297	148,5	0,110

Tabela 3.4 – Análise granulométrica do poliéster insaturado frações gorssas.

Abertura da peneira (μm)	**Diâmetro médio, d_{p_i} (μm)**	**Fração de massa retida, x_i (%)**
-6300 + 5660	5960	0,818
-5660 + 4000	4002	0,132
-4000 + 2380	3150	0,043
2380- + 1680	1855	0,003
-1680 + 1410	1545	0,0001
-1410 + 1000	1205	0,000027
>1000	500	0,0001

3.2.1.2 – Análise imediata poliéster insaturado

A análise imediata foi realizada segundo as normas ASTM correspondente ao carvão mineral (*Standard Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke*), as normas referenciadas neste trabalho foram ASTM D-3172 [*American Society for Testing Materials*, 1983a], ASTM D-3173 [*American Society for Testing Materials*, 1983b], ASTM D-3174 [American Society for testing materials, 1983c] e ASTM D-3175 [*American Society for Testing Materials*, 1983d]. A Tabela 3.5 apresenta a relação de cada norma com a sua análise respectiva. Na foram utilizados cadinhos de porcelana com tampa, estufa da marca Quimis, modelo Q.314.242, nufla marca Merse, modelo Melf, balança eletrônica, marca Micronal, modelo B200, com precisão de

0,0001g e um desseca dor de vidro e sílica gel. A Tabela 3.6 apresenta os valores médios da análise imediata do poliéster insaturado com fibra de vidro.

Tabela 3.5 – Normas ASTM para a realização da análise imediata.

Norma	Parâmetro
ASTM D-3172[1]	Carbono fixo
ASTM D-3173	Umidade
ASTM D-3174	Cinzas
ASTM D-3175	Voláteis

[1] Calculado por diferença

Tabela 3.6 – Análise imediata do poliéster insaturado com fibra de vidro.

Parâmetros			
Umidade[1] (%)	**Voláteis[2] (% b.s)**	**Cinzas (% b.s)**	**Carbono Fixo (% b.s)**
1,06 ± 0,06	79,51 ± 0,01	13,91 ± 0,01	5,51 ± 0,01

[1] O valor varia de acordo com umidade no ambiente em condições de equilíbrio
[2] Calculo feito na base seca

3.2.1.3 – Análise elementar poliéster insaturado

A análise elementar fornece as frações mássicas dos elementos químicos que constituem o combustível (no presente caso, os elementos são C, H e N, sendo que o oxigênio é determinado por diferença). Na Tabela 3.7 apresentam-se os valores relativos a análise elementar para poliéster insaturado.

Tabela 3.7 – Resultado da análise elementar do poliéster insaturado.

Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Cinzas (%)
41,5	23,1	11,1	21,6	3,1

3.2.1.4 – Poder calorífico do poliéster insaturado

O poder calorífico de um combustível é calor produzido pela combustão completa de uma quantidade unitária, a volume constante, em bomba calorimétrica pressurizada internamente com oxigênio. De acordo com a norma ASTM D-2015 [*American society for Testing Materials,* 1983e], as amostras, de aproximadamente 1 g, sofre reação de combustão em atmosfera de

oxigênio a 3000 kPa. Esta técnica determina o poder calorífico superior do combustível, o qual pode ser convertido a poder calorífico inferior por métodos analíticos.

Os materiais para análise do poder calorífico são os seguintes:

- Solução padrão de alcali 0,0725 N. Dissolver 3.84 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) em água e diluir a 1 litro;
- Padrão de ácido benzóico: Constituído de ácido benzóico P.A. em pó que deve ser comprimido em pastilha antes de pesado;
- Indicador alaranjado ou vermelho de metila;
- Oxigênio Produto comercial sem purificação.

Os procedimentos para determinar o poder calorífico do poliéster insaturado são os seguintes:

- Pesagem da Amostra: Controle o peso da amostra (incluindo qualquer combustível auxiliar) de modo que a elevação de temperatura produzida na sua combustão seja igual àquela produzida pela combustão de 0,9 a 1,1 g de ácido benzóico;
- Adição de Água na Bomba: Adicione 1,0 mL de água deionizada no interior do corpo da bomba antes de fechá-la para a colocação do oxigênio;
- Com amostra a ensaiar e o fio de ignição no lugar, pressurize a bomba com 30 atm de oxigênio, pressão manométrica, à temperatura ambiente;
- Ajuste a temperatura da água do calorímetro antes da pesagem, da seguinte forma;
- Remova a bomba, despressurize-a a velocidade uniforme de modo que a operação requeira tempo nunca inferior a 1 minuto. Examine o interior da bomba para verificar se houve combustão incompleta. Despreze o ensaio se encontrar amostras queimadas incompletamente ou depósitos fuliginosos. Lave o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água e recolha quantitativamente as águas de lavagem num bequer. Use um mínimo de água de lavagem, de preferência menos de 350 mL. Faca uma titulação nas as águas de lavagem com soluções de álcali padrão, usando vermelho ou alaranjado de metila como indicador. Remova e meça as partes do fio de ignição não queimado e subtraia-as do comprimento original. Registre a diferença como fio de ignição consumido. Determine o conteúdo de enxofre (caso de combustíveis derivados de

petróleo) da amostra se ele for superior a 0,1 %. Determine o enxofre analisando o conteúdo da bomba nas águas de lavagem após titulação com ácido, pelo método IBP-AMT MB-106.

Na determinação do poder calorífico do poliéster insaturado quadro ensaios foram realizados. A Tabela 3.8 apresenta os valores para poder calorífico superior.

Tabela 3.8 – Poder calorífico do poliéster insaturado.

Ensaio	Poder calorífico superior
1	5.580
2	4.865
3	5.451
4	5.270
Média = 5292 ± 270	

3.2.1.5 – Densidade da partícula de poliéster insaturado e areia

A determinação da densidade da areia e do poliéster foi efetuada utilizando a técnica picnométrica. Na Tabela 3.9 apresentam-se os valores das propriedades determinadas para areia e poliéster insaturado com fibra de vidro.

Tabela 3.9– Característicos físico-químicos do material inerte (areia) e poliéster insaturado.

Material	Densidade (kg/m^3)
Poliéster insaturado	1020
Areia	2700

3.2.1.6 – Análise granulométrica do material inerte (areia)

Para o material inerte foi efetuada uma análise granulométrica, para tanto se utilizou um conjunto de peneiras da série *Tyler-Mesh*, e um equipamento vibratório de 60 Hz e ½ HP, marca Produtest. Para análise granulométrica usou-se uma série de 11 peneiras de malha quadrada. A Tabela 3.10 apresenta dados referentes a análise granulométrica do material inerte e diâmetro

médio utilizando a Equação (3.1). O diâmetro médio das partículas da areia encontrado foi de 172 μm.

Tabela 3.10 – Distribuição granulométrica do material inerte utilizado no leito.

Abertura da peneira (mm)	**Diâmetro médio,** d_{p_i} **(μm)**	**Fração de massa retida,** x_i
<3360	3360	0,00
-3360 + 1680	2520	0,0022
-1680 +840	1260	0,0019
-840 +590	715	0,0014
-590 + 420	505	0,0096
-420 + 297	359	0,072
-297 +210	254	0,2064
-210 + 149	180	0,5066
-149 + 105	127	0,182
-105 + 75	90	0,473
-75 + 53	64	0,0054
> 53	26,5	0,00

3.2.1.7 – Determinação experimental da velocidade de mínima fluidização da areia.

A velocidade de mínima fluidização foi determinada com intuito de poder selecionar qual melhor correlação (ver Tabela 2.5), que apresentava o menor erro, em relação à velocidade determinada experimentalmente. Os ensaios para estabelecer qual a velocidade de mínima fluidização para areia de 172 μm foram realizados em leito fluidizado de 40 mm de diâmetro e altura 1,5 m de altura, com placa distribuidora perfurada. A Figura 3.4 apresenta a perda de carga do leito versus a velocidade de escoamento. A velocidade mínima fluidização foi determinada interceptando a curva de perda de carga no leito e valor experimental encontrado foi de 0,06 m/s.

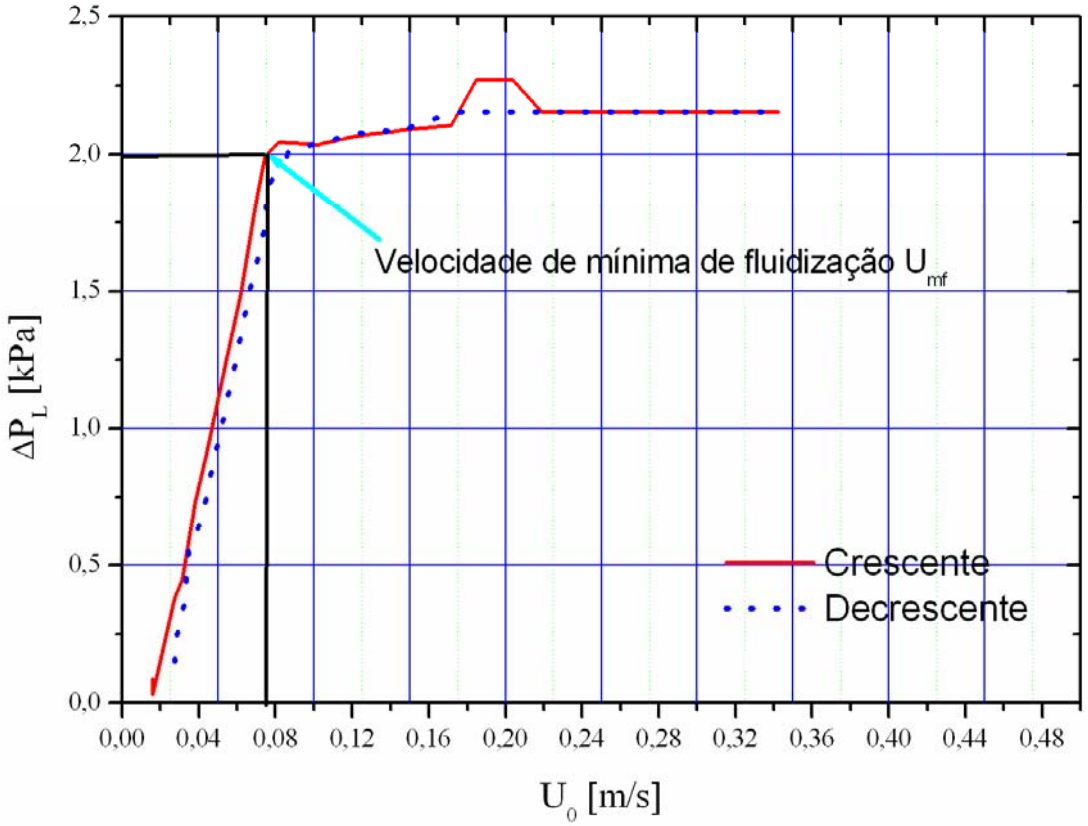

Figura 3.4 – Determinação da velocidade mínima de fluidização.

3.2.2 – O Reator de Leito Fluidizado

O sistema reativo inclui um reator de leito borbulhante de 100 mm de diâmetro interno e altura de 2.2 m de altura, um corpo cilíndrico com três zonas, *plenum*, o leito fluidizado e *freeboard*, com leito de areia de 100 mm de altura. O leito foi preparado com 1, 1,5 e 2 kg de areia com tamanhos de partículas da ordem 172 μm. alimentado pelos gases de combustão provenientes de uma câmara de combustão que queimava GLP (gás liquefeito de petróleo) com relação estequiométrica. Os produtos gerados pela reação de pirólise foram coletados por uma sonda isocinética. As cinzas e material elutriado foram recolhidos em um ciclone. A Figura 3.5 apresenta o aspecto geral da montagem experimental. O sistema experimental foi constituído de reator de leito fluidizado (1), sistema de alimentação (2), ciclone (3), sonda isocinética (4),

câmara de combustão (5), filtro para particulado (6), frascos para o condensado e recipientes para o banho de gelo (7), rotâmetro (8), bomba de vácuo (9), medidor de gás (10) compressor do tipo Roots (11).

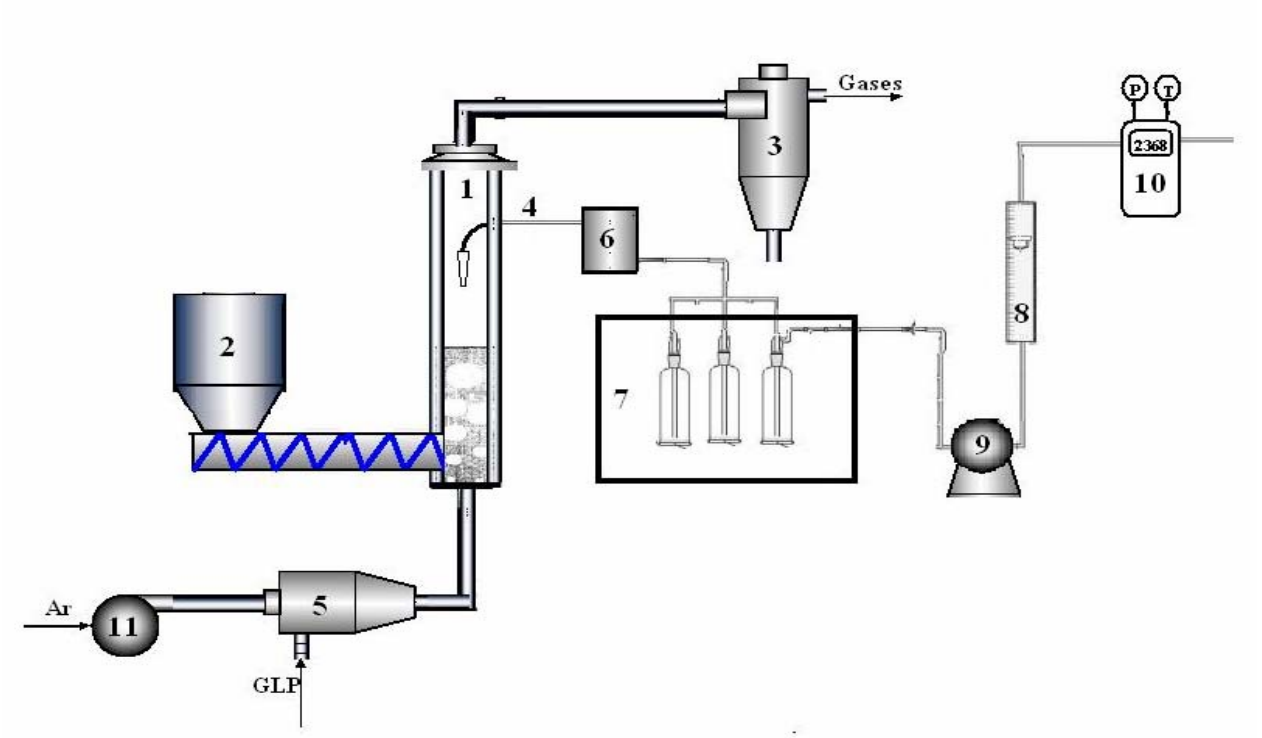

Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema experimental do reator de leito fluidizado para pirólise do poliéster insaturado.

O reator de leito foi construído em aço inoxidável ANSI 316 de 1mm de espessura e revestido externamente por uma camada de isolante térmico. O reator é desmontável em três partes e cada parte está unida entre si por flanges devidamente parafusados e vedados com junta de amianto, a fim de evitar vazamentos de gás durante a operação. A placa distribuidora do reator foi construída de aço inoxidável com quatro injetores, concebidos para distribuir de forma uniforme os gases no leito, ao mesmo tempo em que permitisse uma fluidização vigorosa e evitasse o desgaste das paredes e dos próprios injetores. A geometria dos injetores também procurou prevenir o retorno de material particulado para a câmara plena ao desligar o leito e o acúmulo de materiais na cabeça dos injetores. Um conjunto de resistência envolveu corpo do reator para manter e estabilizar a temperatura.

Ao longo do reator foram posicionados 10 termopares tipo K, de 3 mm de diâmetro e as leituras desses termopares foram registradas pelo sistema de aquisição de dados WorkBench, marca STRAWBERRY TREE. A placa eletrônica de aquisição inserida no microcomputador tipo ACPC 16-16, com 32 canais analógicos, 16 para entras e saídas, conectadas a dois terminais onde as ligações dos termopares foram feitas.

3.2.2.1 – Sistema de aquecimento

O aquecimento do reator foi feito utilizando gases provenientes da queima estequiométrica de gás liquefeito de petróleo (GLP) em câmara de combustão. A câmara de combustão, localizada antes do *plenum*, construída de aço ANSI 316 de 160 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. A entrada de ar, feita pela lateral, encontra-se com GLP, que era introduzido pela parte frontal do sistema, a mistura GLP e ar passava ainda por promotor de turbulência antes de sofre a ignição, provocada vela de ignição, com corpo de material cerâmico e fios resistentes à temperatura. A ignição era provocada por dispositivo, alimentado a 220 V, que libera o sinal para a centelha.

O GLP estava armazenado em botijões de 90 kg devidamente condicionados. O ar foi fornecido por um compressor tipo Roots marca OMEL SR-07 de 12 HP. As vazões tanto de GLP e de ar fornecidas a câmara de combustão foram medidas por rotâmetros para ar e GLP.

3.2.2.2 – Sistema de alimentação de sólidos

O reator de leito fluidizado dispõe de uma unidade de alimentação continua que permite quantificar a taxa de alimentação especificada e regulável utilizada nos ensaios. A unidade alimentação é composta de silo de alimentação e alimentador de sólidos. O alimentador é constituído de uma rosca acionada por moto-redutor de velocidade acoplado diretamente ao extremo da rosca por meio de sistema de engrenagens, a velocidade de rotação é regulada por um inversor de freqüência da marca MOTOVAR de 0,5 Cv – 20 Cv. O diâmetro de partícula utilizado no ensaio foi da ordem 650 μm.

Para operação adequada do sistema de alimentação foi necessária sua calibração. Para a calibração adotou-se o seguinte o procedimento: quantificar o material descarregado pela rosca em determinado período de tempo, no caso 30 minutos, e esse procedimento repetiu-se para cada

velocidade de rotação da rosca. A faixa de descarga de sólidos variou de 40 a 200 g/min, correspondendo as seguintes velocidades de rotação 400 e 1800 r.p.m, respectivamente. O resultado da calibração e os parâmetros de regressão são apresentados na Figura 3.7.

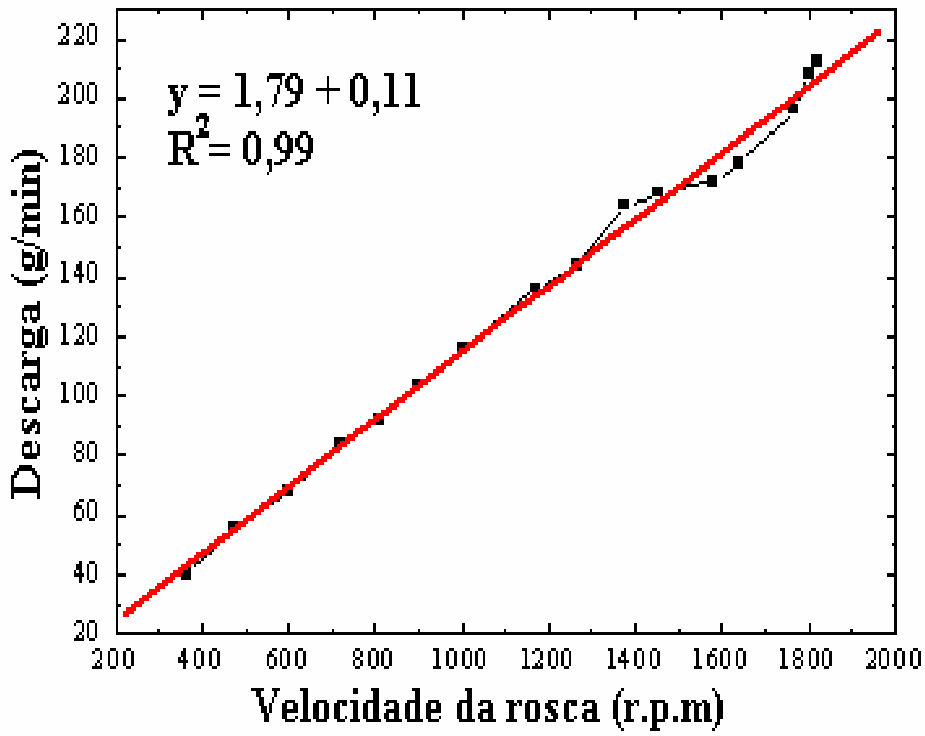

Figura 3.6 – Curva de calibração para descarga do poliéster insaturado.

O alimentador mostrou um comportamento linear e a função que relaciona a taxa de alimentação com velocidade é dado pela equação 3.2.

$$\dot{M}_s = 0{,}112\nu + 1{,}79 \qquad (3.2)$$

Em que;

$\dot{M}_s$: Descarga de sólidos fornecida pela rosca, g/min:

ν : Velocidade de rotação da rosca, r.p.m.

3.2.2.3 – Sistema de amostragem dos produtos de pirólise

A amostragem do produto da pirólise do poliéster insaturado foi feita por uma sonda isocinetica. A sonda foi construída em aço ANSI inoxidável 306 de 20 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento. A técnica de amostragem tomou-se como base o método 5 descrito na norma EPA [*Environnmental Protection Agency*, 1979, 1983, 1987] baseado no projeto ENFOR Projet do Canadá McDonald *et al*., (1983); Esplin *et al*., (1985). Na Figura 3.8 ilustra-se o principio do método da sonda isocinética para amostragem dos produtos de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado.

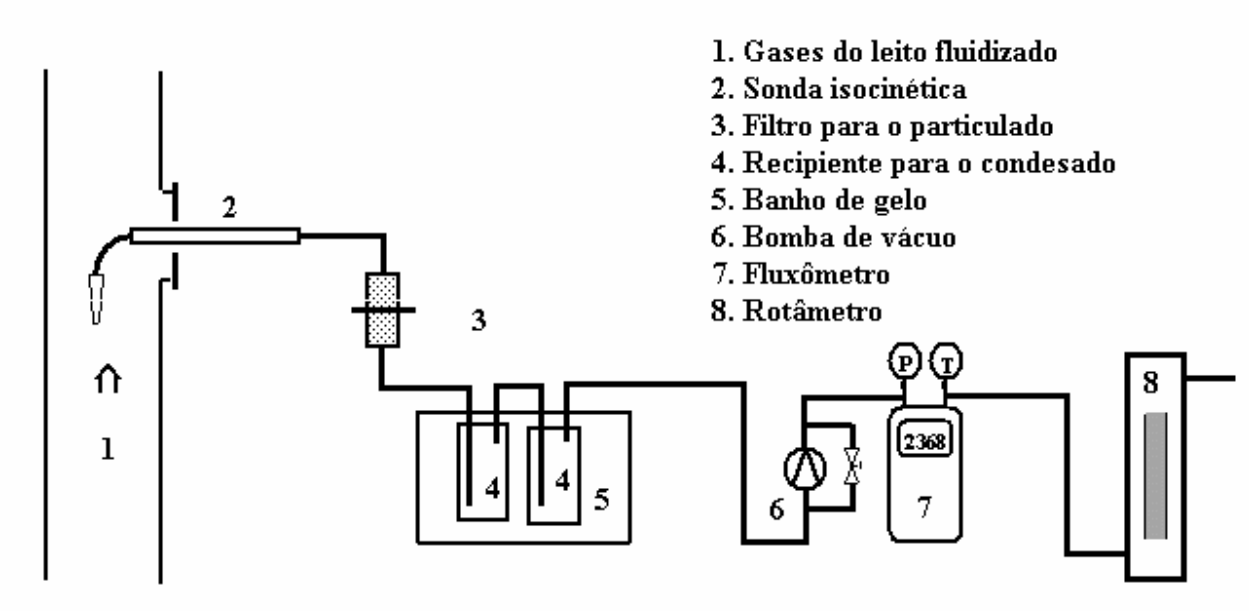

Figura 3.7 – Sonda isocinética para amostragem dos produtos de pirólise do poliéster em leito fluidizado.

Uma parte das emissões gasosas (partículas, gases e voláteis) era aspirada através da sonda por uma bomba na mesma velocidade do escoamento do leito. Depois as partículas, gases e voláteis passavam em filtro onde as partículas eram recolhidas, em seguida os voláteis e gases passavam por recipientes onde os condensados era recolhido. O sistema de recolhimento é constituído de frascos coletores, que recolhem o condensado, mantidos abaixo de zero grau com auxílio de banho de gelo. Após a bomba de vácuo, conectado ao equipamento encontra-se um rotâmetro e fluxômetro para medir a vazão do gás.

3.2.2.4 – Sistema de análise do gás produzido pela pirólise

O gás depois de ser medido no fluxometro era coletado em bags de teflon da COLE PARMER de 10 dm^3. O gás coletado foi analisado em cromatógrafo da marca CG-90, com detector de condutividade térmica (DCT) que utilizou argônio como gás de arraste. As colunas utilizadas no cromatógrafo foram Peneira Molecular 5 Å, de $3{,}15 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 2 m de comprimento e a Porapak N, de $3{,}175 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 6 m de comprimento. A Figura 3.9 apresenta o equipamento GC-90 utilizado para análise dos gases de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado.

Figura 3.8 – Cromatógrafo GC-90 utilizado para análise do gás de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado.

O cromatógrafo foi calibrado com gás padrão da AIR LIQUID, com os seguintes gases, H_2, CH_4, CO e CO_2 e com composição volumétrica, 70,50 %, 9,90 %, 9,70 % e 9,90 %, respectivamente. Antes de iniciar a calibração, as colunas foram aquecidas eletricamente até a temperatura especificada pelo fabricante com seu respectivo tempo de aquecimento. A

temperatura para Peneira Molecular 5 Å foi de 250 °C e o tempo foi de 8 horas. Para Porapak foi a temperatura de 170 °C e tempo de 6 horas. A metodologia de calibração consistiu na realização de análises cromatográficas do gás padrão antes de cada ensaio de pirólise no leito fluidizado. Comprovou-se a repetibilidade dos valores obtidos para faixa de incerteza fixada pelo fabricante (± 0,5%). A Tabela 3.11apresenta as condições de operação do cromatógrafo utilizadas na análise do gás de pirólise do poliéster insaturado.

Para quantificar a concentração de cada composto do gás de pirólise foi utilizado o *PeakSimple* 2.83, SRI Instruments, USA, como sistema de aquisição de dados. Este sistema de aquisição de dados trabalha em ambientes Windows e utiliza a porta de comunicação serial RS232, também chamada de porta COM, compatível com sistema de cromatografia liquida ou gasosa que tenha sinais de 1 a 5000 mv. Os picos foram identificados por comparação, com tempos de retenção dos padrões utilizados para calibrá-lo, e depois integrados pelo *Software.*

Tabela 3.11 – Condições de operação do cromatógrafo.

Parâmetros de Operação	**Condições de Operação**
Pressão na linha (kPa)	608
Vazão (ml/min)	30
Temperatura do bloco detector (°C)	100
Temperatura da coluna (°C)	35
Corrente no filamento (mA)	70

Capítulo 4

Equacionamentos e Cálculos

Este apêndice contém os principais cálculos e desenhos do projeto inicial do sistema de fluidização construído para os experimentos deste trabalho.

O gás de fluidização é obtido pela queima de GLP em ar numa câmara de combustão ligada ao reator, de forma a gerar um gás de composição 79 % de N_2 e 21 % de CO_2 em massa (meio inerte) apropriado para a ocorrência da pirólise do poliéster insaturado (ausência de combustão). Para calcular a relação ar/combustível estequiométrica necessária para conseguir a combustão completa do O_2, assumimos as seguintes composições em base molar para o ar e o 79 % de N_2 - 21 % de O_2 e • GLP: 32,9 % de butano (C_4H_{10}) 30,6 % de propano (C_3H_8) 20,7 % de propeno (C_3H_6) 14,7 % de buteno (C_4H_8) 1 % de etano (C_2H_6)

Para cada mol de O_2 presente no ar, existem 79/21 = 3,76 mols de N_2. Logo, na combustão de 100 mols de GLP, tem-se:

$$32{,}9\,C_4H_{10} + 30{,}6\,C_3H_8 + 20{,}7\,C_3H_6 + 14{,}7\,C_4H_8 + 1\,C_2H_6 + a\,(O_2 + 3{,}76\,N_2) \rightarrow bCO_2 + cH_2O + dN_2 \tag{4.1}$$

Logo, a equação estequiométrica balanceada é:

$$32{,}9\,C_4H_{10} + 30{,}6\,C_3H_8 + 20{,}7\,C_3H_6 + 14{,}7\,C_4H_8 + 1\,C_2H_6 + 551{,}7\,(O_2 + 3{,}76\,N_2) \rightarrow 346{,}3\,CO_2 + 410{,}8\,H_2O + 2\,074{,}4\,N_2 \tag{4.2}$$

O cálculo da relação ar/combustível estequiométrica em massa foi:

$$AC = 15{,}2 \tag{4.3}$$

Logo, para o consumo de todo o oxigênio presente no ar, é necessário que a relação ar-combustível em massa seja 15,2. Não se pode utilizar relação ar-combustível maior do que esta, pois isto significaria que temos mais ar no reator do que o GLP pode oxidar, o que teria como conseqüência um gás de fluidização que não seria inerte. Por outro lado, também não se pode utilizar reação ar-combustível menor do que a estequiométrica, o que acarretaria em arraste de GLP para dentro do equipamento.

A vazão volumétrica total dos gases no leito é o produto da velocidade superficial pela área:

$$Q_T = \frac{\pi U_o D^2}{4} \tag{4.4}$$

O gás de fluidização, de acordo com a equação estequiométrica de combustão de GLP, é uma mistura de N_2, H_2O e CO_2.

$$Q_{N_2} + Q_{CO_2} + Q_{H_2O} = Q_T = \frac{\pi U_{mf} D^2}{4} \tag{4.5}$$

A temperatura do leito determina as massas específicas dos gases envolvidos. Elas permitem escrever a Equação 4.5 em termos das vazões mássicas dos gases:

$$\frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} = \frac{\pi U_{mf} D^2}{4} \tag{4.6}$$

Segundo a equação estequiométrica, para cada mol de CO_2 formado, existem 1,186 mols de H_2O e 5,990 mols de N_2 no gás de fluidização. Em termos mássicos, para cada grama de CO_2, existem 0,4852 g de H_2O e 3,8118 g de N_2. Logo, M_{N2}, M_{H2O} e M_{CO2} estão relacionados:

$$M_{N_2} = 3{,}8 \cdot M_{CO_2} \tag{4.7}$$

$$M_{H_2O} = 0{,}48 \cdot M_{CO_2} \tag{4.8}$$

As Equações 4.7 e 4.8, substituídas na Equação 4.6, levam ao cálculo de M_{CO2}:

$$M_{CO_2} = \frac{\pi U_o D^2}{4} \left(\frac{1}{\rho_{CO_2}} + \frac{0{,}48}{\rho_{H_2O}} + \frac{3{,}8}{\rho_{N_2}} \right)^{-1} \tag{4.9}$$

M_{N2} e M_{H2O} são calculados por substituição da Equação 4.9 nas Equações 4.7 e 4.8, respectivamente. O balanço de massa sobre o sistema é dado por:

$$M_{AR} + M_{GLP} = M_{CO_2} + N_{N_2} + M_{H_2O} \tag{4.10}$$

Usando a relação AC conhecida para relacionar M_{ar} e M_{GLP}, a Equação 4.10 leva ao valor de M_{GLP}, e por conseqüência, de M_{ar}:

$$M_{GLP} = \frac{M_{CO_2} + M_{H_2O} + M_{N_2}}{AC + 1} \tag{4.11}$$

$$M_{AR} = AC \cdot M_{GLP} \tag{4.12}$$

A relação entre as vazões mássica e volumétrica de ar e GLP são obtidas pela Lei dos Gases Ideais:

$$Q_{AR} = \frac{M_{AR} RT}{molP_{AR}} \tag{4.13}$$

$$Q_{GLP} = \frac{M_{GLP} RT}{molP_{GLP}} \tag{4.14}$$

Para a quantificação das frações liquidas, gasosa e sólida utilizou-se as seguintes equações:

$$F_L = \frac{Massa \text{ de liquido}}{massa \text{ de poliester injetado no reator}} \tag{4.15}$$

$$F_L = \frac{Massa \text{ de sólido}}{massa \text{ de poliester injetado no reator}} \tag{4.16}$$

$$F_L = \frac{Massa \text{ de gases}}{massa \text{ de poliester injetado no reator}} \tag{4.17}$$

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais, o trabalho foi executado de acordo com as seguintes etapas: inicialmente foram realizados estudos da degradação térmica do poliéster insaturado com fibra de vidro em uma balança termogravimétrica e, em seguida desenvolveram-se os estudos em leito fluidizado. Para os experimentos em balança termogravimétrica foram efetuadas análises nas variáveis, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula de poliéster insaturado. Para tanto, um planejamento fatorial 2^2 com ponto central foi realizado para verificar a influencia que tais variáveis exerceram nos parâmetros cinéticos. Posteriormente, a influencia da taxa de aquecimento e do diâmetro das partículas foi estudada separadamente. Os ensaios em leito fluidizado foram de dois tipos: batelada e contínuo. Os ensaios em batelada foram realizados para avaliar a liberação de *CO*. Os experimentos contínuos foram realizados para quantificar a produção de fração liquida, sólida e gasosa do processo de pirólise para tanto um planejamento 2^3 com ponto central foi realizado.

5.1 – Resultados da Escolha do Modelo cinético a partir de Ensaios em Balança Termogravimétrica

A forma como a decomposição térmica do poliéster insaturado acontece é, em geral, complexa, porém pode ser descrita através de um mecanismo de passo único. Existem vários mecanismos para representar a decomposição térmica de sólidos baseados em diferentes idéias teóricas e empíricas. A Tabela 2.1 apresenta alguns desses mecanismos para os métodos integrais

e diferenciais. Neste trabalho foi escolhido o método integral de Coats e Redfern (1964) por ser um método clássico e muito utilizado. Os dados obtidos em balança termogravimétrica para o poliéster insaturado foram analisados aplicando seis mecanismos:

- contração de esfera (R1);
- contração de cilindro (R2);
- reação de primeira ordem (F1);
- reação de segunda ordem (F2);
- difusão unidimensional (D1);
- difusão bidimensional (D2).

Para os ensaios em balança termogravimétrica foram utilizados amostras de 5g, 1 mm de diâmetro, as quais foram aquecidas até 1000ºC, a taxa de 20ºC/min com fluxo de 50 ml/min de nitrogênio.

O processo de pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro pode ser representado pela seguinte esquema de reação.

$$\textit{Poliéster Insaturado} \rightarrow \textit{Voláteis} + \textit{Resíduos sólidos}$$

A taxa de reação para uma reação de passo único pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\,exp\left(-\frac{E}{RT}\right)g(\alpha) \tag{5.1}$$

O termo que relaciona taxa de aquecimento linear $T = T_o + \beta t$ foi introduzido para a equação 5.1 ficar em função da temperatura.

Em que: β é taxa de aquecimento e T_o a temperatura inicial do ensaio. Introduzindo a variável normalizada, $\beta = \frac{T}{T_o}$, na Equação 5.1 obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \gamma\,exp\left(\frac{\varepsilon}{\theta}\right)g(\alpha) \tag{5.2}$$

Em que $\gamma = \frac{AT_o}{\beta}$ e $\varepsilon = \frac{E}{RT_o}$ são parâmetros adimensionalizados.

Depois de separar as variáveis e integrar a equação, obteve-se:

$$g(\alpha) = \gamma\int_1^{\theta} exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right)d\theta \tag{5.3}$$

A Equação 5.3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$g(\alpha) = \gamma I(\varepsilon, \theta) \tag{5.4}$$

Aplicando logaritmo decimal na Equação 5.3 em ambos lados para linearizá-la, obteve-se:

$$-log\ g(\alpha) = -log\ \gamma + [-log\ I(\ (\varepsilon, \theta)\ )] \tag{5.5}$$

De acordo com a Equação 5.5 uma relação linear poder ser obtida quando se traça um gráfico de $[-log\ g(\alpha)]$ *versus* $[-log(I(\varepsilon, \theta))]$. O método proposto utiliza as curvas de TGA normalizadas de α *versus* as temperaturas normalizadas θ. A integral $I(\varepsilon, \theta)$ foi resolvida numericamente pelo método da regra de Simpson. Os valores de γ e ε foram determinados para os seis mecanismos citados na Tabela 2.1. A escolha do melhor mecanismo foi feita analisando os resultados da regressão linear.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos da regressão linear da Equação 5.5 para os 6 modelos cinéticos estudados. A Figura 5.1 apresenta o gráfico de regressão linear do melhor resultado encontrado para o mecanismo cinético que o modelo de contração de esfera.

Os estudos realizados na área cinética de pirólise de matérias plásticos em balança termogravimétrica procuram determinar os parâmetros cinéticos através da escolha dos melhores coeficientes de correlação. Levando em consideração que cada modelo cinético é consistente teoricamente e, que não cabe discuti-los aqui, pois não é o objetivo dessa tese, essa variação nos valores da energia de ativação e os bons valores dos coeficientes de correlação dos modelos, cabe a seguinte indagação, qual é o melhor modelo? Tomando por base os valores mais significativos de coeficientes de correlação escolheu-se os seguintes modelos: o modelo cinético de primeira ordem e modelo de contração de esfera.

A Tabela 5.1 mostra que para o modelo R3 (modelo contração de esfera), o coeficiente de correlação e a energia ativação são iguais a 0,9954 e 69,689 kJ/mol, respectivamente. O modelo cinético de primeira ordem (F1) apresentou um coeficiente de correlação da ordem de 0,9950 e energia de ativação igual a 101,544 kJ/mol. Ao se compararem os valores dos coeficientes de correlação na Tabela 5.1 para esses dois modelos, a diferença aparece na terceira casa decimal. Por isso, há necessidade de usar um outro método, o qual possibilite a escolha do melhor modelo cinético. Por conseguinte, a simulação dos modelos e sua comparação com dados experimentais se fazem necessário.

Tabela 5.1 – Valores dos modelos cinéticos analisados para taxa de aquecimento de 20ºC/min e diâmetro 4 mm .

Mecanismo	Coeficiente de correlação R^2	Energia de ativação aparente E (kJ/mol)	Fator de freqüência A (s^{-1})
R3	**0,998**	**69,68**	**$1,99x10^4$**
F1	**0,998**	**101,54**	**$8,92x10^8$**
F2	**0,994**	**105,03**	**$1,78x10^7$**
R2	**0,990**	**66,08**	**$9,79x10^3$**
D2	**0,987**	**135,45**	**$3,98x10^8$**
D1	**0,978**	**123,30**	**$3,89x10^7$**

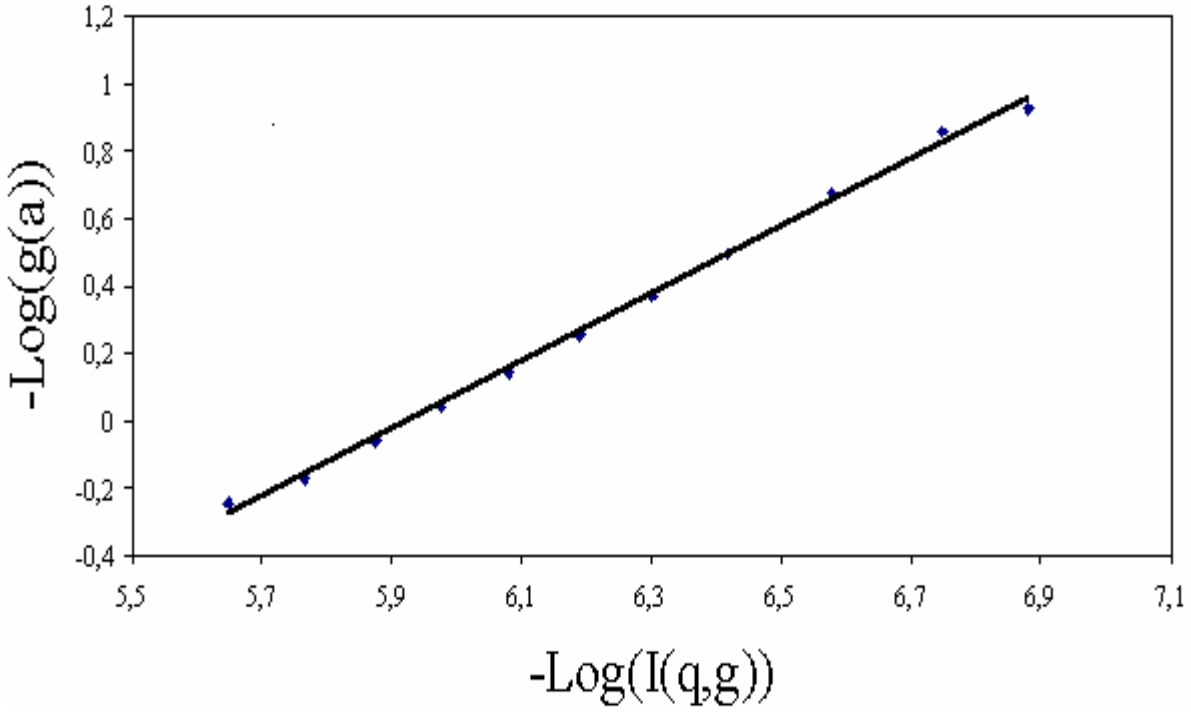

Figura 5.1 – Regressao linear para a curva de TGA do poliéster insatuado de 1 mm e taxa de 20 ºC/min utilizando modelo de modelo de contração de esfera.

A Figura 5.2 mostra os resultados das simulações para os modelos F1 e R2 usando os dados de energia de ativação e fator de freqüência apresentados na Tabela 5.1. A Figura 5.2 apresenta os dados da curva de TGA. Utilizou-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem para resolução da equação 5.1. Pode-se observar que o padrão de resposta do modelo é adequado, pois o perfil

da curva de perda de massa é semelhante aos apresentados na literatura. A curva está dividida em duas partes: um primeiro trecho mostrado na Figura entre 1 e 2, e um segundo trecho entre 2 e 3. O modelo de reação química de primeira ordem apresenta-se como o mais adequado, pois a comparação feita com a curva TGA experimental demonstra claramente uma concordância no trecho entre 1 e 2, já no trecho entre 2 e 3 essa boa concordância não existiu, como se observa na Figura 5.2. A não concordância no trecho ente 2 e 3 é explicada devido a não utilização desses dados na obtenção dos parâmetros cinéticos, pois entre o trecho 1 e 2 acontece a quase totalidade de liberação dos voláteis.

Examinando-se novamente a Figura 5.2, uma interessante característica dos modelos se evidencia. O modelo de esfera em contração (R3) apresenta-se deslocado no tempo em relação ao modelo de reação química de primeira ordem (F1). Como o modelo R3 baseia-se na superfície da partícula, o avanço da reação ocorre na interface partícula-fluido em direção ao centro. Neste modelo os efeitos de transferência de calor e massa são significativos, o que explica o deslocamento no tempo da curva de perda de massa. Os efeitos difusivos que controlam a velocidade de reação não são considerados no modelo R3.

Segundo Coulson e Richardson (1979) a energia de ativação apresenta apenas a metade do seu valor, quando não se eliminam os efeitos difusivos, pois os fenômenos difusivos mascaram a cinética, o que reduz a sua energia de ativação. Comparando os valores da energia de ativação para os dois modelos F1 e R3 (101,544 e 69,685 kJ/mol, respectivamente), o valor estimado para o modelo de primeira ordem, é quase o dobro daquele apresentado pelo modelo de esfera em contração, o que confirma o mascaramento do modelo R3.

Neste ponto a pergunta feita anteriormente pode ser respondida e, a escolha recai sobre o modelo de reação química de primeira ordem F1, pois além de ser um dos modelos mais utilizados na literatura, Órfão, Antunes e Figueiredo (1999), Órfão e Martins (2002), Abd el-wahab (1995) apresentou concordância com os dados experimentais.

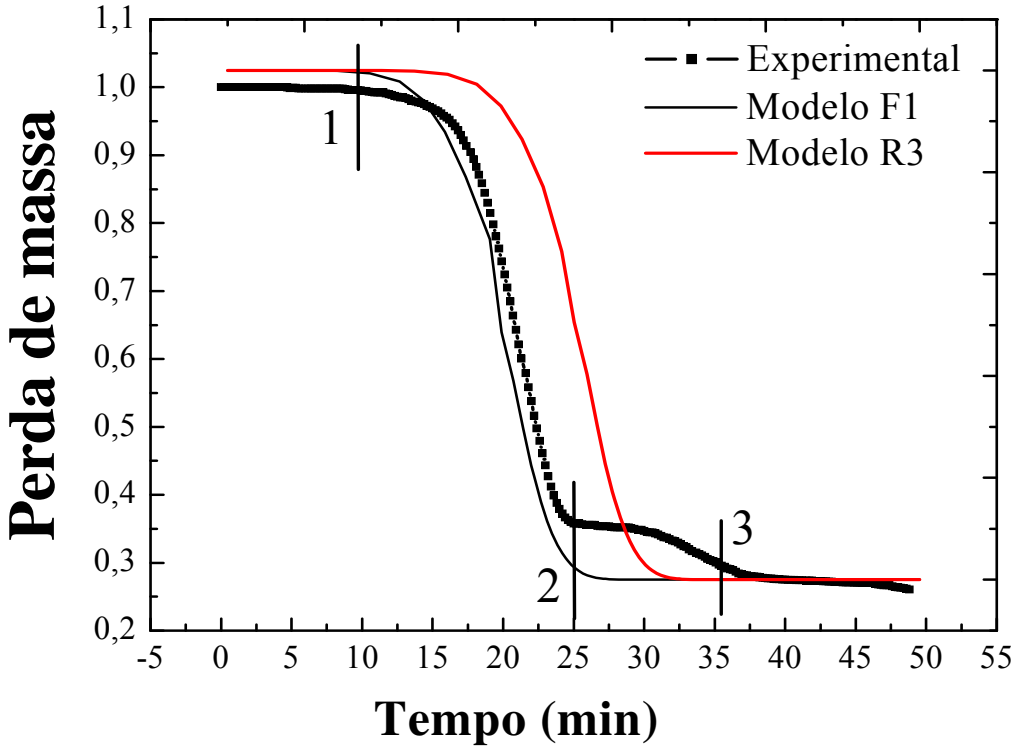

Figura 5.2 – Gráfico normalizado da perda de massa em função do tempo para os modelos F1, R3 e dados experimentais com taxa de aquecimento de 20ºC/min.

5.2 –Resultado do Planejamento Fatorial da Pirólise do Poliéster Insaturado por Termogravimétrica

As variáveis que influenciam o desempenho da pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro em balança termogravimétrica são muitas, entretanto nem todas exercem uma forte influência. Assim, com objetivo de encontrar as condições operacionais que afetam os parâmetros cinéticos da pirólise, realizou-se um planejamento fatorial. Os experimentos foram realizados em dois níveis com ponto central: um nível baixo (-1), e um nível alto (+1), como mostra a Tabela 5.2. O gás inerte foi nitrogênio com fluxo de 50 cm^3/min e temperatura final do ensaio foi de 1000ºC.

Tabela 5.2 – Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto Central.

Nível	Taxa de aquecimento (ºC/min)	Diâmetro da partícula (mm)
-1	5	0,59
0	12,5	2,0
1	20	3,8

A Tabela 5.3 apresenta os resultados de um planejamento fatorial 2^2 pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro em balança termogravimétrica. Esses resultados foram utilizados para o cálculo estatístico da importância que os fatores (taxa de aquecimento e diâmetro de partícula) têm sob cada ensaio. A resposta do planejamento foi à energia de ativação calculada pelo método integral para um modelo cinético de primeira ordem. Os experimentos foram realizados em replicatas aleatórias para estimar o erro experimental, e a partir daí, avaliar a significância estatística dos efeitos.

Tabela 5.3 – Resultados de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central tendo como reposta a energia de ativação.

Ensaio	Taxa de aquecimento (C/min)	Diâmetro da partícula (mm)	Energia de ativação aparente (kJ/mol)
1	5	0,59	109,56
2	20	0,59	75,77
3	5	3,8	132,56
4	20	3,8	90,03
5	5	0,59	124,72
6	20	0,59	89,41
7	5	3,8	130,65
8	20	3,8	100,54
9	12,5	2,0	104,66
10	12,5	2,0	106,31

A Tabela 5.4 a seguir apresenta os efeitos calculados para os fatores isolados e, para as interações de dois níveis, além dos seus respectivos erros padrão calculados a partir dos resultados das replicatas. Analisando a Tabela 5.4, observou-se que os dois efeitos principais foram significativos para energia de ativação. O efeito de iteração não se mostrou significativo. O diagrama de Pareto, Figura 5.3, apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística de test t. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória (p=0,05) devem ser considerados. Nota-se que o efeito de taxa de aquecimento foi o mais significativo seguido pelo diâmetro da partícula. O efeito de transferência de calor provocado pela variação da taxa de aquecimento mostrou-se muito mais importante do que os efeitos difusivos caracterizados pelo diâmetro da partícula. Isto resulta que a velocidade da reação química de pirólise depende muito mais da temperatura (de acordo com a equação de Arrhenius através do fator $e^{(-E/RT)}$), do que os efeitos de transporte de massa.

Tabela 5.4 - Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central, para determinação da energia de ativação do poliéster insaturado por termogravimetria.

Efeitos	**Estimativa ± erro padrão**
Média Global	123,46 ± 2,11
Efeitos principais	
Taxa de aquecimento (1)	-35,43 ± 2,36
Diâmetro da partícula (2)	13,58 ± 2,36
Interação de dois fatores (1) x (2)	0,88 ± 2,36

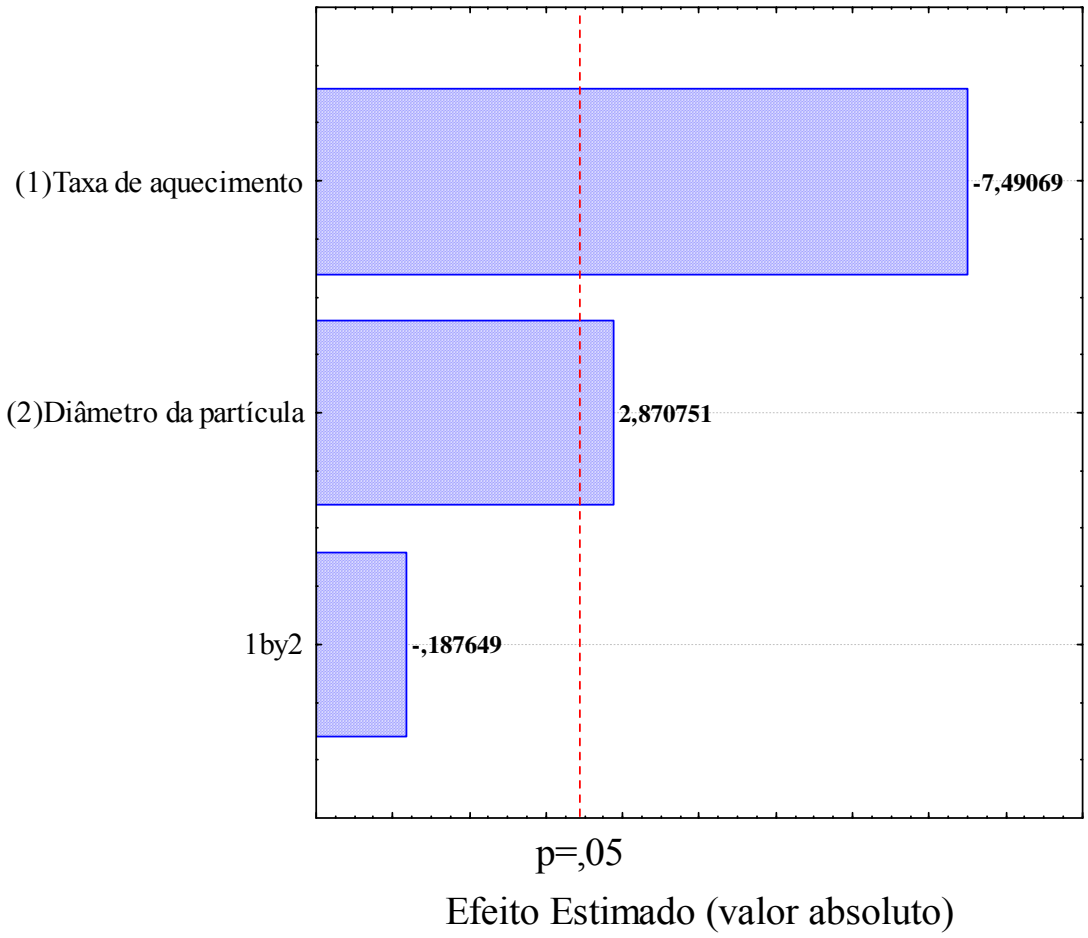

Figura 5.3 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial, nível de confiança de 95 %.

O efeito de iteração pode ser melhor compreendido observando a Figura 5.4, que apresenta o gráfico das médias marginais, este tipo gráfico mostra o efeito da iteração entre os fatores. Observando as retas nos diferentes diâmetro, nota-se que elas não se cruzam, logo o efeito de interação entre a taxa de aquecimento e o diâmetro da partícula não existe para domínio estudado deste planejamento.

Neste caso, como não há interação significativa, a análise pode ser feita separadamente para cada variável estudada. Isto significa que as variáveis taxa de aquecimento e diâmetro da partícula pode ser otimizado de forma independente. Essa não iteração aponta que os efeitos de transferência de calor e difusão não se sobrepõem e, que cada efeito afeta o resultado da energia de ativação de forma distinta.

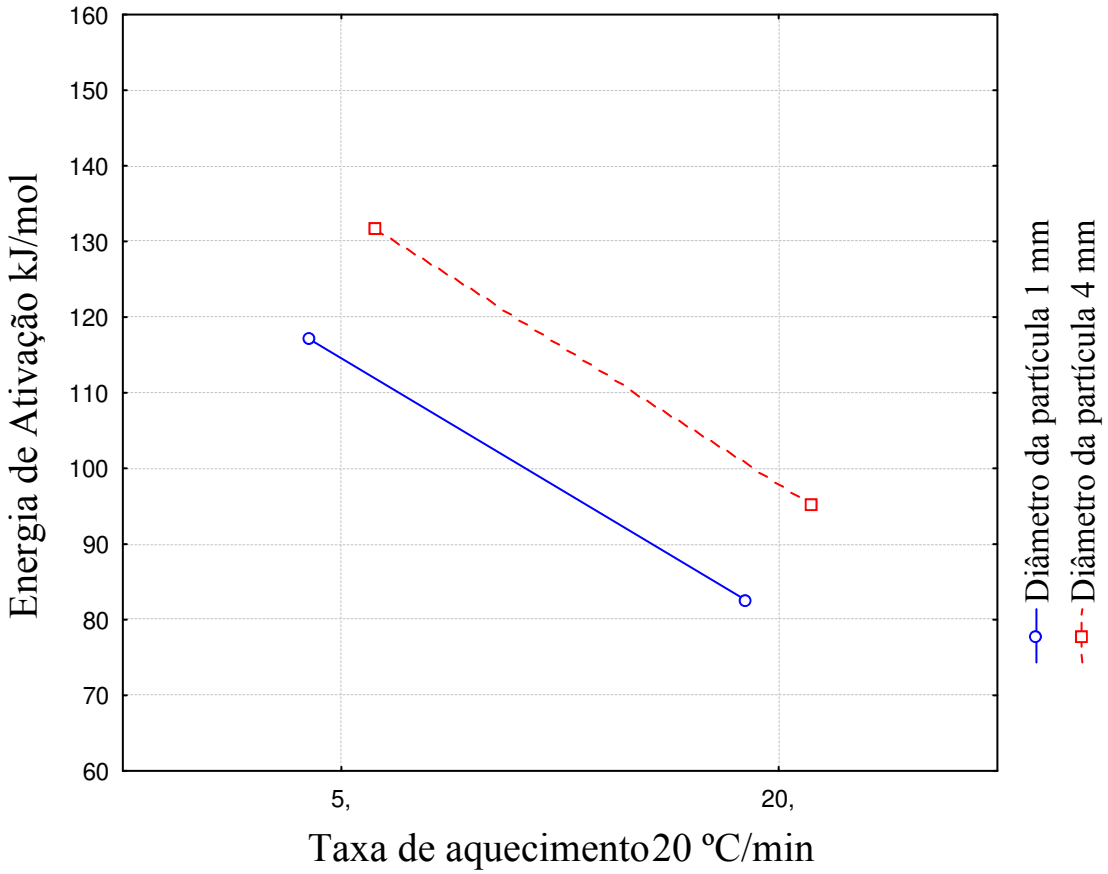

Figura 5.4 – Gráfico das médias marginais para planejamento fatorial 2^2.

A Figura 5.5 representa o planejamento experimental num sitema cartesiano, com um eixo para cada fator. Como o planejamento experimental tem apenas dois fatores, o espaço definido por eles é um plano. A média de cada ensaio e sua réplica foi colocada nos vértices de um quadrado. Observa-se que a energia de ativação diminui muito mais com aumento da taxa de aquecimento do que com a diminuição dos diâmetros. Pelo gráfico, nota-se que o aumento da taxa de aquecimento de 5 para 20 ºC/min para diâmetro 4 mm, causou uma redução de 27,6 % na energia de ativação. Já para o diâmetro de 1mm a redução foi de 29,45 %. A diminuição do diâmetro 4 mm para 1 mm causou uma redução na energia de ativação da ordem 10,99 % para taxa de 5 ºC/min e de 13,32 % para taxa de 20 ºC/min.

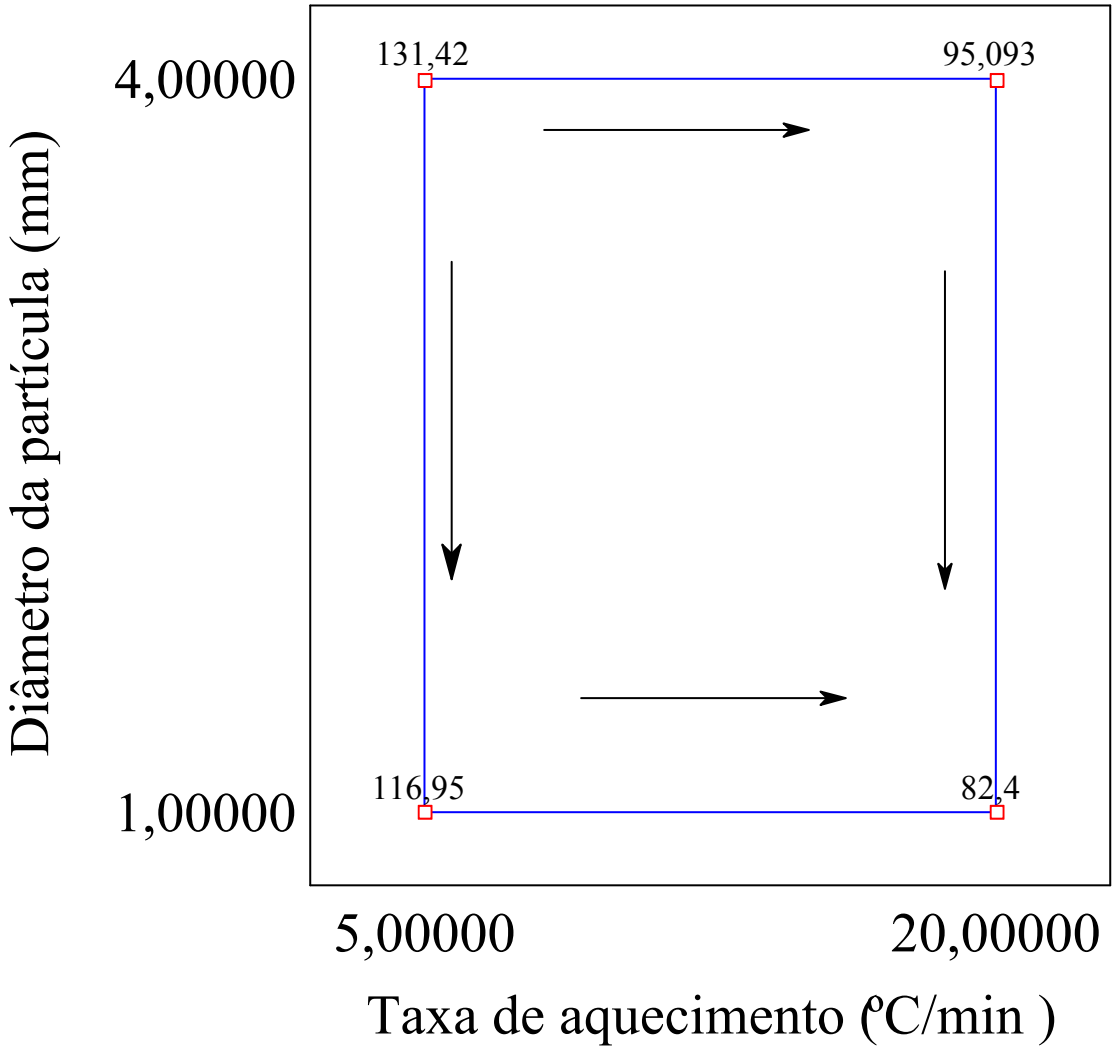

Figura 5.5 – Gráfico da interpretação geométrica dos efeitos do planejamento fatorial.

Os dos efeitos da Tabela 5.4 podem ser usados para construir um modelo para a energia de ativação em função dos dois fatores. Incluindo somente os efeitos principais que são os mais significativos, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula, obtém-se um modelo linear para energia de ativação.

$$E = 123{,}45 - 2{,}26 \cdot \beta + 5{,}02 \cdot d_p \qquad (5.6)$$

Em que β é a energia de ativação e d_p o diâmetro da partícula.

A Tabela 5.5 mostra a análise de variância (ANOVA) para o modelo linear tendo como resposta energia de ativação do planejamento fatorial 2^2 com ponto central. A verificação de falta de ajuste do modelo foi realizada primeiramente através do teste F em segundo lugar pela análise do gráfico de distribuição de resíduos. O teste F mostrou que o valor da razão MQ_R/MQ_r (64,39), média quadrática da regressão por média quadrática do resíduo, foi maior que o valor de $F_{3,6}$ (4,76). Isso significa que o modelo não apresenta falta de ajuste no nível de 95 % de confiança. Uma regra prática que geralmente se emprega é considerar a regressão como adequada se o valor de MQ_R/MQ_r for, pelo menos, cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F, no nível de confiança escolhido, Box, Wetz (1973) e Box e Draper (1987). Uma vez que o valor de MQ_R/MQ_r foi maior do que o valor de $F_{3,6}$ muito mais que dez vezes, a regressão é significativa e considerar-se a utilização dos fatores, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula, para a construção de um modelo quantitativo para a energia de ativação.

Com a análise do gráfico de distribuição normal mostrado na Figura 5.6, observou-se que os resíduos têm um comportamento aleatório permitindo afirmar mais uma vez que o modelo não apresenta falta de ajuste. Pode-se dizer que esse modelo explica 91,4% da variância, conforme valor do coeficiente de correlação apresentado na Tabela da ANOVA.

Tabela 5.5 – Análise de variância do planejamento fatorial com ponto central.

Fonte de variação	**Soma quadrática**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática**	**$F_{Calculado}$**	**Valor deP**
Regressão	2882,14	3	2882,14	64,35	0,00353
Resíduo	358,90	6	44,76	-	0,0282
Falta de ajuste	1,57	1	1,57	0,026	0,8848
Erro puro	264,97	5	66,29	-	
Total	3147,12	9	-	-	

Coeficiente de Correlação: 0,91

F(0,95,3,6)=4,76

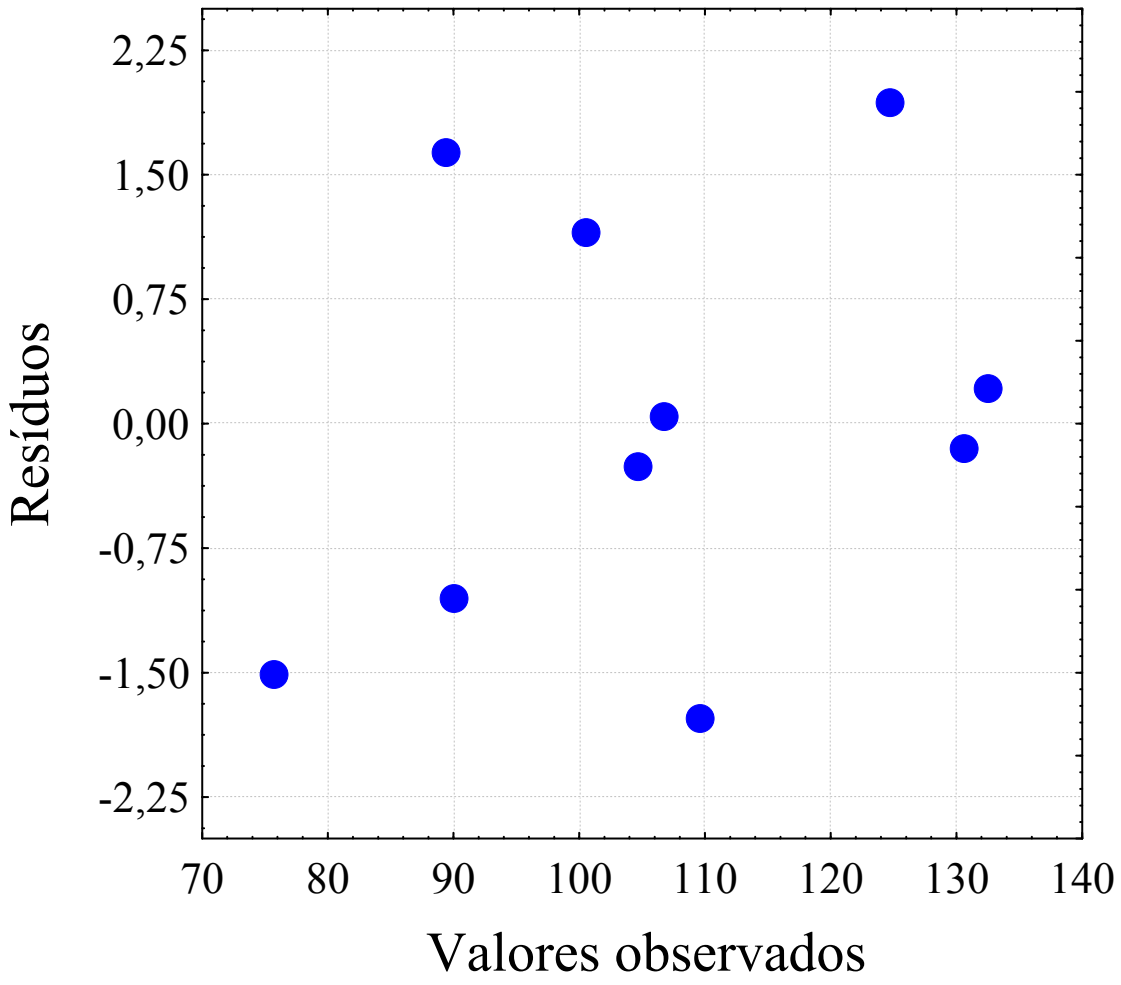

Figura 5.6 – Gráfico de resíduos contra as respostas previstas de energia de ativação para o modelo linear do planejamento 2^2 com ponto central.

5.3 – Resultado da Influência da Taxa de Aquecimento nos Parâmetros Cinéticos da Pirólise do Poliéster Insaturado em Balança Termogravimetrica

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que os fatores, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula, não tiveram iteração alguma. Portanto, o estudo individual dessas duas variáveis é permitido. Os ensaios foram realizados com taxas de aquecimento de 5, 10 15 e 20 ºC/min, para partículas de 1 mm de diâmetro em atmosfera inerte de nitrogênio. O fluxo de nitrogênio foi de 50 ml/min e a massa da amostra de 5 g. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo método integral de Coats e Redfern (1964) para um modelo cinético de

primeira ordem, como previamente discutido neste trabalho. A reprodutibilidade da análise foi testada realizando-se réplicas para cada ensaio nas mesmas condições.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de TGA do poliéster insaturado com fibra de vidro obtido sob diferentes razões de aquecimento. Observa-se que o comportamento de todas as curvas é similar e, representa a fração de decomposição da amostra em função da temperatura. O estágio **a** representado na Figura 5.7, corresponde ao início da reação e, possivelmente as liberações de solventes que constituem a amostra. O trecho **b** corresponde ao período de aceleração do processo de pirólise. Já o ponto **c** está relacionado à inflexão na velocidade máxima. Neste ponto, segundo Brown (1988), algumas reações conseguem manter sua velocidade máxima de reação por um período significativo.

As variações de velocidade máxima que ocorrem no ponto **c** em cada taxa de aquecimento, segundo Galwey (1967), resultaram no aparecimento de uma grande variedade de comportamentos cinéticos. Em tais variações, o valor máximo da velocidade de reação determina os valores de conversão (α) e, se caracteriza como o trecho de liberação de voláteis e gases. O trecho **d** corresponde ao período de desaceleração da reação ou período de descaimento da reação. Nota-se que a pequena inclinação no trecho final da curva é conseqüência do processo de liberação de gases provocado pela reação de decomposição do carbono residual. O trecho **e** corresponde ao final da reação de pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro. O resíduo final obtido era composto unicamente pela fibra de vidro. Também, pode-se notar que a inclinação das curvas entre o trecho **b** e **d** para as quatro taxas de aquecimento tiveram uma pequena diferença, à medida que se aumentava a taxa de aquecimento observou-se um deslocamento da temperatura de pirólise para valores mais elevados.

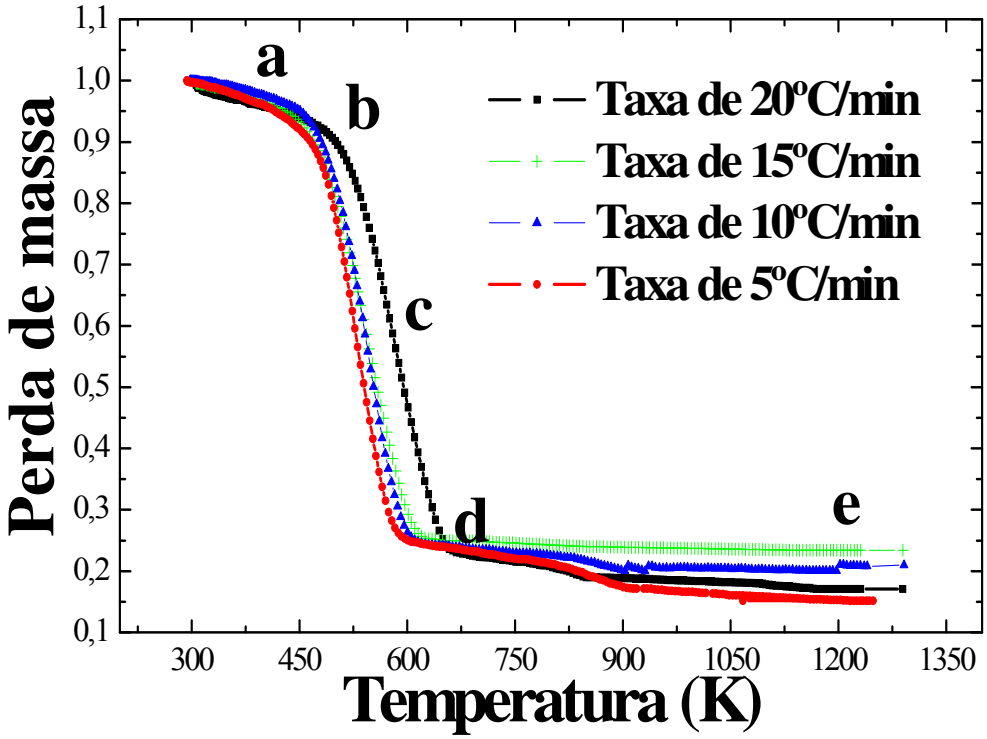

Figura 5.7 – Curvas termogravimétricas para poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5, 10, 15 e 20 ºC/min obtidas em atmosfera de nitrogênio (50ml/min).

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas termogravimétricas e correspondem à primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo ou a temperatura. A curva de DTG permite a determinação da temperatura em que à taxa de variação de massa é máxima. A área da curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa.

A Figura 5.8 mostra a derivada da taxa de reação com tempo ($d\alpha/dt$) em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento. Todas as curvas na Figura 5.8 têm a mesma forma e exibe a mesma temperatura inicial. Nota-se que o aumento na taxa de aquecimento causou um crescimento no ponto máximo na curva de DTG e a área sob curva aumentou. Isso indica que para maiores taxas de aquecimento ocorreu uma maior liberação de voláteis. A altura do pico da curva de DTG fornece a taxa de variação de massa e também fornece a temperatura.

Na qual ocorre a maior velocidade de reação. Essa velocidade corresponde ao ponto de inflexão **c**, anteriormente discutido na Figura 5.7.

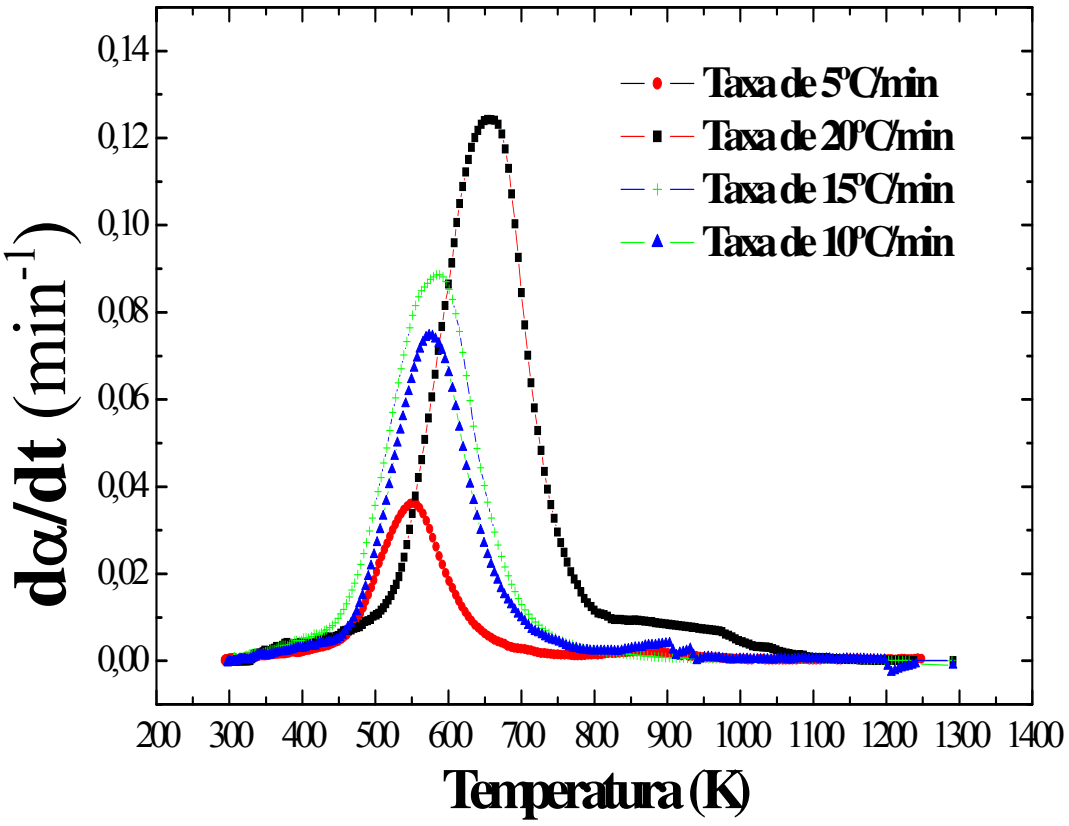

Figura 5.8 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5, 10, 15 e 20 ºC/min obtidas em atmosfera de nitrogênio (50ml/min).

O intervalo de temperatura correspondente à liberação de voláteis e gases na Figura 5.8, varia de forma que os extremos dessa faixa (entre temperatura fina e temperatura inicial) aumentam com o aumento da taxa de aquecimento. O alargamento da base das curvas com o aumento na taxa de aquecimento permite uma maior liberação de voláteis e gases nas altas temperaturas. Para curva com taxa de aquecimento de 5 °C/min, a liberação d voláteis termina em aproximadamente 700 K, enquanto que para a taxa de aquecimento de 20 °C/min, a liberação termina em aproximadamente 1000 K.Portanto, as amostras remanescente talvez não sofrem um

processo de carbonização. Essa diferença pode ser conseqüência de uma mudança de mecanismo quando se varia à taxa de aquecimento. Pois, segundo Antal (1995), o impacto da transferência de calor intra e extrapartícula na reação endotérmica de pirólise é extremamente forte, favorecendo uma reação específica. Já para Agrawal (1988), a reação de formação de gases e voláteis não estava ligada com a formação de carvão, pois as reações são paralelas e concorrentes.

A Tabela 5.6 apresenta os valores máximos de ($d\alpha/dt$), a temperatura do pico, a área sob a curva, a energia de ativação, o fator de freqüência e o coeficiente de correlação para energia de ativação. Os dados cinéticos foram calculados utilizando o método integral de Coats e Redfern (1964) como mostra a Figura 5.9. Observa-se que o valor de temperatura de cada pico foi diretamente proporcional a taxa de aquecimento. Isso indica que taxas de aquecimento mais elevadas reportam a maior taxa de transferência calor. Observa-se que o tamanho do pico é diretamente proporcional a taxa de aquecimento. A temperatura máxima do pico é conseqüência da influência da taxa de aquecimento na taxa de conversão. A posição máxima da temperatura do pico pode ser expressa como função da taxa de aquecimento como demonstraram Urban e Antal (1982) e Garcia e Font (1995). Por outro lado, para Várhegyi e Jakab (1998) não ocorreram mudança significativa na altura dos picos de DTG e isso seria devido a atmosfera inerte utilizada (o gás Hélio), pois segundo os autores o gás hélio teria boa condutividade térmica quando comparado com outro tipo de gás.

Tabela 5.6 – Comparação entre os valores de vários parâmetros para as quatro taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (ºC/min)	$d\alpha/dt$	**Temperatura do Pico (ºC)**	**Área da integral**	**Energia de ativação aparente (kJ/mol)**	**Fator de Freqüência (min^{-1})**	**Coeficiente de correlação (R^2)**
5	0,034	278	4,63	124,84	$1,19\times10^{11}$	0,999
10	0,075	300,5	10,75	117,46	$4,40\times10^{10}$	0,999
15	0,088	310,7	14,07	115,60	$4,53\times10^{9}$	0,997
20	0,124	380,6	21,40	88,38	$1,77\times10^{8}$	0,999

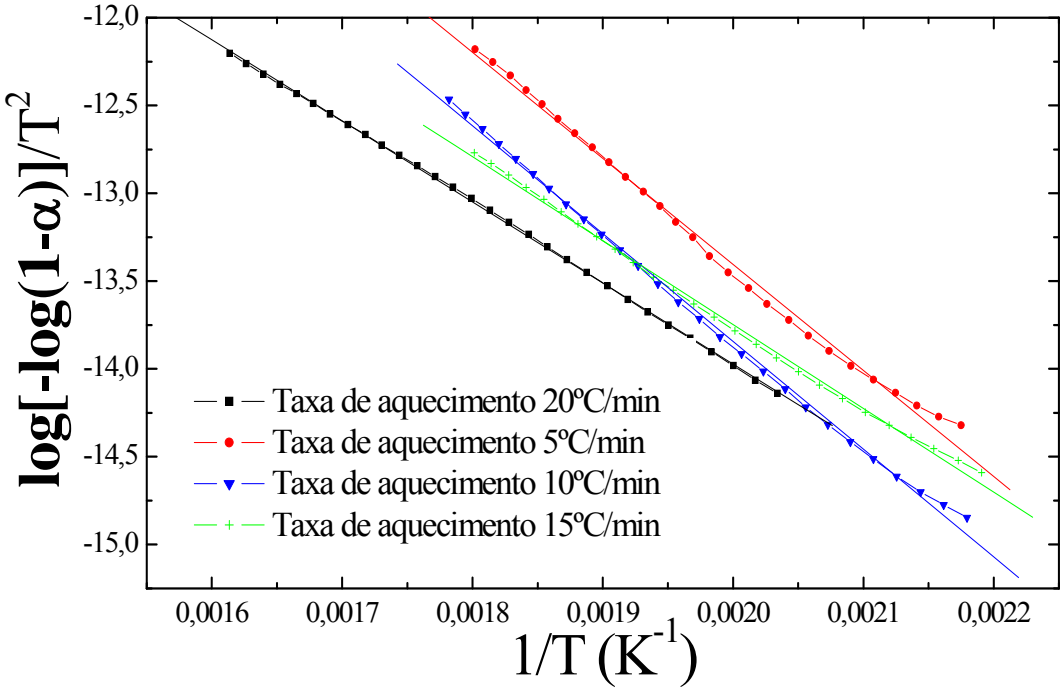

Figura 5.9 – Gráfico para determinação dos parâmetros cinéticos pelo método integral em diferentes taxas de aquecimento.

Observa-se que para todas as quatro taxas de aquecimento há um aumento dos valores da temperatura do pico e uma diminuição dos valores da energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento. Isto ocorre porque aumentando a taxa de aquecimento há um aumento na taxa transferência de calor. Isto resulta em crescimento da velocidade de reação, pois de acordo com a equação de Arrhenius, o fator exponencial da equação é fortemente influenciado pela temperatura. Deste modo, a influência da taxa de aquecimento sobre a energia de ativação (inversamente proporcional) é clara: quanto maior a taxa de aquecimento menor é a energia de ativação.

Alguns autores, Arsenau (1971), Conesa *et al.* (1995), Agrawal (1985), Burnham e Braun (1999), reportaram mudanças na energia de ativação e no fator de freqüência com a variação da taxa de aquecimento. Para Agrawal (1985) essas variações na energia de ativação e no fator de freqüência foram causadas pelas limitações na transferência de calor (imprecisão nas medidas de

temperatura, o gradiente de temperatura formado entre a amostra e meio inerte). Dados referentes o poliéster insaturado em balança termogravimétrica demonstraram concordância com que a literatura, no caso da variação da taxa de aquecimento. Budrugeac *et al*. (1996) também apresentaram que a energia de ativação aparente do poliéster insaturado variou com a taxa de aquecimento. Os valores da energia de ativação foram os seguintes: 165,5; 155,3; 164,3 e 157,8 kJ/mol, para taxas de aquecimento da ordem de 1,4; 2,8; 6,1 e 11,9 ºC/min, respectivamente. O autor não explicou essa variabilidade das energias de ativação com a taxa de aquecimento. Vale ressaltar que a atmosfera utilizada pelos autores foi o ar sintético. Os dados não servem como comparação com este trabalho, mas ponta uma tendência observada na literatura, e aqui já discutida, que a taxa de aquecimento tem influência na energia de ativação.

Os valores da energia de ativação reportados por vários pesquisadores na literatura são bem diversos, dificultando a comparação. O trabalho desenvolvido por Mortaigne *et al.* (1999) apresentou uma energia de ativação da ordem 118 kJ/mol para uma taxa de 7,5 ºC/min usando nitrogênio como atmosfera. Abd El-Wahab apresentou uma taxa de 95 kJ/mol para uma taxa de 10 ºC/min em ar. Já Budrugeac e Segal (1997) desenvolveram um trabalho com atmosfera de oxigênio puro com taxa de 10 ºC/min e o resultado foi uma energia de ativação da ordem de 159 kJ/mol.

Os motivos para divergência são inúmeros. Além das diferenças entre os sistemas termogravimétricos comercializados e as condições experimentais e de análise que podem influenciar, há ainda o tratamento de dados por diferentes técnicas, tipos de metodologia e dos cálculos empregados. Os métodos que determinam os parâmetros cinéticos seguem considerações e aproximações distintas. Entretanto, em estudos comparativos, os resultados podem ser de grande valia. Nota-se que os resultados aqui apresentados, se não concordam inteiramente com relatados pela literatura, indicam uma forte tendência na confiabilidade dos dados, pois não houve uma discrepância entre a ordem de grandeza dos dados aqui apresentados e os dados da literatura acima citados.

Na termomogravimetria, a razão de aquecimento pode deslocar os eventos para temperaturas maiores ou menores, bem como, influenciar o número de etapas de decomposição térmica e causar variações nos valores de perda de massa, acarretando uma grande variabilidade

dos parâmetros cinéticos determinados. Dessa forma, no estudo dos parâmetros cinéticos de um determinado material, é aconselhável que sejam investigadas diferentes taxas de aquecimento.

Mas qual será a taxa de aquecimento correta? A reação de pirólise é extremamente complexa, uma taxa de aquecimento extremamente elevada pode não permitir a detecção de compostos intermediários. Inversamente, uma taxa de aquecimento baixa é fortemente influenciada pelos fenômenos de transferência, não refletindo a verdadeira cinética. Essas curvas são usadas para obter informações cinéticas, uma escolha inadequada da taxa de aquecimento pode influenciar significativamente os resultados cinéticos. Portanto, neste trabalho, a escolha da taxa de aquecimento que reflita o melhor comportamento cinético do poliéster insaturado foi realizada através da simulação dos dados da Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Comparação entre as áreas das curvas de DTG.

Taxa de aquecimento (ºC/min)	**Área da curva de DTG experimental**	**Área da curva de DTG modelo**	**Erro (%)**
5	4,62	2,73	41,06
10	10,75	9,98	7,10
15	14,07	10,30	26,80
20	21,40	18,60	13,09

As Figuras 5.10 a 5.13 mostram os resultados comparativos entre os dados experimentais e dados simulados da curva de perda massa normalizada em função do tempo para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 ºC/min. As curvas foram obtidas por resolução numérica da Equação 5.1 pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. As curvas do modelo possuem o mesmo comportamento que as curvas experimentais. Observa-se na Figura 5.10 que curva de perda de massa do modelo apresentou um comportamento mais lento do que a curva experimental. Essa diferença é devida, principalmente, aos efeitos de transferência que controlam todo o processo para pequenas taxas de aquecimento. O modelo não respondeu com razoável acuidade aos fenômenos de transferência. Pois, uma simplificação do modelo é que a temperatura do forno da balança termogravimétrica é uniforme, não existindo gradientes.

Por outro lado, quando ocorreu o aumento na taxa de aquecimento o modelo respondeu satisfatoriamente. Nota-se na Figura 5.11 uma boa concordância entre os dados experimentais e a curva do modelo. Para taxas de aquecimento maiores, Figuras 5.12 e 5.13, as curvas do modelo apresentaram comportamento mais rápido do que as curvas dos dados experimentais. Isto é devido, notadamente, a um aumento da taxa de transferência de calor.

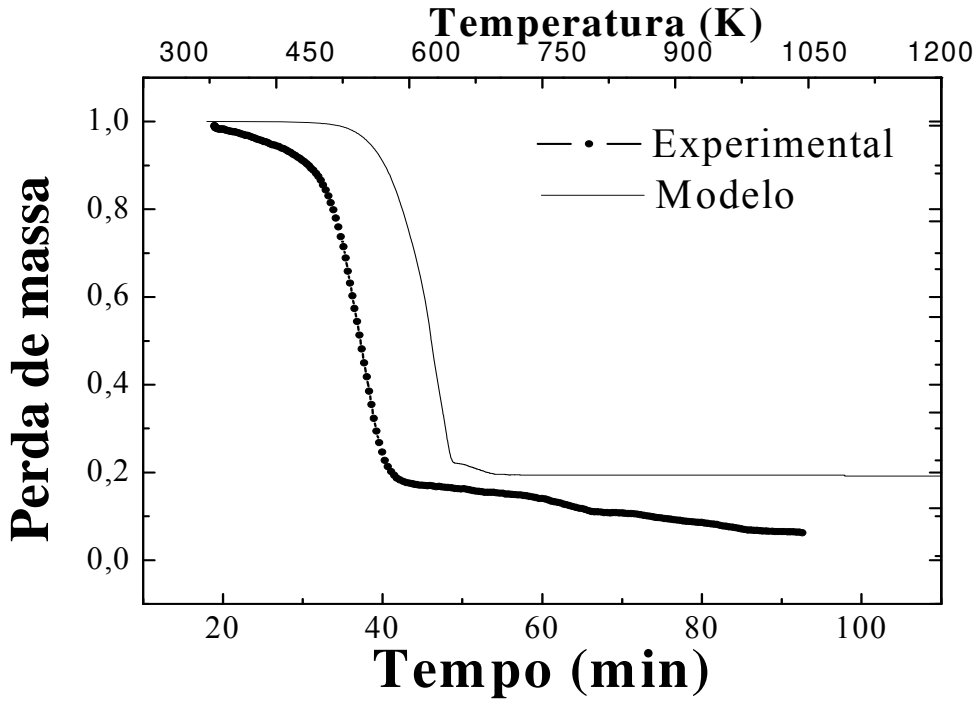

Figura 5.10 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 5 ºC/min.

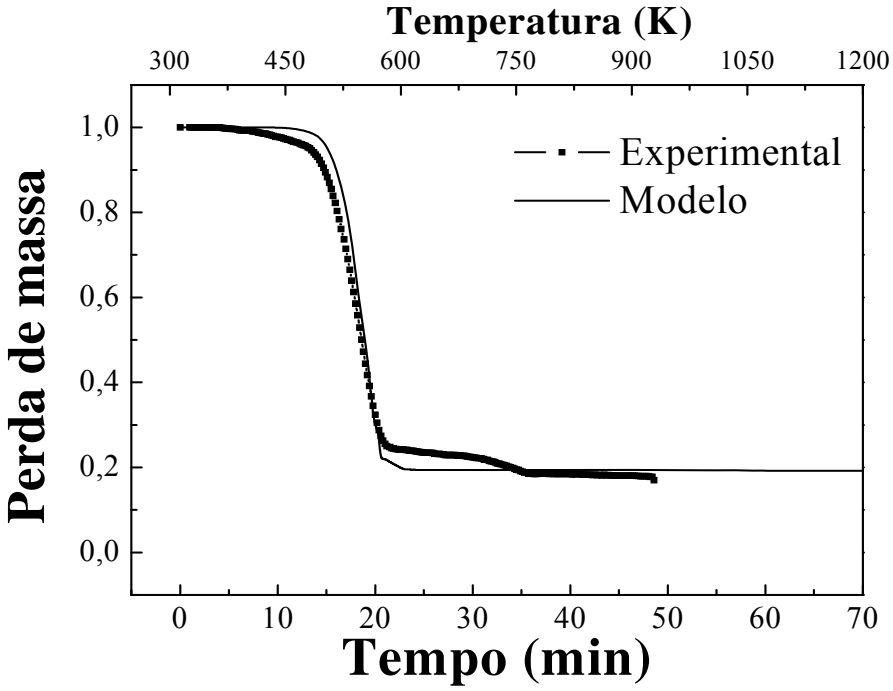

Figura 5.11 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

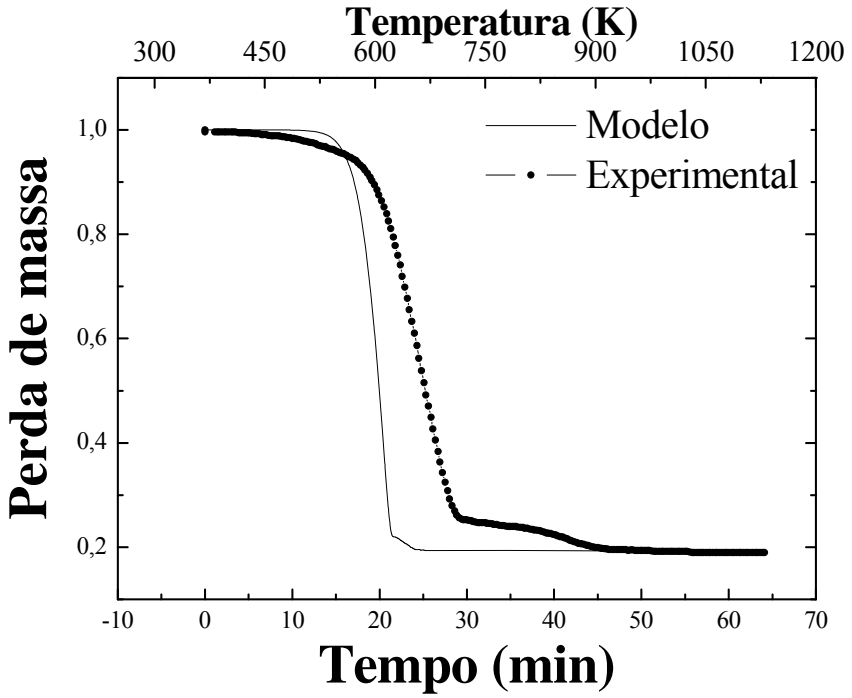

Figura 5.12 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 15ºC/min.

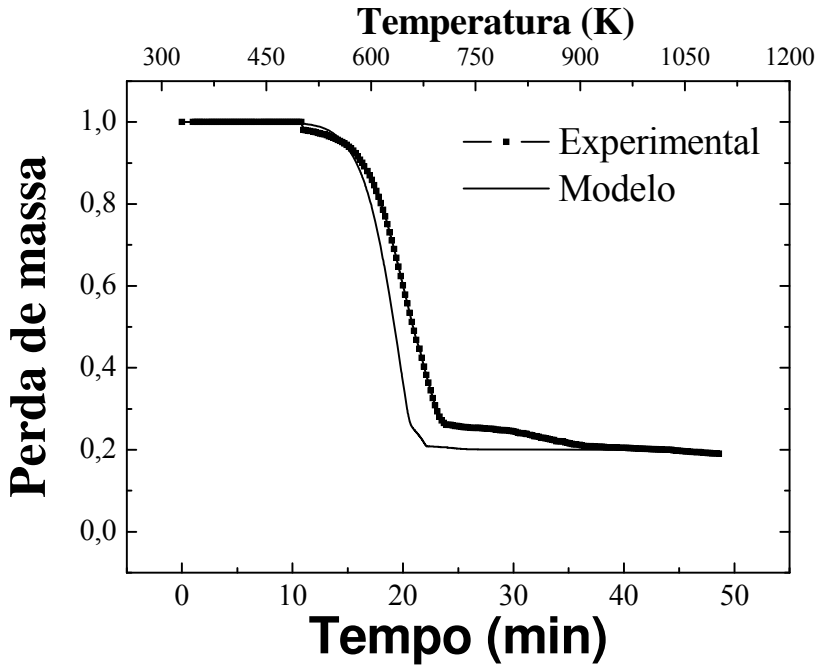

Figura 5.13 – Curva normalizada da perda de massa para taxa de aquecimento de 20ºC/min.

As Figuras 5.14 a 5.17 mostram a comparação entre os dados experimentais e dados simulados para curvas das derivadas da taxa de reação com tempo ($d\alpha/dt$) nas taxas de aquecimento de 5, 10 15 e 20 ºC/min. A Tabela 5.7 apresenta a comparação feita entre dados do modelo e dados experimentais para as curvas de DTG com seus respectivos erros.

Nota-se que o melhor ajuste entre os pontos experimentais e os dados calculados pelo modelo de primeira ordem foi para taxa de aquecimento de 10 ºC/min, o que confirma a boa concordância obtida na Figura 5.11. Analisando a Tabela 5.7 a afirmação feita acima se confirma, pois o menor erro foi encontrado para taxa de 10 ºC/min (7,1 %). A comparação feita entre a área da curva de DTG para taxa de 5 ºC/min foi a que apresentou o resultado menos satisfatório (41 %). O efeito de transferência de calor associado a essa taxa de aquecimento apresentou-se como o mais significativo.

Mesmo com simplificações e aproximações, o modelo mostrou-se útil para auxiliar na tomada de decisão na escolha da melhor taxa de aquecimento que represente bem o modelo cinético escolhido. A simulação foi rápida e, sendo assim, possibilitou ganho de tempo na análise dos experimentos de laboratório.

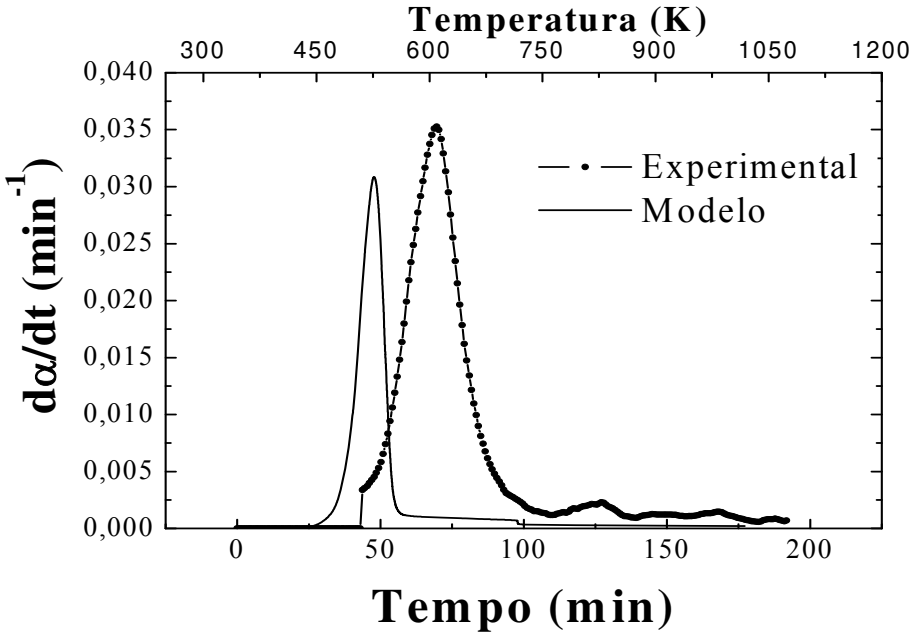

Figura 5.14 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 5ºC/min.

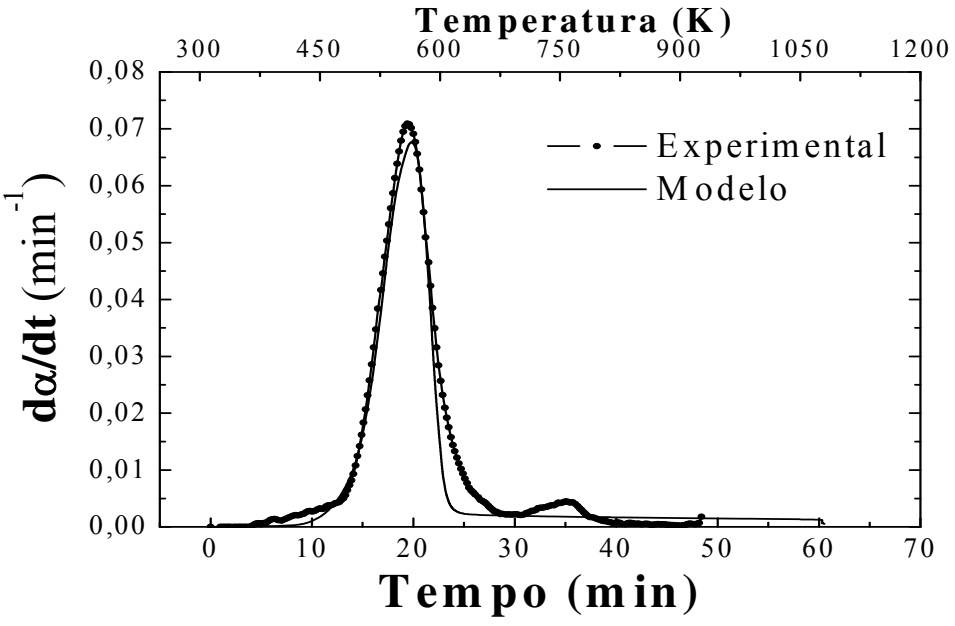

Figura 5.15 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 10ºC/min.

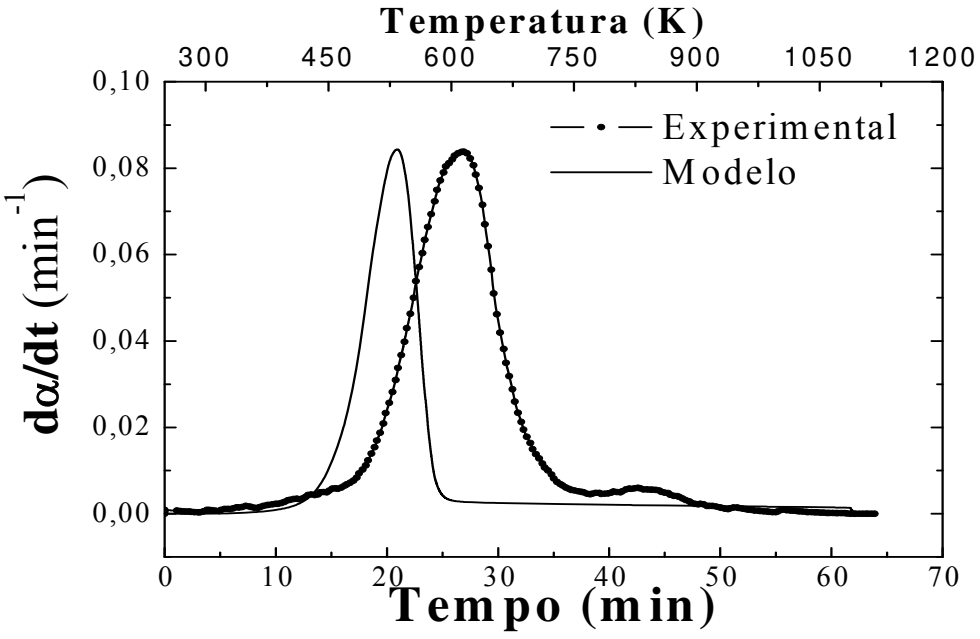

Figura 5.16 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 15ºC/min.

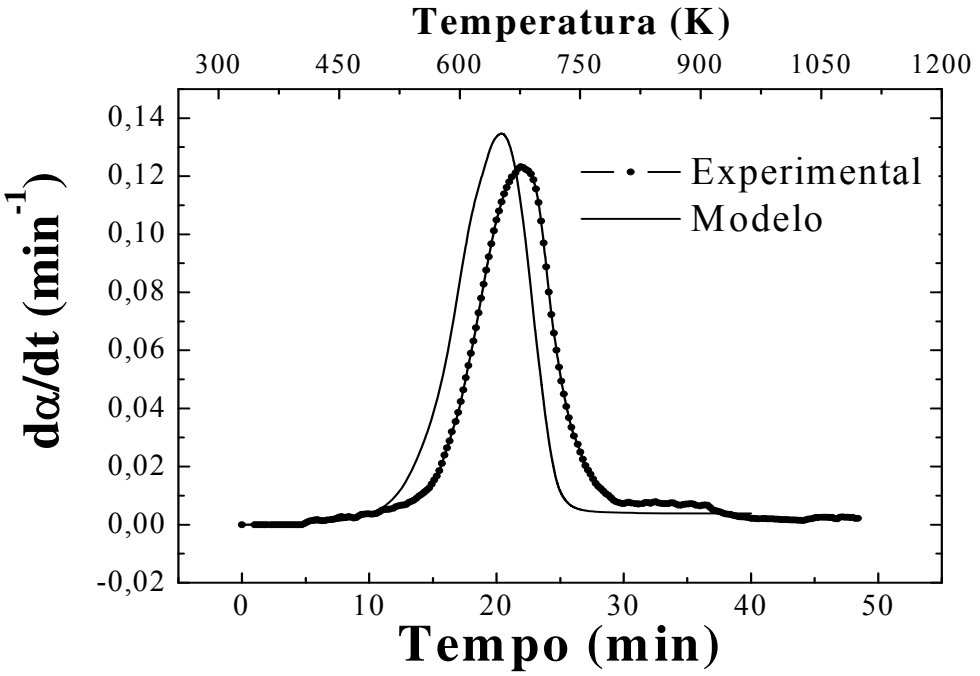

Figura 5.17 – Curvas das derivadas termogravimétricas do poliéster insaturado com fibra de vidro para taxas de 20ºC/min

5.4 – Resultado da Influência do Diâmetro da Partícula nos Parâmetros Cinéticos da Pirólise do Poliéster Insaturado em Balança Termogravimetrica

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que os fatores, taxa de aquecimento e diâmetro da partícula, não apresentaram iteração. Portanto, o estudo individual dessas duas variáveis é possível. Os ensaios com diferentes diâmetros de partículas foram realizados com taxa de aquecimento de 20 ºC/min. Escolheram-se partículas de 5,66; 3,9; 0,79 e 0,43 mm de diâmetro em atmosfera inerte de nitrogênio para realização dos testes. O fluxo de nitrogênio utilizado foi de 50 ml/min e a massa das amostras de 5 g. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo método integral de Coats e Redfern (1964) para um modelo cinético de primeira ordem, como previamente discutido neste trabalho. A reprodutibilidade da análise foi testada realizando-se replicas para cada ensaio nas mesmas condições.

A Figura 5.18 apresenta os resultados da variação temporal da perda de massa normalizada para o poliéster insaturado com fibra de vidro em atmosfera inerte de nitrogênio para quatro diâmetros. Nessa Figura a reação de pirólise em balança termogravimétrica foi dividida em quatro etapas. Observa-se, em todos os casos, que a primeira etapa da reação de pirólise foi similar para todos os diâmetros de partícula de poliéster. Na segunda etapa não houve diferença no tempo de decaimento da curva de perda de massa. Todos os diâmetros apresentaram um comportamento semelhante, com tempo de queda de aproximadamente 15 minutos, porém com patamares diferentes. Os menores diâmetros atingiram as maiores perdas de massa. Na terceira etapa as partículas de diâmetros menores apresentaram um menor decaimento de perda de massa do que as partículas de maiores diâmetros. Como conseqüência imediata, pode-se afirmar que reação ocorreu em uma única etapa para os diâmetros menores; enquanto que para partículas de maiores diâmetros, a reação ocorreu em dois estágios, exibindo uma perda de massa no segundo estagio relevante. Com diâmetros menores, altas perdas de massa foram alcançadas mais rapidamente, ocorrendo à formação de material inerte, que praticamente não se descompôs. Por outro lado, para partículas maiores o processo de decomposição térmica se manteve ativo, o material carbonáceo formado não foi pirolisado completamente precisando de uma outra etapa para a sua decomposição.

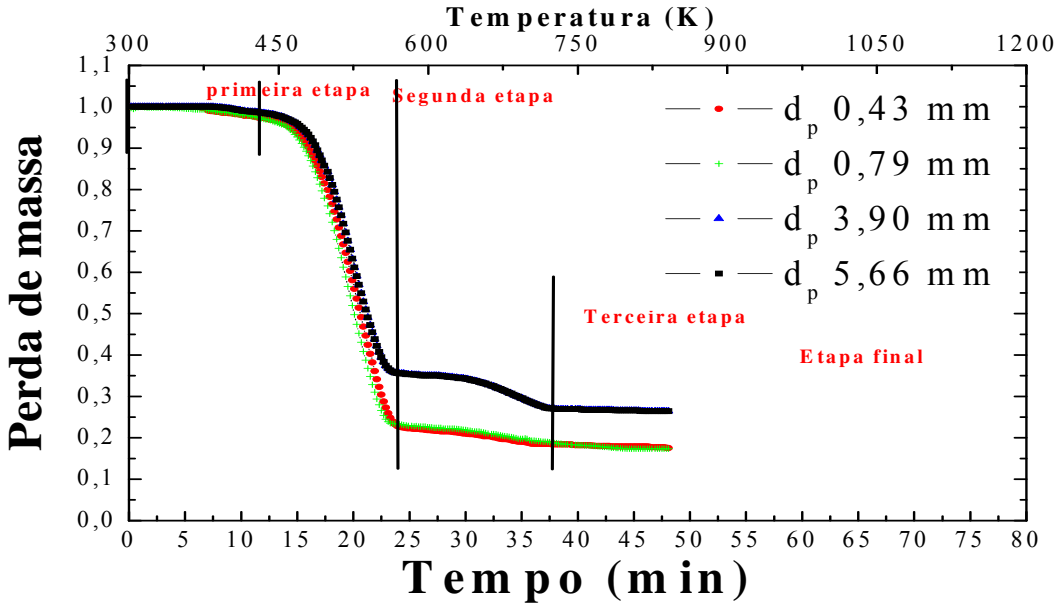

Figura 5.18 – Curva da variação temporal da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43; 0,79; 3,9 e 5,66 mm.

As diferenças entre os diâmetros das partículas só foram significativas para os extremos. As curvas de perda de massa *versus* tempo demonstram que não existiram diferenças entre os diâmetros 0,79 e 0,43 e, 5,66 e 3,99. Talvez, esses diâmetros apresentassem eventos térmicos de perda de massa exatamente na mesma faixa de temperatura, o que não permitiu distinguí-los. A Figura 5.19 mostra o resultado comparativo para os diâmetros de 5,66 mm e 0,430 mm. Analisando a Figura 5.19 nota-se de imediato que a diferença entre os dois diâmetros foi significativa. A diminuição do diâmetro resulta numa maior perda de massa.

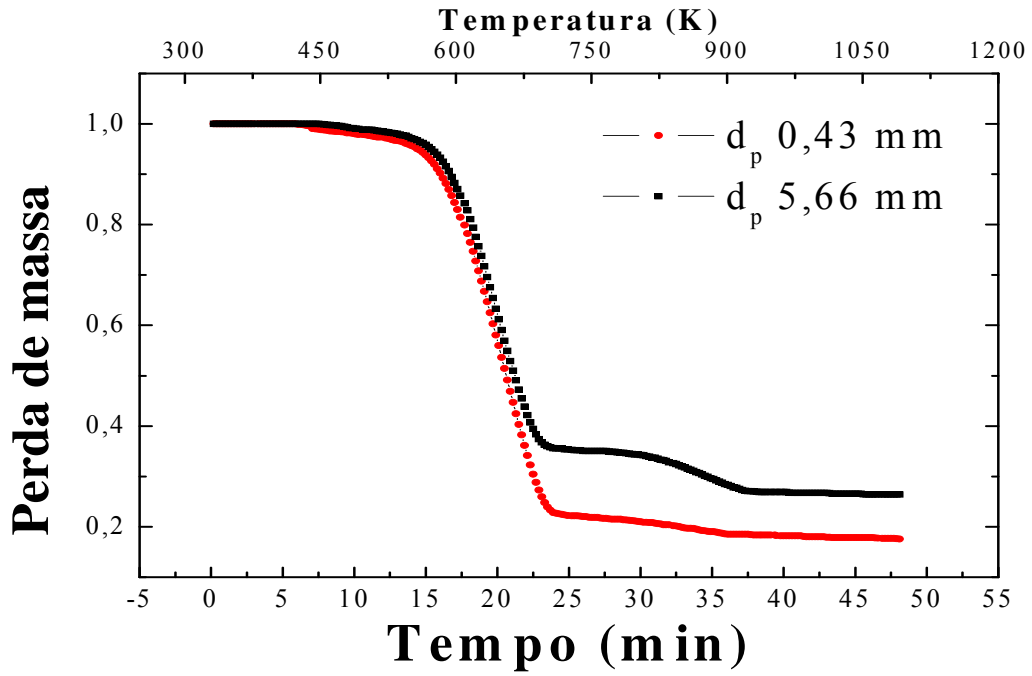

Figura 5.19 – Curva da variação temporal da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43 e 5,66 mm.

A Figura 5.20 apresenta a curva de perda de massa em função da variação de temperatura. Observa-se nessa Figura que a perda de massa na segunda etapa da curva foi mais acentuada. Iniciava-se aproximadamente em 450 K e terminaram em cerca de 650 K para todos os diâmetros. Nota-se que a perda de massa para os diâmetros grandes foi da ordem de 65 %. Este valor não corresponde aos 79,51 % obtidos para os voláteis na análise imediata, ou seja, nem todos os voláteis foram liberados na degradação. Para os diâmetros menores a porcentagem de perda de massa foi da ordem de 82 %, igualando-se ao valor da análise imediata. Na terceira etapa de perda de massa inicia-se em cerca de 650 K para os diâmetros maiores e terminavam em 1000 K. Nesta etapa liberava-se o restante dos voláteis e ocorria a formação de carbono fixo.

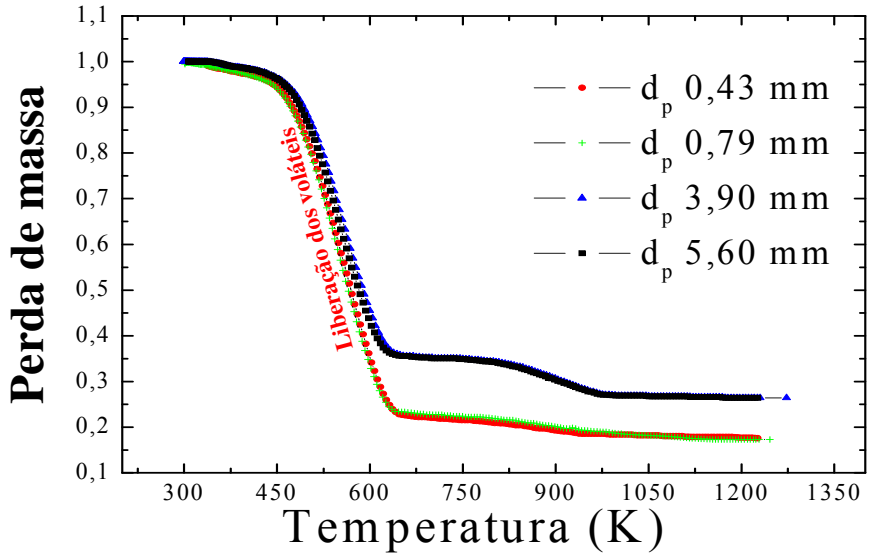

Figura 5.20 – Curva da variação da perda de massa normalizada do poliéster insaturado em função da temperatura em balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43 e 5,66 mm.

Para melhor analisar as figuras de perda de massa é necessário verificar o comportamento da curva de conversão. A Figura 5.21 mostra a variação temporal do grau de conversão da reação de pirólise em balança termogravimétrica para taxa de aquecimento de 20ºC/min. Nota-se que a reação se processa de forma mais lenta para as partículas de maior diâmetro, no caso, a partícula de 5,66 mm. Observa-se que a partícula de menor diâmetro atingiu sua conversão máxima total próximo aos 30 minutos de reação. Enquanto que a partícula de maior diâmetro atingiu sua conversão máxima perto de 40 minutos. Esse maior período de tempo de reação indicou que processos difusivos atuariam como fator limitante da reação. A conversão final de decresce à medida que diâmetro do poliéster insaturado com fibra aumentou.

Observou-se claramente que maior conversão atingida foi para a partícula de poliéster insaturado de diâmetro 0,430 mm. Portanto, conseqüência da maior área superficial exposta à reação. Observa-se pela Figura 5.21 que a medida que o diâmetro da partícula de poliéster insaturado diminui, os efeitos cinéticos químicos tornam-se passo controlador da reação, conseqüentemente, a conversão tende a aumentar, pois os efeitos difusivos diminuem em decorrência de uma maior área superficial. Tamanhos de partícula de poliéster insaturado

menores dão uma área especifica maior. Portanto, a utilização de partículas pequenas é mais efetiva do que as maiores. Porém, em leitos fluidizados quanto menor o tamanho da partícula maior será o processo de elutriação devido a sua baixa velocidade terminal. As partículas pequenas geralmente são fluidizadas com grande tendência a aglomeração.

A conversão mostrou-se dependente do diâmetro da partícula de poliéster insaturado para as granulometrias consideradas neste trabalho. A partícula de poliéster insaturado de 0,43 mm de diâmetro alcançou uma conversão máxima de 82% e, a partícula de 5,66 mm alcançou uma conversão de 63 %. Observou-se que as partículas de 0,43 mm e 0,79 apresentaram quase a mesma conversão. Talvez, a explicação esteja na proximidade de tamanhos dos dois diâmetros de partícula.

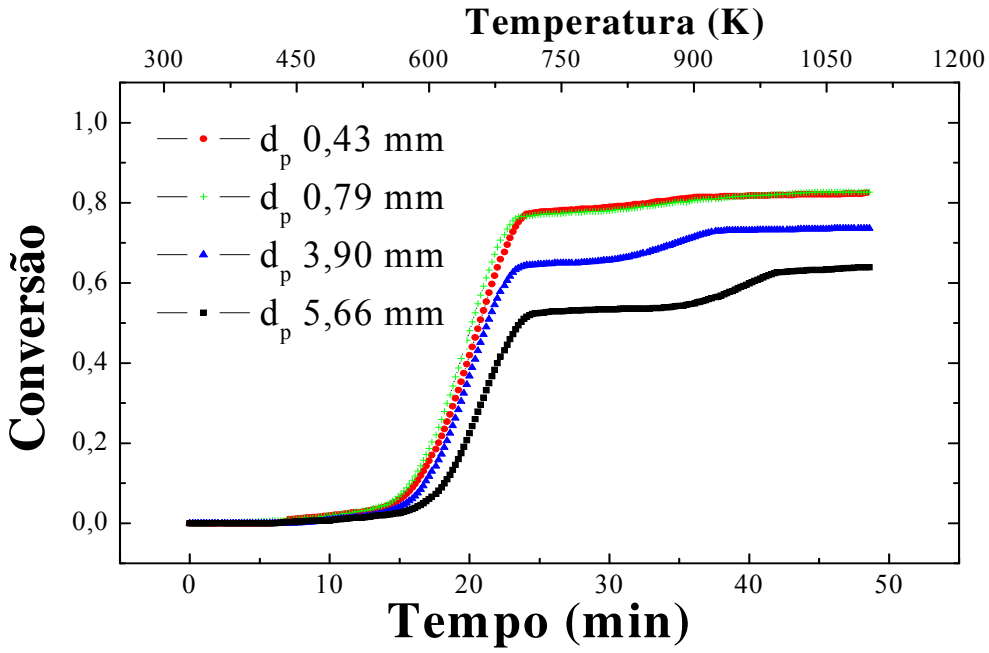

Figura 5.21 – Curva da variação temporal da conversão da perda de massa do poliéster insaturado balança termogravimétrica para os diâmetros 0,43; 0,79; 3,9 e 5,66 mm.

As reações representadas pela Figura 5.20 da perda de massa estão numa mesma faixa de temperatura e não são facilmente visualizáveis. Já a curva DTG (Figura 5.22) apresenta as informações de uma forma mais nítida, por isso utilizou-se a derivada de composição térmica

DTG para poder responder a questão de como o diâmetro da partícula influencia os parâmetros cinéticos.

A Figura 5.22 mostra a evolução da taxa de conversão ($d\alpha/dt$) ao longo do tempo para os quatro diâmetros estudados para taxa de aquecimento de 20 ºC/min. Nota-se que a taxa de conversão mostrou-se rápida nos tempos iniciais de reação para os três diâmetros, 0,43, 0,79 e 3,99 mm. Para a partícula de 5,66 mm de diâmetro, a taxa de conversão foi mais lenta. Isto ocorreu possivelmente devido a forma irregular da partícula de 5,66 mm, o que não possibilitou um aquecimento uniforme da mesma.

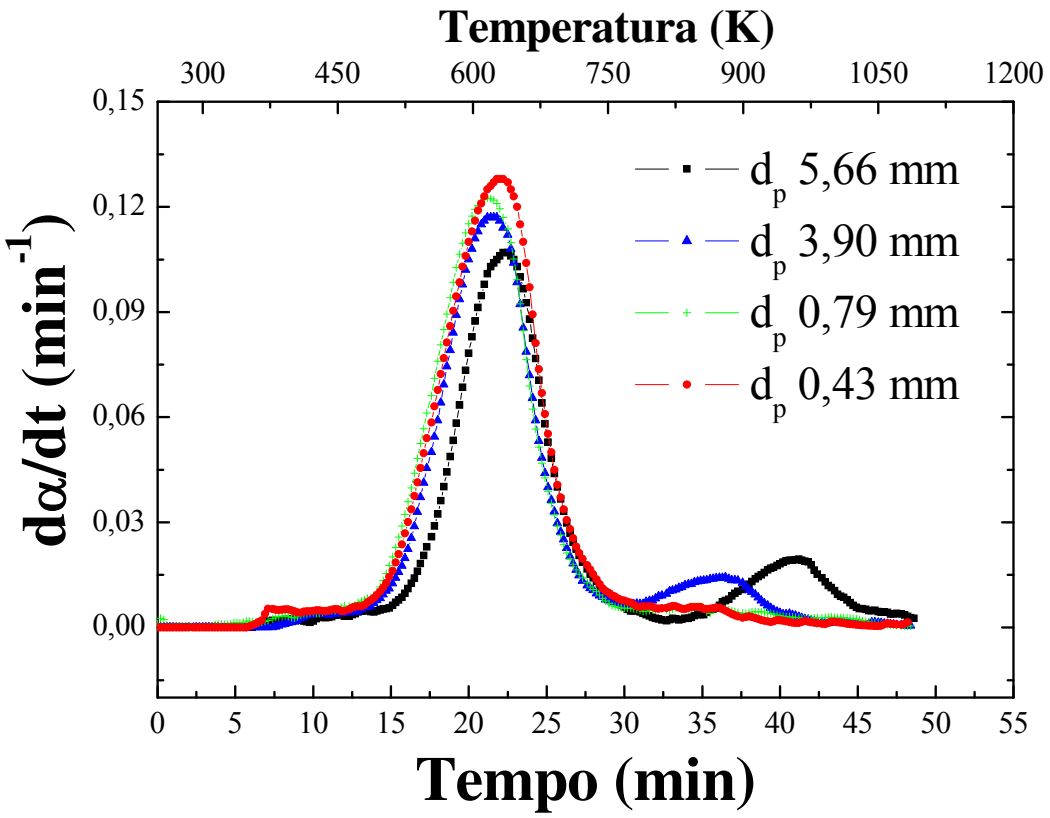

Figura 5.22 – Curvas das taxas de conversão do poliéster insaturado com fibra de vidro para os diâmetros 5,66, 3,90, 0,79 e 0,43 mm obtidas em atmosfera de nitrogênio (50ml/min).

Observou-se que a taxa de conversão máxima atingiu, para cada diâmetro partícula de poliéster insaturado, um valor máximo e, em seguida, caiu ao longo do tempo, devido

possivelmente ao término da reação. Porém, para as partículas de 3,9 e 5,66 mm, a reação não se encerrou, indicando que para partículas maiores o processo de pirólise ocorreu em duas etapas. Este comportamento possivelmente encontra explicação no fato de que as partículas, dos quatro diâmetros, estiveram submetidas à mesma taxa de aquecimento e, portanto a taxa de transferência de calor foi similar. A reação se processou primeiramente na superfície da partícula. A zona de reação moveu-se para o interior da partícula deixando atrás o material inerte e o convertido. Assim, pode se supor que o modelo do núcleo não reagido é adequado para descrever a reação de pirólise do poliéster insaturado para os diâmetros de 3,90 e 5,66 mm.

A Figura 5.23 compara as curvas da taxa de conversão do poliéster insaturado para as partículas de 0,430 mm e 5,66 mm. O comportamento das curvas mostrou-se muito diferente. Analisando atentamente a Figura 5.23 observa-se que para partícula de 0,43 mm de diâmetro, a área sob a curva é muito maior do que para a partícula de 5,66 mm. De maneira geral, partículas de possuem uma baixa relação área superficial/massa, decompõe-se mais lentamente do que uma amostra de mesma massa de partículas pequenas.

Nota-se que a curva para a partícula de diâmetro 5,66 mm tem dois processos distintos de perda de massa, o que não se percebe na curva da partícula 0,43 mm de diâmetro. Cada etapa de perda de massa apresentou uma temperatura do pico máxima diferente para as duas partículas. A temperatura do primeiro pico foi de 650 K, já o segundo pico referente a partícula de 5,66 mm, atingiu a 1100 K. Este fato indicou um possível processo de carbonização, pois a difusão dos voláteis não foi rápida, permitindo que houvesse tempo suficiente para o material não convertido sofrer o processo de carbonização. Mesmo a segunda etapa de reação ocorrendo em temperaturas elevadas, à reação se mostrou extremamente lenta, indicando uma alteração no mecanismo de decomposição. Portanto, o efeito de transferência de calor associado à taxa de aquecimento foi influenciado, neste caso especifico, pelos efeitos de transporte de mássico e cinético intrinsecamente ligado à diminuição do diâmetro. Van Dooren e Muller (1983) afirmaram que partículas grandes sofrem o processo de resfriamento e, em alguns casos ocorre o processo de carbonização destas partículas.

A influência do diâmetro da partícula na energia de ativação está sumarizada na Tabela 5.8. Nota-se que o aumento no diâmetro da partícula provocou um aumento na energia de ativação. Para Van Dooren e Muller (1983) partículas menores necessitam de menor energia para alcançar

o estado ativado, em outras palavras, decresce a energia de ativação. E para partículas maiores existe o efeito do auto resfriamento. Isso significa que para sobrepor este efeito à velocidade de aquecimento deve ser mais alta. Portanto, as partículas maiores submetidas a mesma taxa de aquecimento apresentaram uma energia de ativação elevada quando comparada a partículas menores.

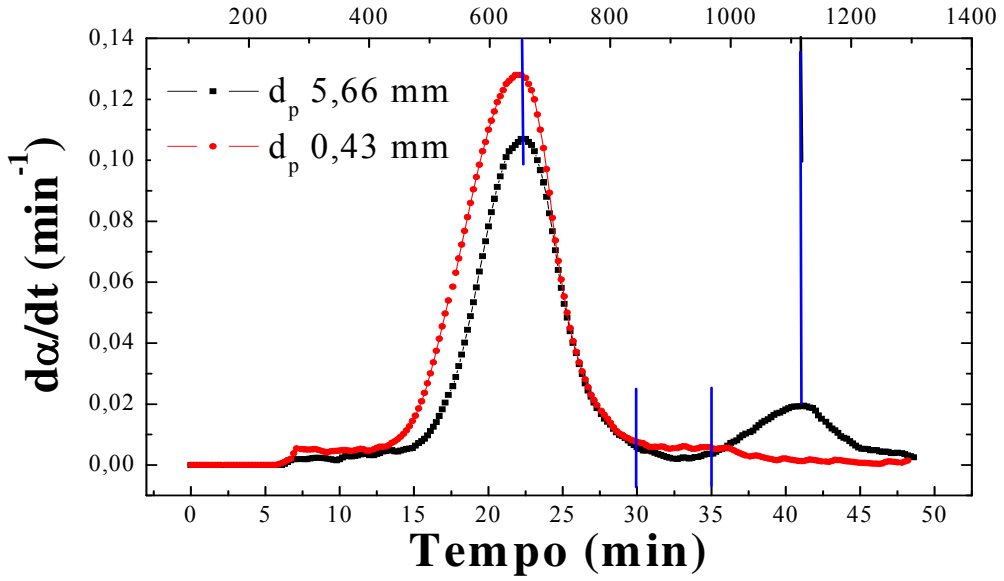

Figura 5.23 – Curvas das taxas de conversão do poliéster insaturado com fibra de vidro para os diâmetros 5,66, e 0,43 mm obtidas em atmosfera de nitrogênio (50ml/min).

Tabela 5.8 – Energia de ativação, fator de freqüência e coeficiente de correlação para os quatro diâmetros 0,43; 0,79; 3,90 e 5,66 mm.

Diâmetro das partículas (mm)	**Energia de ativação aparente (kJ/kmol)**	**Fator de Freqüência (min^{-1})**	**Coeficiente de correlação (R^2)**
0,43	79,07	$1,54 \times 10^6$	0,997
0,79	88,09	$2,68 \times 10^6$	0,998
3,90	117,77	$1,98 \times 10^{10}$	0,988
5,66	131,24	$1,69 \times 10^{11}$	0,999

A Figura 5.24 apresenta o gráfico de *log[-log(1-α)]/T²* *versus 1/T* para os diferentes diâmetros de partícula. A Figura mostra a influência que o diâmetro das partículas tem na energia de ativação. A partir da lei de Arrhenius, gráfico de *log(K) versus 1/T* fornece uma linha reta. As partes lineares das curvas para partículas pequenas apresentam uma inclinação menor que os mesmos trechos das curvas para partículas grandes. Isto corresponde a uma reta mais inclinada no gráfico de *ln k versus 1/T*, um coeficiente de temperatura mais alto para reação e um fator de pré-exponencial mais alto, como pode ser observado nos valores apresentados na Tabela 5.8. Nesta mesma Tabela, verificar-se que para o diâmetro maior (5,66 mm), a energia de ativação é aproximadamente quase ao dobro da energia de ativação referente a menor diâmetro de partícula (0,43 mm). Os coeficientes de correlação tiveram um alto valor indicando que os dados experimentais foram satisfatórios.

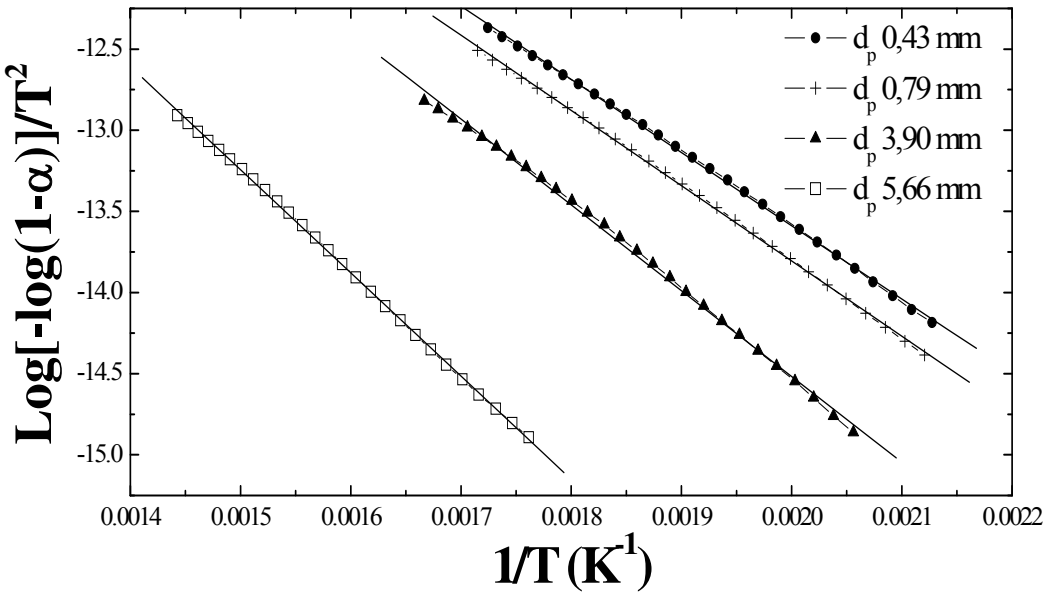

Figura 5.24 – Gráfico para determinação dos parâmetros cinéticos pelo método integral para os diâmetros de 0,43, 0,79, 3,90 e 5,66 mm.

5.5 – Resultado da Pirólise do Poliéster Insaturado em Leito Fluidizado

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais de um planejamento 2^3 com ponto central para os perfis de temperatura, fração de gás, fração liquida, fração de sólidos durante a operação do leito fluidizado. O conjunto de ensaios, assim como as condições experimentais testadas encontram-se na Tabela 5.9. O gás de fluidização foi produto da combustão do GLP e o material inerte foi a areia de 170 μm de diâmetro. Os experimentos foram realizados em dois níveis com ponto central: um baixo (-1), e um alto (+1), como mostra a Tabela 5.9.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados da pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro em leito fluidizado. As respostas do planejamento foram o rendimento de gás, rendimento de liquido e rendimento de sólidos. Os experimentos foram realizados em réplicas aleatórias somente no ponto central para estimar o erro experimental, e a partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos.

Tabela 5.9 – Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^3 com ponto Central.

Nível	**Temperatura (ºC)**	**Altura do leito fixo (m)**	**Velocidade fluidização (m/s)**
-1	400	0,09	0,30
0	500	0,135	0,40
1	600	0,18	0,50

A Figura 5.25 mostra o diagrama de Pareto tendo como resposta o rendimento de gás. Pode-se observar que a temperatura foi o efeito estatisticamente significante com 95 % de intervalo de confiança. O segundo efeito mais importante foi o da interação entre a velocidade e a altura do leito. Já a Figura 5.26 apresenta o diagrama de Pareto para rendimento da fração liquida. Nota-se também que a temperatura foi o fator mais significativo seguido da iteração entre temperatura e velocidade.

A temperatura apresentou-se como o efeito mais significante para as duas respostas: rendimento da fração gasosa e fração líquida. Isso indica que para o processo de pirólise, independentemente das várias etapas que o processo envolva, parece existir um consenso de que a liberação de voláteis ocorre em dois estágios principais. Um primeiro estádio caracterizado por uma reação rápida a baixa temperatura, que produz a maior parte dos voláteis e um estágio posterior com reações lentas a temperaturas mais elevadas com libertação da fração remanescente. Solomon *et al.* (1992) sugeriram mesmo que a rápida libertação inicial poderia atingir cerca de 80 a 90 % dos voláteis, enquanto que o estágio posterior é mais lento e contribuiria somente com 10 a 20 % dos voláteis.

Tabela 5.10 – Resultados de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central tendo como reposta o rendimento de gás, rendimento líquido e rendimento de sólidos.

Ensaio	**Temperatura (ºC)**	**Velocidade fluidização (m/s)**	**Altura do leito fixo (m)**	**Rendimento de gas**	**Rendimento de liquido**	**Rendimento de sólidos**
1	600	0,50	0,18	0,54	0,27	0,16
2	400	0,50	0,18	0,27	0,52	0,18
3	600	0,30	0,18	0,56	0,28	0,12
4	400	0,30	0,18	0,29	0,51	0,14
5	600	0,50	0,09	0,53	0,24	0,16
6	400	0,50	0,09	0,26	0,49	0,19
7	600	0,30	0,09	0,59	0,22	0,17
8	400	0,30	0,09	0,23	0,61	0,16
9	500	0,40	0,135	0,39	0,32	0,13
10	500	0,40	0,135	0,41	0,30	0,14

Para o rendimento da fração gasosa o efeito de interação entre a velocidade e altura (efeito 2-3) foi o mais significativo ente as interações. O que pode ser explicado pela ligação intrínseca que a velocidade (2) e altura (3) têm com o tempo de residência no leito fluidizado. Segundo Turnbull & Davidson (1984) a libertação de 70% dos voláteis pode ocorrer nos primeiros 25 a 35% do tempo total para desvolatilização da partícula. O que indica que o tempo de permanência

dos voláteis no leito influencia a produção de gases. Por outro lado, o rendimento da fração liquida foi afetado pela interação entre temperatura e velocidade.

O aumento da velocidade de fluidização provoca, por sua vez, o aumento no tamanho das bolhas, o que diminui a área total de transferência de calor e massa entre as fases densa e de bolha. O tamanho e velocidade das bolhas causam modificações no padrão de mistura de sólidos no leito e segundo Eskin e Kiliç (1995) os voláteis são liberados na fase emulsão a uma velocidade proporcional à velocidade de mistura dos sólidos. Contudo, deve-se lembrar que a velocidade de mistura dos sólidos também é função da posição do ponto de alimentação, velocidade de fluidização, altura do leito, geometria do reator. Porém para Yan *et al.* (1998) o processo de pirólise ocorre instantaneamente após entrada da partícula no leito, encontrando-se os voláteis uniformemente distribuídos na fase emulsão, seguindo o pressuposto de mistura perfeita para os sólidos. Suposição que confirma a temperatura dentro do leito é o parâmetro mais importante no processo de pirólise como pode ser observado pelas Figuras 5.25 e 5.26. Pois as partículas ao encontrarem o leito aquecido, reagem instantaneamente, não permitindo que o efeito hidrodinâmico do leito fluidizado exerça influência no processo reacional de pirólise do poliéster.

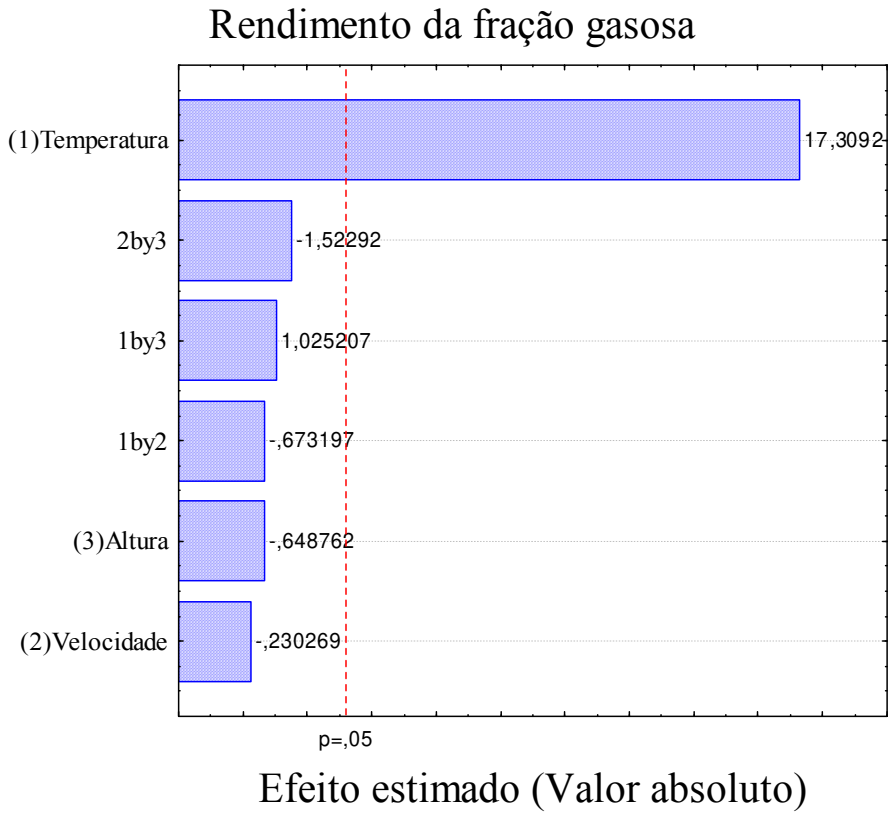

Figura 5.25 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração gasosa.

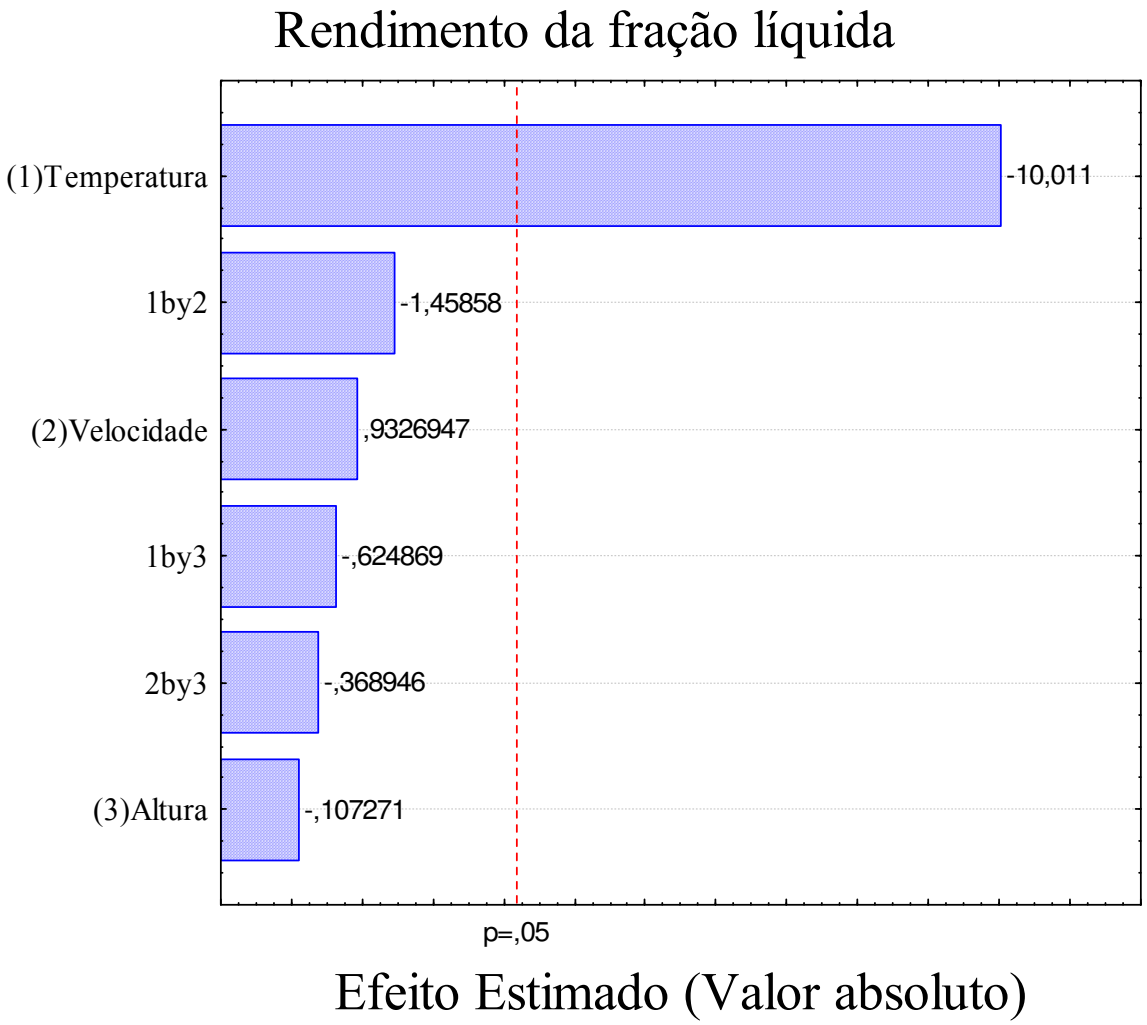

Figura 5.26 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração diluída.

Nos ensaios experimentais realizados neste trabalho, a alimentação do poliéster insaturado foi efetuada na base do leito, logo acima da placa distribuidora. A Figura 5.27 apresenta poliéster insaturado aderido à rosca de alimentação. Neste ensaio pretendia-se observar se durante a alimentação do leito ocorria pirólise na rosca transportadora. Esse teste permitiu após desacoplamento do sistema de alimentação, observar que o processo iniciava-se na rosca

transportadora do equipamento. Após esse teste, optou-se por utilizar a rosca transportadora não completamente preenchida com material.

Figura 5.27 – Foto da rosca transportadora após o aquecimento do leito.

A Figura 5.28 mostra o gráfico de Pareto para o rendimento da fração sólida do poliéster insaturado. Nota-se pelo diagrama de Pareto que o efeito de iteração entre temperatura e velocidade foi o mais significativo, porém nenhum efeito foi estatisticamente relevante. Um dos objetivos de um planejamento fatorial é verificar a possibilidade de eliminar os fatores que não sejam significativos para a análise. No caso do rendimento da fração sólida, possivelmente, a densidade do material formado (fibra de vidro) prejudicou a analise.

A Figura 5.29 mostra o gráfico das médias dos tratamentos para o rendimento da fração de sólidos. Pode-se observar que as linhas nos diferentes níveis de velocidade se cruzam, ou seja, o efeito de interação entre temperatura e velocidade é significante. Isso mostra que o rendimento da fração de sólidos foi afetado pelas características hidrodinâmicas do leito fluidizado. Observa-se na Figura 5.29 que o aumento da temperatura para a menor velocidade (0,3 m/s) provocou uma queda no rendimento na fração de sólidos. Enquanto que para maior velocidade (0,5 m/s) observa-se um pequeno aumento no rendimento. Num leito fluidizado a alta temperatura, o

arraste a partir do leito pode ser reduzido devido à baixa densidade dos gases. Algumas correlações existentes na literatura para calcular o arraste chamam a atenção pelo fato da maior parte das correlações ser de derivadas a partir de dados obtidos à temperatura ambiente. Essas correlações quando aplicadas a sistemas de pirólise, sobreestimam os valores experimentais. Isto explica porque um aumento da temperatura para menor velocidade acarretou uma redução na fração produzida de sólidos. As partículas permaneceram tempo suficiente para sua degradação térmica. Já para a velocidade maior observou-se um aumento no rendimento da fração de sólidos, porque maiores velocidades provocaram maior taxa de elutriação, porém o aumento de produção da fração sólida não foi tão significativo.

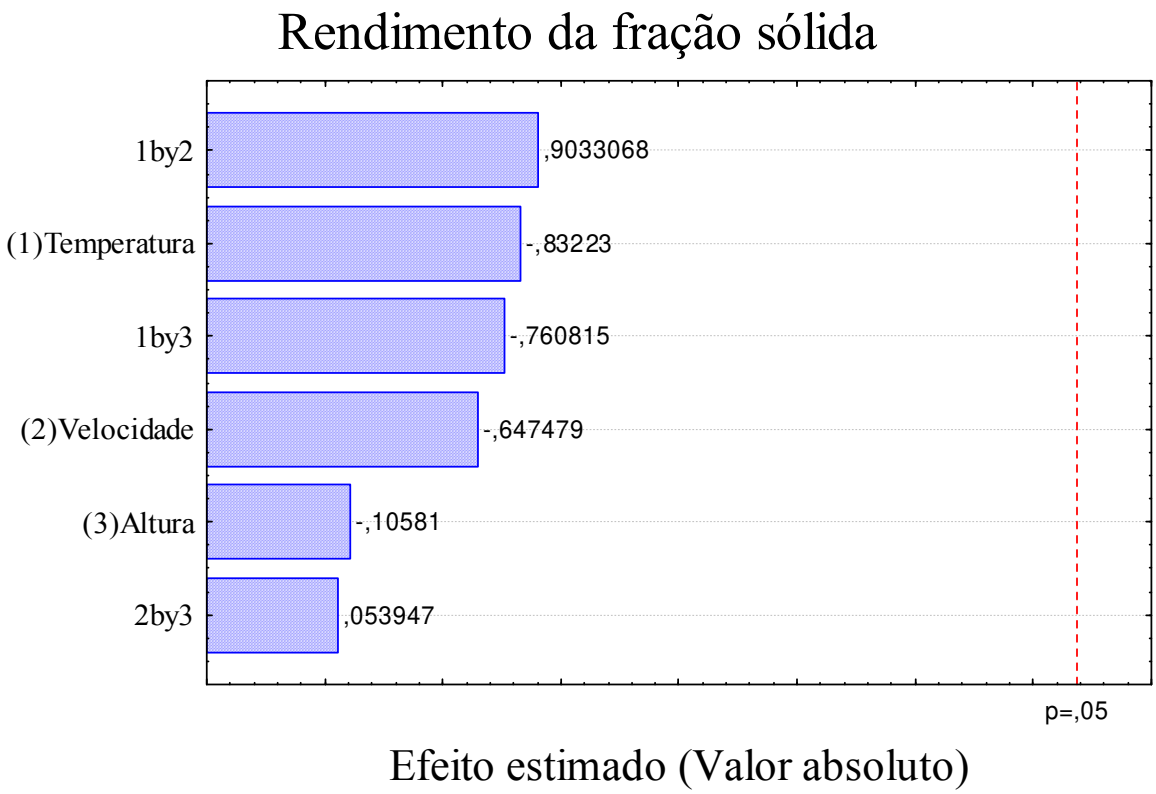

Figura 5.28 – Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado com nível de confiança de 95 % para fração sólida.

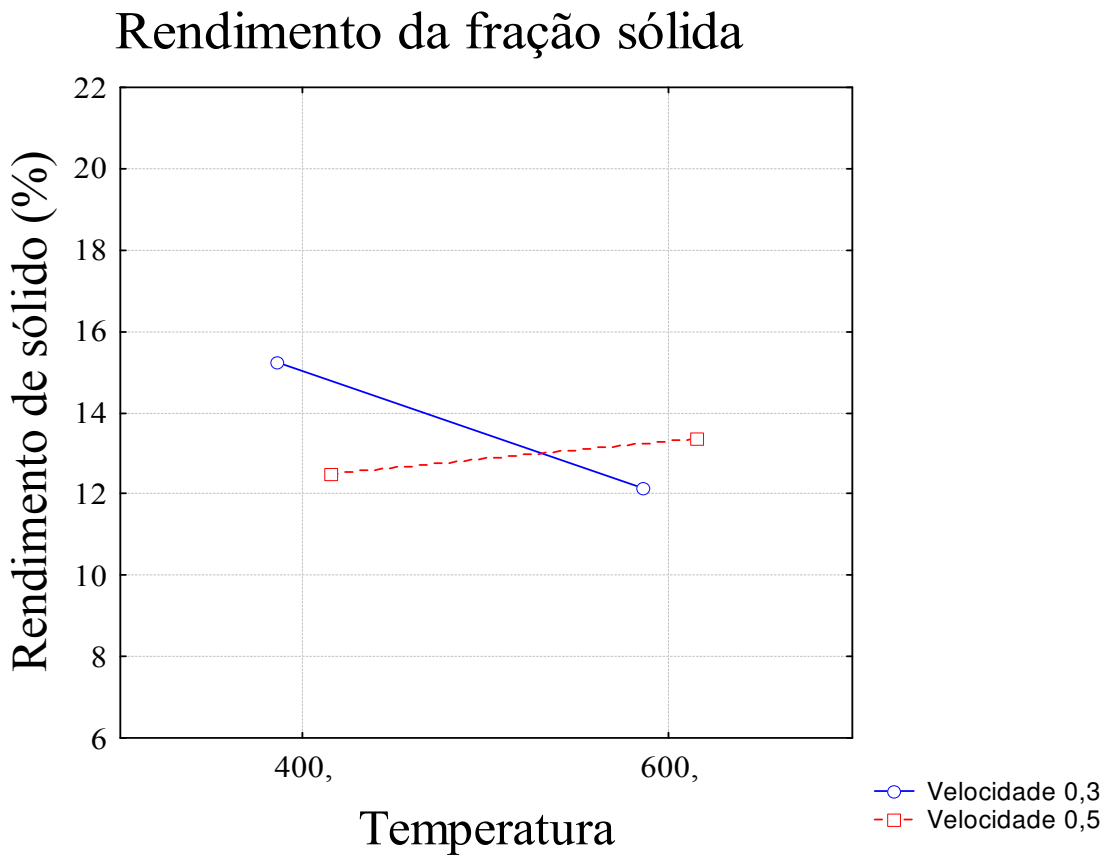

Figura 5.29 – Gráfica das médias marginais para planejamento fatorial 23 com ponto central para rendimento da fração sólida.

Na discussão anterior foram abordadas algumas questões relacionadas com os fatores que condicionam a quantidade de sólidos gerados durante a decomposição térmica de uma partícula de poliéster insaturado em leito fluidizado. No entanto, existe um outro aspecto que se reveste de especial interesse, e que está relacionado com agregação do polímero as partículas de areia como mostram as Figuras 5.30 e 5.31. Este fenômeno provoca, segundo Arena e Mastellone (2000), Arena e Mastellone (2001), desfluidização do leito. No caso deste trabalho houve obstrução do leito e do ciclone como demonstram as Figuras 5.30 e 5.31. A reação de pirólise é endotérmica e havendo limitações externas a transferência de calor, a temperatura na superfície da partícula de poliéster insaturado é inferior a temperatura da fase particulada do leito, portanto, a velocidade da reação diminui, o que permite que o polímero se agregue as partículas de areia.

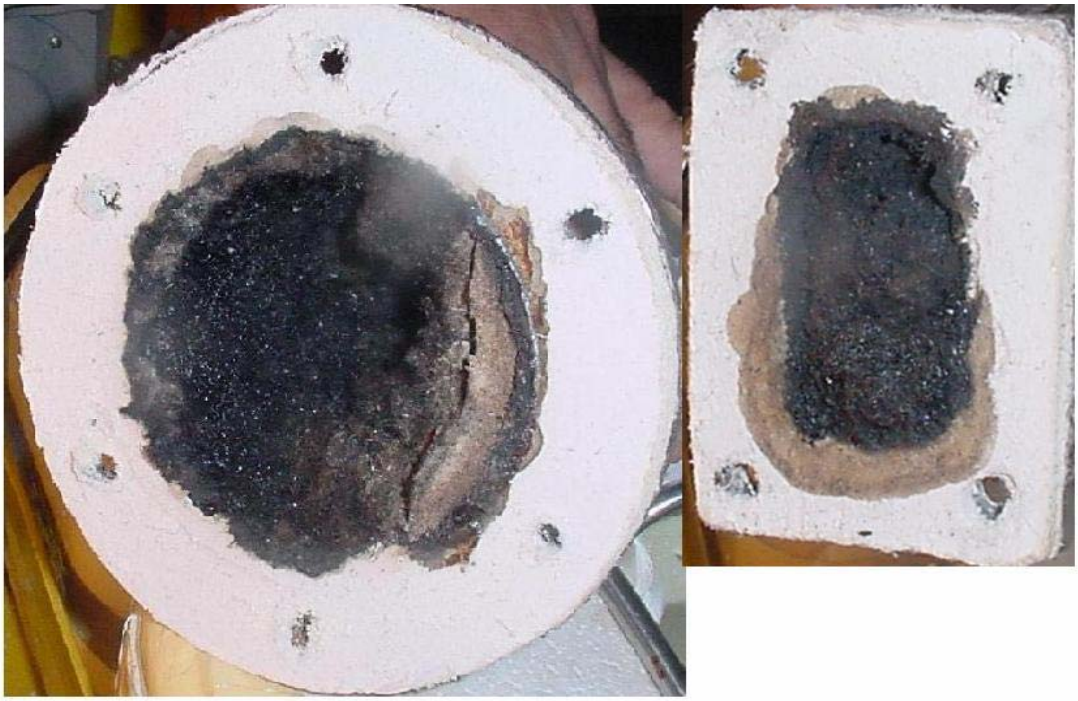

Figura 5.30 – Entrada e saída do ciclone bloqueado pelo poliéster insaturado agregado a areia.

Figura 5.31 – Resíduo de poliéster insaturado agregado a areia retirado do corpo do reator.

Os resíduos obtidos no leito foram submetidos à análise em balança termogravimétrica para avaliar se existia alguma quantidade restante de carbono e poliéster insaturado. A taxa de aquecimento foi de 20ºC/min em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 ml/min e temperatura de final para aquecimento de 1000ºC. Nota-se na Figura 5.32 que o resíduo recolhido no interior do reator apresentou uma quantidade de material decomposta termicamente, indicando a existência de uma quantidade de carbono e material volátil presente na amostra retirada do interior do reator. Observou-se na Figura 5.32 que houve uma perda de massa neste material similar as curvas de termogravimetria apresentada para as amostra de poliéster insaturado.

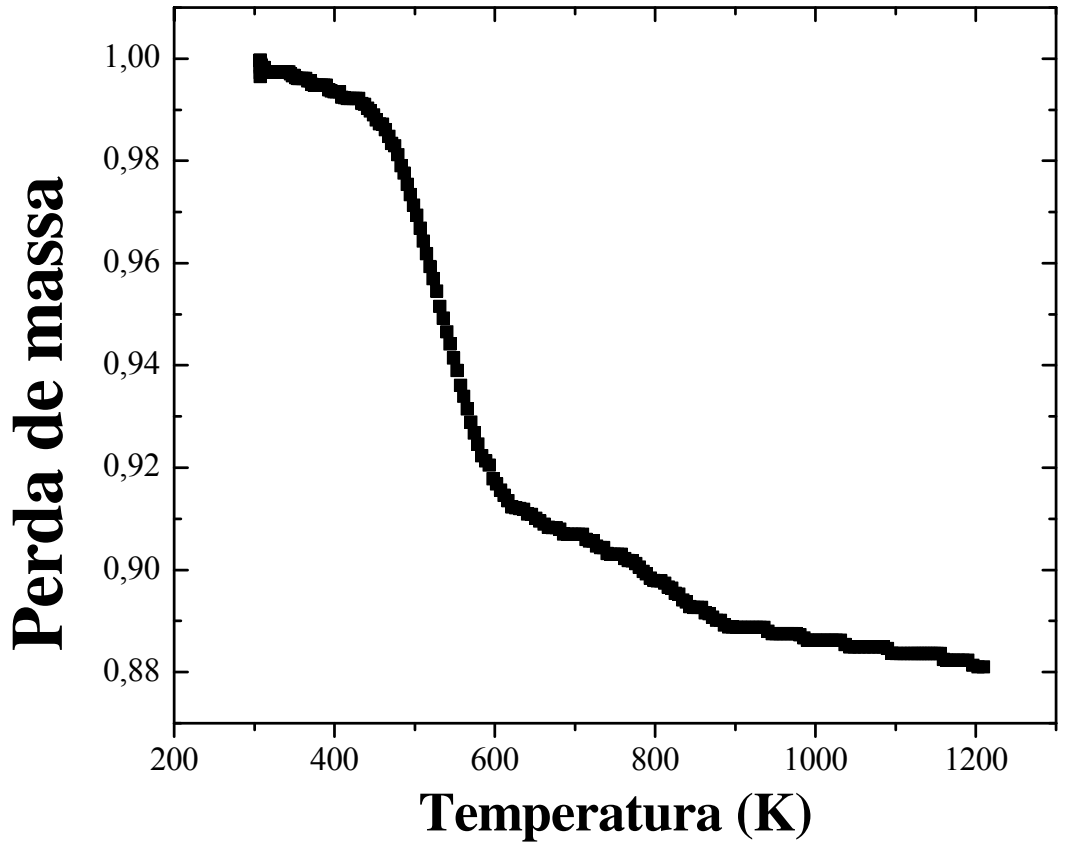

Figura 5.32 – Curva de perda de massa do resíduo sólido retirado do interior do reator.

Uma das variáveis mais importantes e que afeta o processo de poliéster insaturado é a temperatura de operação do reator. A evolução da temperatura ao longo do reator é fundamental

para interpretar e compreender o comportamento das diferentes espécies gasosas no reator, e em particular o monóxido de carbono.

Na Figura 5.33 são apresentados os perfis de temperatura obtidos durante a pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado para cada condição de operação do reator em batelada. Essa diminuição foi registrada pelo termopar localizado no centro do leito.Observar-se a ocorrência de oscilações de temperatura no leito fluidizado durante o processo pirólise do poliéster insaturado. A flutuação da temperatura do leito está de certo modo associada ao padrão de circulação dos sólidos no leito. Uma primeira análise seria de apontar que essa flutuação de temperatura fosse devida a uma má qualidade de fluidização do leito. No entanto, pode-se considerar que o leito estava perfeitamente fluidizado, apresentando um borbulhar vigoroso. Isso não significa que a temperatura seja rigorosamente um dado valor. Aliás, pelo contrário, foi possível observar flutuações de temperatura mesmo com o leito em estado estacionário. Os valores de temperatura apresentados são, portanto médias temporais das flutuações de temperatura do leito.

Observou-se na Figura 5.30 uma redução no valor da temperatura de operação do reator para todos os cinco ensaios. No momento em que a rosca transportadora injetou o poliéster insaturado no leito fluidizado ocorreu uma diminuição da temperatura do leito pela necessidade de calor da reação de pirólise. Nota-se, que em seguida, a temperatura voltou ao seu patamar de inicial antes de injetar as partículas de poliéster no leito, indicando o fim da reação de pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro. O retorno da temperatura ao seu valor de antes da injeção do poliéster de forma rápida a ponta que reação de pirólise do poliéster foi muita rápida.

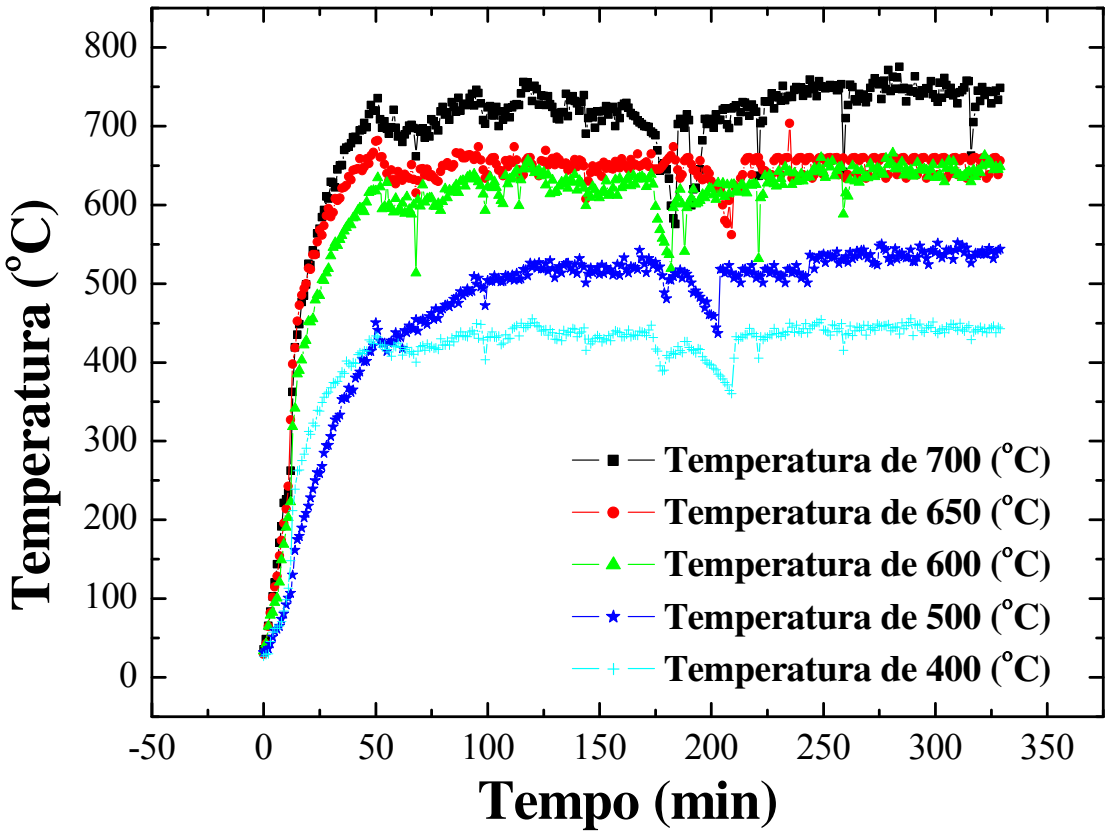

Figura 5.33 – Perfil de temperatura do leito fluidizado para os experimentos em batelada.

A análise do comportamento do CO no reator é imprescindível, não só como indicação de eficiência do processo de pirólise, mas também na sua relação com outras espécies presentes no ambiente de degradação térmica, em particular na sua interação com a emissão de outras espécies gasosas. Nesse sentido, foi estudado o comportamento do CO para cinco temperaturas (400, 500, 600, 650, 700ºC).

A Figura 5.34 apresenta o perfil de concentração de CO para uma taxa de alimentação de 104 g/min durante 1 minuto e velocidade de fluidização com o valor de 0,3 m/s. Nota-se que a concentração com aumento da temperatura. Verifica-se que a temperatura se apresenta como o principal parâmetro regulador da concentração e emissão do CO.

Observa-se ainda na Figura 5.34 que após o máximo da concentração de CO, uma quebra busca nos valores de concentração caindo para patamares iniciais. Acredita-se que esse

comportamento foi devido à liberação de voláteis que consomem o mesmo carbono volátil, necessário para formação de CO. Os tempos de liberação foram maiores para temperatura mais altas, no caso 650 e 700ºC, observa-se que o tempo de liberação de CO foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Esse tempo sugere que a emissão de CO foi controlada pela transferência de calor para superfície da amostra.

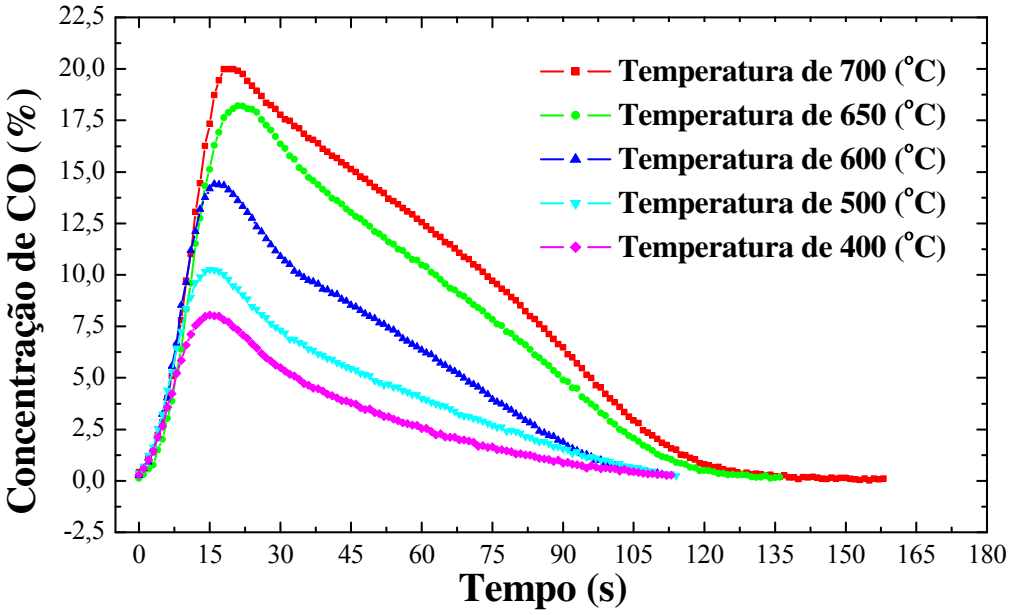

Figura 5.34 – Perfis de Concentração de CO para o processo de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado.

Na Figuras 5.35 apresenta a curva de superfície para o rendimento da fração gasosa obtida a partir do planejamento fatorial. A curva mostra o efeito que a temperatura e velocidade de fluidização exerceram na emissão da fração gasosa. Ao analisarmos o aumento na emissão da gasosa, é interessante constatar, que um incremento na temperatura faz com que o rendimento alcance cerca de 63%, enquanto que no caso da velocidade não se observa o mesmo comportamento. Isto reflete claramente o efeito da cinética na liberação dos gases. Deste modo, a temperatura exerce influência significativa produção de gás no processo de pirólise em leito fluidizado. Esta forte dependência na temperatura tem sido relatada pela generalidade dos autores, e é talvez o efeito mais relevante, e um daqueles acerca do qual não existe controvérsia

na literatura. Williams e Williams (1999), Mastellone *et. al.*(2002), Arena e Mastellone (2001), Johnsson *et al.*,1996.

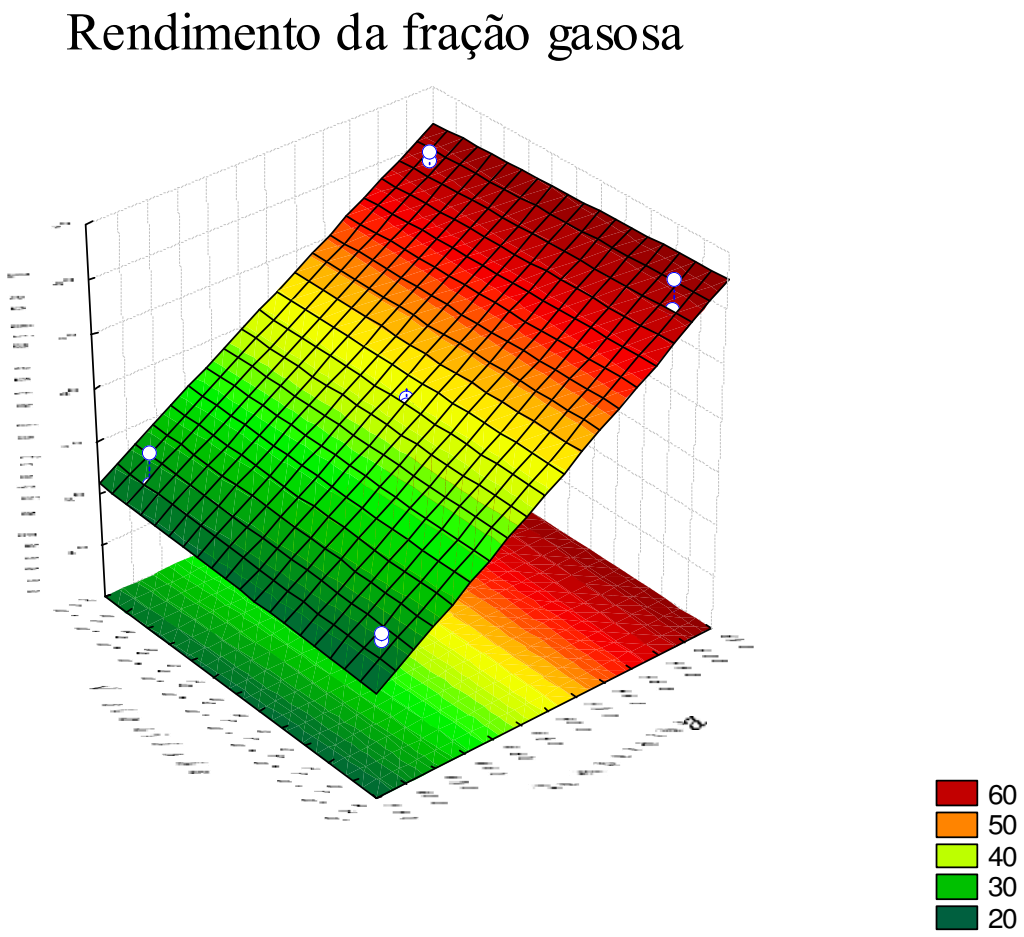

Figura 5.35 – Rendimento da fração gasosa.

Analisando a Figura 5.36, que a apresenta a superfície de resposta para rendimento da fração liquida. Nota-se que o aumento da temperatura do leito se traduz numa diminuição significativa da fração de líquido. A análise da Figura 5.36 parece indicar que a liberação da fração líquida no processo de pirólise do poliéster insaturado em leito fluidizado ocorre instantaneamente após entrada da partícula no leito e que os processos de transferência de calor e massa foram extremamente rápidos. Pois, observa-se que a velocidade de fluidização afetou muito pouco a produção da fração liquida. Sabe-se que o aumento da velocidade de fluidização

provoca a diminuição do tempo de residência dos voláteis no leito, que acarretaria um provável aumento na fração de líquidos, o que não foi observado neste trabalho, e que o efeito contrário seria observado com diminuição da velocidade de fluidização.

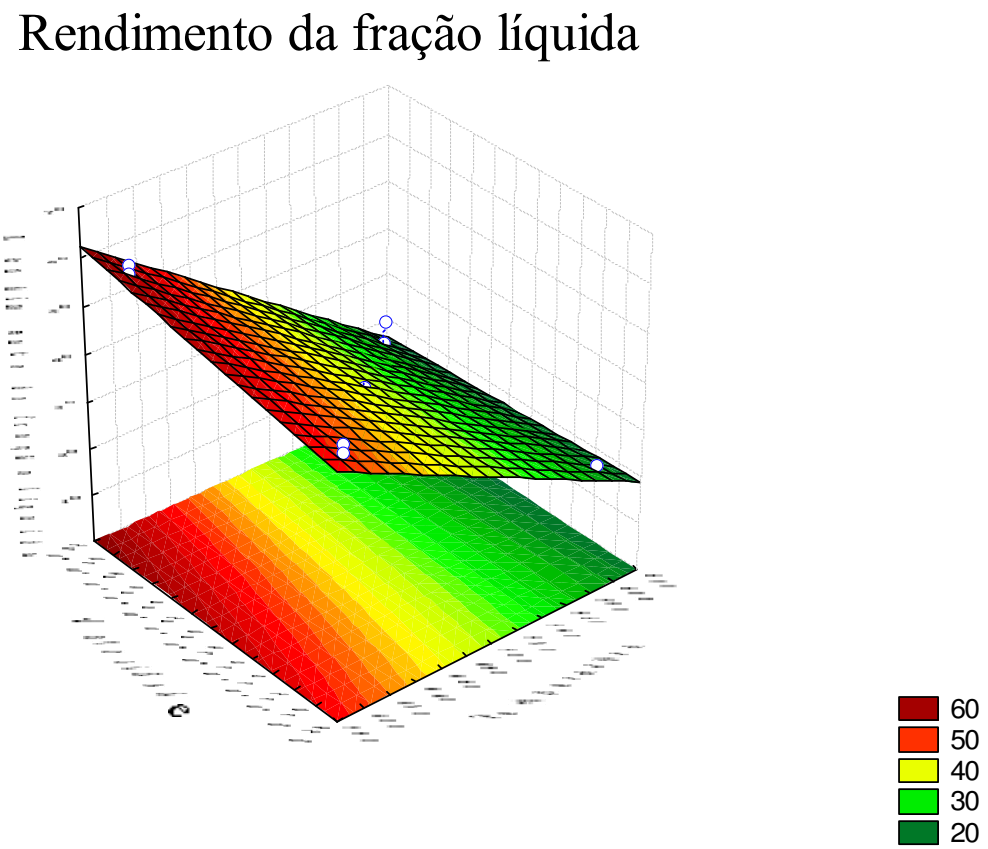

Figura 5.36 – Rendimento da fração líquida.

A Figura 5.37 apresenta o rendimento da fração sólida obtida a partir do planejamento fatorial 2^3 com ponto central. Observa-se que as variáveis independentes velocidade e temperatura não exercem o efeito determinante na produção da fração sólida. As conclusões neste caso tornam-se extremamente difícil. Uma possível explicação para tal fato talvez esteja na estrutura do material sólido gerado que tenha levado erros na medição da sonda isocinética. Nota-se pela Figura 5.38 que estrutura do material sólido recolhido pela sonda é formado por fibra de vidro. Essa fibra poderia bloquear a sonda ou teve uma taxa de elutriação extremante elevada não

permitindo que a sonda captasse o material com eficiência. Mas seria temerário fazer qualquer afirmação porque o comportamento do gráfico de superfície de reposta apresentada não permitiu.

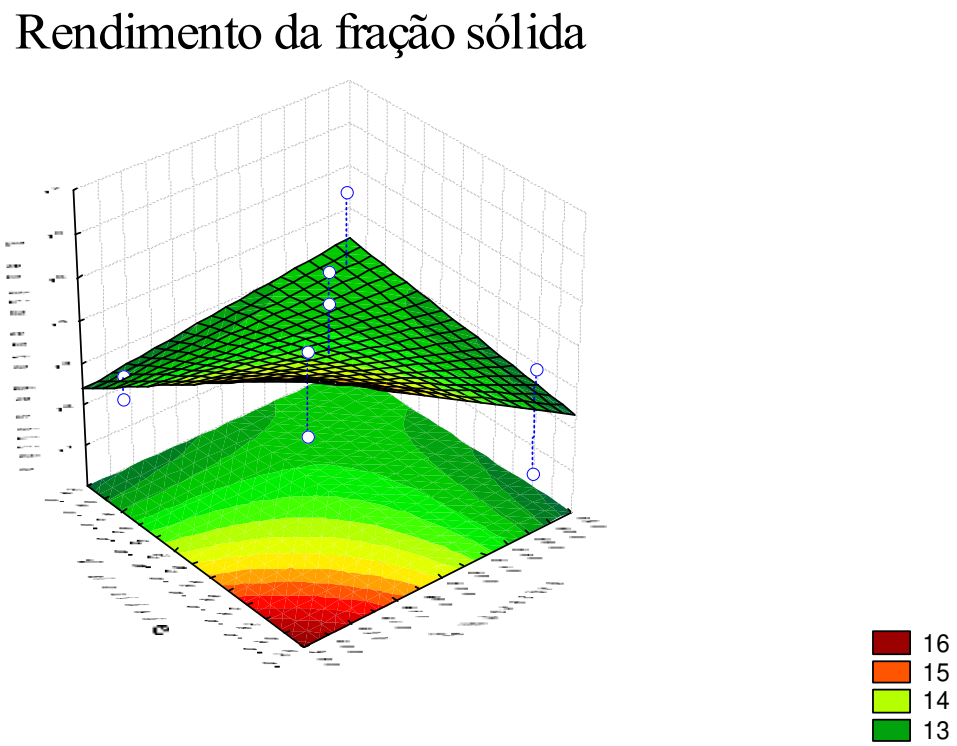

Figura 5.37 – Rendimento da fração sólida.

Figura 5.38 – Fibra de vidro captada pela sonda isocinética nos ensaios em leito fluidizado.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

6.1 – Conclusões

Os dois melhores modelos que representaram o processo de pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro foram: R3 (modelo contração de esfera) e F1 (modelo de reação de primeira ordem). Com as energias de ativação foram 69,68 e 101,54 kJ/mol, respectivamente. O coeficiente de correlação para o modelo de R3 foi 0,9984 e para o modelo F1 0,9980. Essa proximidade entre os dois coeficientes não possibilitou distinguir qual modelo era mais adequado. Por isso os foram feitas simulações com os parâmetros cinéticos obtidos para os dois modelos foram simulados e comparados com dados experimentais. Feitas as simulações o modelo de primeira ordem mostrou-se mais adequado para representar o processo de pirólise do poliéster insaturado.

O planejamento fatorial mostrou que pirólise do poliéster insaturado com fibra de vidro foi influenciado pelos fatores taxa de aquecimento e diâmetro da partícula. E que fatores influenciaram a energia de ativação de forma distinta. Não houve interação entre os fatores. A relação entre a taxa de aquecimento e a energia de ativação aparente foi inversamente proporcional. Um aumento na taxa de aquecimento provocou uma diminuição na energia de ativação. Por outro lado, a relação de entre o diâmetro da partícula e a energia foi diretamente

proporcional. Um aumento no diâmetro da partícula provocou um aumento na energia de ativação.

A energia de ativação foi fortemente influenciada pela taxa de aquecimento e teve uma variação inversamente proporcional a taxa. O que já tinha sido observado no planejamento fatorial. Cada taxa de aquecimento apresentou um valor de energia de ativação diferente entre si 124, 84,5, 117,46, 115,60 e 88,383 ºC/min para taxas de 20, 15, 10 e 5, respectivamente.

Com objetivo de escolher qual a taxa de aquecimento que fornecesse parâmetros cinéticos que refletisse realmente o processo de pirólise do poliéster insaturado foi feita uma simulação com os dados obtidos de cada taxa. O resultado da simulação mostrou que a taxa de 10 ºC/min foi a que melhor dados forneceu os melhores parâmetros cinéticos, pois ao se fazer a comparação com dados experimentais obtidos da balança termogravimétrica apresentou o melhor ajuste entre os pontos experimentais e os dados calculados pelo modelo de primeira ordem.

As diferenças entre os diâmetros das partículas só foram significativas para os extremos. As curvas de perda de massa *versus* tempo demonstram que não existiram diferenças entre os diâmetros 0,79 e 0,43 e, 5,66 e 3,99. Um aumento no diâmetro da partícula provocou um aumento na energia de ativação, 79,07, 88,09, 117,77 e 131,24 kJ/kmol, 0,43, 0,79, 3,90 e 5,66 mm, respectivamente.

O planejamento fatorial feito para o processo de pirólise do poliéster em leito mostrou que efeito mais significativo foi à temperatura do leito. O processo de pirólise do poliéster em leito fluidizado demonstrou ser adequado para tratamento desse tipo de resíduo sólido. Pois, tanto a geração de liquido e gases foram gerados em quantidades suficientes, de maneira que a tecnologia baseada em leito fluidizado poderá ser empregada no tratamento no resíduo de poliéster insaturado com fibra de vidro.

6.2 – Sugestões para Trabalho Futuro

Entre os aspectos que ficaram por analisar e discutir em maior detalhe, e no contexto de completar a pesquisa, destacam-se os seguintes:

Um aspecto interessante dos resultados experimentais obtidos e que deverá merecer uma análise mais profunda é o relacionado a identificação e quantificação dos compostos presentes tanto na fração e liquida.

Analisar as flutuações de temperatura no leito e de concentração das várias espécies gasosas no leito e na parte inferior do *freeboard*, e a sua correlação com a hidrodinâmica do leito.

Modelar a pirólise em leito fluidizado utilizando os dados cinéticos obtidos em balança termogravimétrica e compará-los aos dados experimentais oriundos do reator de leito fluidizado utilizado por esta tese. Desenvolver uma análise de sensibilidade do modelo relativamente a alguns parâmetros hidrodinâmicos, como por exemplo, o diâmetro de bolha, velocidade de fluidização, troca gasosa entre fase emulsão e fase bolha;

Melhorar a instrumentação do processo, dada a natureza tecnológica do trabalho desenvolvido, principalmente desenvolver ums sistema de controle para alimentação do reator.

Referências Bibliográficas

ABDEL-AZIM A., MAHMOUD B. H., FARHAT M. S.,Synthesis of unsaturated polyester resins for large sized composites, Polymer for Advanced Technologies, v.5, p.269-274, 1994.

ABD EL-WAHAB, M.M.M., Thermal decomposition kinetics of some new unsaturated polyesters, Thermochimica Acta, v.256, p. 271-280, 1995.

ABMACO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA MATERIAIS COMPOSITOS. Dados de mercados, São Paulo, 2002. Disponível em http://www.abmaco.org.br. Acesso em novembro de 2002.

ABNT - ASSOCIACÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987). NBR 10.004 Resíduos Solidos: classificação Rio de Janeiro, 1987, 24 p.

AGARWAL, P.K., GENETTI, W.E.; LEE, Y.Y. Model for Devolatilization of Coal Particles in Fluidized Beds, Fuel, v. 63, p.1157-1165, 1984.

AGARWAL, P. K., Distributed kinetic parameters for methane evolution during coal pyrolysis, Fuel, v. 64, p. 870-872, 1985.

AGRAWAL R. K. e Sivasubramanian M.S., Integral approximation for nonisothermal kinetics, AIChE Journal, v.33, p.1212-1214, 1987.

AGRAWAL, R. K., Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellusose I. The three reaction model, The Canadian Journal of Chemical engineering, v.66, p.403-412, 1988.

AIMAN S., STUBINGTON J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates Biomass and Bioenergy, v. 5, p. 113-120, 1993.

ALVES S. S., FIGUEIREDO J. L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 13, p. 123-134, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, D-3172, v.05.05, p. 386-394, Philadelphia:, 1983a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, D-3173, v. 05.05, p. 395-397, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, D-3174, v. 05.05, p. 398-400, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983c.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, D-3175, v. 05.05, p. 401-405, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983d.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1983 Annual Book of ASTM Standards, D-2015, v. 05.05, p. 317-325, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983e.

AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard guide for the development of standards relating the proper use recycles plastics. D5033-90 Philadelphia, v.8.3, p. 307-309, 1991.

ANDERSON D.A., FREEMAN E.S., The of thermal degradation of polystyrene and polyethylene, Journal Polymer Science, v.54, p. 253-260, 1961.

ANDREI, M. A., SAROFIM, A. F., BEÉR, J. M., Time-resolved burnout of coal particles in a fluidized bed, Combustion and Flame, v. 61, p. 17-27, 1985.

ANTHONY, D.B., HOWARD, J.B. Coal devolatilization and hydrogasification, AIChE Journal, v. 22, p. 625-656,1976.

ARENA U., MASTELONE M. L. Defuidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes, Chemical Engineering Science, v.55, p. 2849-2860, 2000.

ARENA U., MASTELLONE M. L., The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste, Powder Technology, v.120, p. 127-133, 2001.

ARNOLD M., VERESS, G. E., PAULIK J., E PAULIK F. A critical reflection upon the application of the Arrhenius model to non-isothermal thermogravimetric curves, Thermochimica Acta, 52, 67-81, 1982.

AZEVEDO, J.L.T., CARVALHO, M.G., DURÃO, D.F.G., Mathematical modeling of coal-fired fluidized bed combustors, Combustion and Flame, v. 77, p. 91-100, 1989.

BABU, S.P., SHAH, B. E TALWALKAR, A., Fluidization correlations for coal gasification materials – minimum fluization velocity and fluidized bed expansion ratio, AIChE Symposium Series, v.74, p.176-186, 1978.

BAKKER, P. J., E HEERTJES M. P., Porosity distributions in a fluidized bed, Chemical Engineering Science, v. 12, p. 260-271, 1960.

BARROS NETO, B.N.; SCARMINIO, I.P.; BRUNS, R.E. – Planejamento experimental e otimização de experimentos. – 3a ed., Campinas, São Paulo, Editora da Unicamp, 1995.

BAUDRY A., DUFAY, J., REGNIER, N., MORTAIGNE, B. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene, Polymer Degradation and Stability, v. 61, p. 441-452, 1998.

BHASKAR T., KANEKO J., MUTO A., SAKATA Y., JAKAB E., MATSUI T., AZHAR UDDIN MD. Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, V. 72, , P. 27-33, 2004.

BINGYAN X. ET. AL. Kinetic study on biomass gasification, Solar Energy, v.49, p.199-204, 1992.

BLASS A. Processamento de Polimeros, 2a Ed, Florianópolis, Editora da UFSC, 1988.

BLAZEJOWSKI, J., Evaluation of kinetic constants for the solid state reactions under linear temperature increase condition, Thermochimica Acta, v.48, p.109-124, 1981.

BOCKHORN H., HORNUNG A., U. HORNUNG, Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis., v.46, p.662-675 1998.

BOCKHORN H., HORNUNG A., HORNUNG U., Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isotermal and dynemic measerements, Journal of Analytical and applied pyrolysis, v.50, p.77-101, 1999a.

BOCKHORN H., HENTSCHEL J., HORNUNG A., Environmental engineering, Stepwise pyrolysis of plastic waste, Chemical Engineering Science, v.54, p.3043-3051, 1999b.

BOUVIER M. GELUS M., Pyrolysis of rubber wastes in heavy oils and use of the products Resources and Conservation, v. 12, p. 77-93J 1986.

BRADBURY, G. A., SAKAI Y. E SHAFIZADEH F., A Kinetic model for pyrolysis of cellulose, Journal of Applied Polymer Science, p.23, p.3271-3280, 1979.

BROADHURST, T. E., BECKER, H. A., Onset of fluidization in slugging beds of uniform particles, AIChE J., v.21, p.238-247, 1975.

BROPHY J.H., HARDMAN S., Low temperature pyrolysis for feedstock preparation. In: Brandrup, Bittner, Menges, Michaeli, editors. Recycling and Recovery of Plastics Chap 5 Munich: Carl Hanser Verlang, Munich, Germany, 422–433, 1996.

BROWN, M.E., DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. Reaction in the Solid State, Comprehensive Chemical Kinetics, Amsterdam, Volume 22, Elsevier, 1980.

BROWN, M.E., Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications Kinetics, New York, Volume 22, Elsevier, 1o ed, Chapman and Hall, 1988.

BUDRUGEAC P., SEGAL E., Thermal Degrafation of a styrenated unsatured polyester resin, Journal of Thermal Analysis, v.46, p.1313-1324, 1996a.

BUDRUGEAC P., PETRE, A.L., SEGAL, E., Approximation of the TG curve through a temperature power series in order to evaluate the non-isothermal kinetic parameters of solid-gas decompositions and degradation, Thermochimica Acta, v. 275, p. 193-213, 1996b.

BUDRUGEAC P.SEGAL E., THERMOOXIDATIVE DEGRAFATION OF AN UNSATURED POLYESTER RESIN: The effect of oxygen pressure on the kinetics, Journal of Thermal Analysis, v.49, p.183-191, 1997.

BUDRUGEAC P., Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data, Polymer Degradation and Stability, v.74, p. 125-131, 2001.

BUEKENS A. G.,Resource recovery and waste treatment in Japan, Resource Recovery and Conservation, v. 3, p. 275-306, 1978.

CABALLERO A., E CONESA A., J., Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.73, p.85-100, 2005.

CALDERONI, S. Os bilhões perdidos no lixo. São Paulo. Humanitas Publicações. 1997.

CARROL, B., MANCHE, E. P., Kinetic Analysis of Chemical Reactions for Non-Isothermal Procedures. Thermochimica Acta, 3, 449-459, 1972.

CARVALHO, G.A., RISSON P., VIDOR D., ZENI, M., ZATERRA, A.J., Recuperação de resina poliéster reforçada com fibra de vidro para confecção de placas de BMC (Bulk Moulding Compound), (CD-ROM) do 4° Congresso Brasileiro de Polímeros, , CBPol 331, Salvador - BA, 28 de setembro a 2 de outubro, (1997).

CARVALHO, G.A., FONTANIVE, S., RZEWUSKI, L.A., PIAZZA, J.L., ZENI, M., ZATERRA, A.J., Resistência mecânica de argamassa (cimento/areia) contendo fibras de vidro com resina poliéster III - Estudo de envelhecimento, Anais (CD-ROM) do 4° Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 330, Salvador - BA, 28 de setembro a 2 de outubro, (1997).

CHAN H. J., BALKE S. T., The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses, Polymer Degradation and Stability, v. 57, p. 35-149, 1997.

CHEHEBE, J.R.B., Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISSO 14.000. 1o Edição, Rio de Janeiro: Editora Qualitymark, 1998.

CHITESTER, D. C., KORNOSKY, R. M., FAN, L.S.; DANKO, J.P., Characteristics of fluidization at high pressure, Chemical Engineering Science, v.39, p.253-266, 1984.

CHIU, H.T., CHIU, S.H., JENG, R.E., CHUNG, J.S., A study of the combustion and fire-retardance behaviour of unsaturated polyester/ phenolic resin blends, Polymer Degradation and Stability, v. 70, p. 505-514, 2000.

CLIFT, R., Hydrodinamics of bubbling fluidized beds, in Gas Fluidization Technology, Cap.4, D. Geldart (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York, 1986.

COATS, A. W. E REDFERN, J. P., Kinetic parameters from thermogravimetric data, Nature 201, p. 68-69, 1964.

CONESA A. J., MARCILLA A., CABALLERO A. J., FONT R., Comments on the validity and utility of the different methods for kinetics analysis of thermogravinetric data, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.58-59, p.617-633, 2001.

CONTI L., SCANO G., BOUFALA J., Bio-oils from arid land plants: Flash pyrolysis of Euphorbia characias bagasse, Biomass and Bioenergy, v. 7, p. 291-296, 1994.

COULSON M.,J., RICHARDSON F.,J., Tecnologia Química III, 2nd Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979.

COURTEMANCHEA B., LEVENDISAF Y. A., A laboratory study on the NO, NO*, SO*, CO and CO2 emissions from the combustion of pulverized coal, municipal waste plastics and tires, Fuel, v. 77, p. 183-196.

CRIADO J. M., DOLLIMORE D., HEAL G. R., A critical study of the suitability of the Freeman and Carroll method for the kinetic analysis of reactions of thermal decomposition of solids, Thermochimica Acta, v.54, p.159-165, 1982.

DARTON, R.C., LANAUZE, R.D., DAVIDSON, J.F., HARRISON, D., Bubble growth due to coalescence in fluidized beds, Trans. IChemE, 55, 274-280, 1977.

DARTON, R. C., A bubble growth theory of fluidized bed reactors, Trans. IChemE, 57, 134-138, 1979.

DAVIDSON, J.F., HARRISON, D., Fluidized particles, London, Cambridge, University Press, 1963.

DAVIDSON, J.F., Bubbles in fluidized beds, in Nato ASI Series, Ser. E, 287 Móbile Particulate Systems, Cap. 12, 197-220, 1995.

DAWOOD A., MIURA K., Pyrolysis kinetics of γ–irradiated polypropylene, Polymer Degradation and Stability, v.73, p. 247-354, 2001.

DAY M., COONEY J.D., FOX J.L., The use thermogravimetry to analyze a mixed plastic waste stream, Journal of Thermal Analysis, v.42, p. 397-424, 1994.

DEMAJOROVIC, J., Da política tradicional de tratamento do lixo a política de gestão de resíduos sólidos. Revista de administração de Empresas, v.35, n.3, p. 88-93, 1995.

DEMARCO, I., LEGARRETA, J.A., LARESGOITI, M.F., TORRES, A., CAMBRA, J.F., CHOMON, M.J., CABALIERO, B., GONDRA, K., Recycling of the products obtained in the pyrolysis of fibre-glass polyester SMC, Journal of Chemical Technology and Biotecnology, v. 69, p.187-192, 1997.

DEMIRBAS A., Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 72, P. 97-102, 2004.

DeROSA, R., TELEFEYAM E., Current State of Recycling Sheet Molding Compounds and Related materials, Journal of Thermoplastic Materials, v. 18, p. 219-240, 2005.

DEVANATHAN, N., SAXENA, S.C., Transport model for devolatilization of large nonplastic coal particles: the effect of secondary reactions", Industrial Engineering. Chemical Resource, v. 26, p. 539-548, 1987.

DONNOT A., MAGNE P., DEGLISE X., Experimental approach to the catalysed cracking reaction of tar from wood pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 21, p. 265-280, 1991.

DONG C., JIN B., ZHONG Z., LAN J., Tests on co-firing of municipal solid waste and coal in a circulating fluidized bed, Energy Conversion and Management, v. 43, p. 2189-2199. 2002.

DOYLE, C. D., Integral methods from thermal analysis, Journal of Applied Polymer Science, 5, 285-294, 1961.

DOYLE, C.D. Techniques and methods of polymer Evaluation, P.E.Slade and L.T.Jenkins, eds. Marcel-Dekker, New York, 1966.

ECONOMY J., ANDREOPOULOS A. G., A new concept for recycling of thermosetting resins I: The case of crosslinkable copolyesters, Polymers for Advanced Technologies, v.7, p. 561-570, 1996.

EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M., LASDON L.S., Optimization of Chemical Processes, Singapore, Second Edition., McGraw-Hill International edition, Chemical Engineering Series, 2001.

ELDER J. P., A computer program system for kinetic analysis of non-isothermal thermogravimetric data: I. Data acquisition and preparation for kinetic analysis Thermochimica Acta, v. 95, p. 33-40, 1985.

ELDER J. P., A computer program system for kinetic analysis of non-isothermal thermogravimetric data: II. Generalized kinetic analysis and application to coal pyrolysis, Thermochimica Acta, v. 95 p. 41-58, 1985.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA 1979 Method 5H. Determination of particulate emissions from wood heaters from a stack location, Washington: EPA, 1983.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA 1983 Method 5H. Determination of particulate emissions from wood heaters from a stack location, Washington: EPA, 1983.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA 1987 Method 5H. Determination of particulate emissions from wood heaters from a stack location, Washington: EPA, 1987.

ESPLIN G. J., FUNG, D.P., HSU, C.C., Development of sampling and analytical procedures for biomass gasifiers, The Canadian *Journal of Chemical engineering*, v.63, p.946-953, 1985.

ERGUN S., Fluid flow through packed columns, Chemical Engineering Progress, v. 48, p. 89-94, 1952.

EVANS S.J., HAINES, P.J., SKINNER G.A., The effects of structure on the thermal degradation of polyester resins, Thermochimica Acta, v. 278, p. 77-89, 1996.

EVANS, S.J., HAINES, P.J., SKINNER, G.A., The thermal degradation of polyester resins II. The effects of cure and of fillers on degradation, Thermochimica Acta, v. 291, p. 43-49, 1997.

EVANS, S.J., HAINES, P.J., SKINNER, G.A., Pyrolysis – gas chromatographic study of series of polyester thermosets, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 55, p. 13-28, 2000.

FARE-RIUS F., HURET J., PUYO M., GUIOCHON G., The use of thermogravimetric analysis in kinetic studies of the thermal degradation of polymers Analytica Chimica Acta, v. 45, p. 467-483, 1969.

FERNANDES JR V. J., ARAUJO A.S., FONSECA V.M., FERNANDES N.S., SILVA D.R., Kinetic evaluation of decabromodiphenil oxide as a fllame retardant for unsaturated polyester, Thermochimica Acta, v. 388, p. 283-288, 2002a.

FERNANDES JR V. J., ARAUJO A.S., FONSECA V.M., FERNANDES N.S., SILVA D.R., Thermogravimetric evaluation of polyester/sisal flame retarded composite, Thermochimica acta, v.392-393, p. 71-77, 2002b.

FERRIOL M., GENTILHOMME A., COCHEZ M., OGET N., MIELOSZYNSKI J. L., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, Polymer Degradation and Stability, v. 79, p. 271-281, 2003.

FISHER T., HAJALIGOL M., WAYMACK B. KELLOGG D., Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 62, p. 331-349, 2002.

FONT R., MARCILLA A., DEVESA J. VERDÚ E., Kinetic study of the flash pyrolysis of almond shells in a fluidized bed reactor at high temperatures, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 27, p. 245-273, 1993.

FONT R., MARCILLA A., GARCÍA A. N., CABALLERO J. A., CONESA J. A., Kinetic models for the thermal degradation of heterogeneous materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 32, p. 29-39, 1995a.

FONT R., MARCILLA A., GARCÍA A. N., CABALLERO J. A., CONESA J. A., Comparison between the pyrolysis products obtained from different organic wastes at high temperatures, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.32, p. 41-49, 1995b.

FREEMAN, E.S E CARROL, B., The application of thermo analytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate, The Journal Physical Chemistry, v. 62, 394-397, 1958.

GARCÍA A. N., FONT R., MARCILLA A., Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 31, p. 101-121, 1995a.

GARCÍA A. N., MARCILLA A., FONT R. Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste Thermochimica Acta, v. 254, p. 277-304, 1995b.

GARCÌA-PÈREZ M., CHAALA A., YANG J., ROY C.,Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis, Fuel, v. 80, p. 1245-1258, 2001.

GARCÍA A. N., FONT R., Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse, Fuel, v. 83, p. 1165-1173 2004.

GELDART, D., The effect of particle size and size distribution on the behavior of gas-fluidized beds, Powder Technology, v.6, p. 201-215, 1972.

GELDART, D, J. CULLINAN, D. GILVRAY, S. GEORGHIADES, D. J. POPE - The effects of fines on entrainment from gas fluidised beds, Trans. Inst. Chem. Engrs. v.57, p. 269-278. 1979.

GELDART, D. - Gas Fluidization Technology, Wiley Interscience, New York, 1986.

GORDON, A.L., AMUDSOM, N.R., Modelling of Fluidized Bed Reactor IV, Chemical Engineering Science, v.31, p.1163-1178, 1976.

GRACE, J.R., Fluidized bed hydrodynamics, in Handbook of Multiphase Systems, New York, Hestroni, G., Ed., Hemisphere Press, Chap. 8.1, 1982.

GRACE, J.F., Fluid beds as chemical reactors, in Gas Fluidization Technology, Cap. 11, Geldart, D. (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.

GRIMBER, E., BLAUTH, P., Coleta seletiva: reciclando materiais, reciclando valores. São Paulo: Publicações Polis – Instituro Polis, p. 109, 1998.

GUI DONG X., LEI Q. F., FANG W. J., QING-S YU, Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy, Thermochimica Acta, v. 427, p. 149-153, 2005.

GYULAI, G., GREENHOW, E. J. New integral method for kinetic-analysis of thermogravimetric data, Journal Thermal Analysis, v.6, p. 279-285, 1974.

HAMADA, K., HOSOKAWA, A.J., NISHIYAMA, M., Pyrolysis of glass-fiber reinforced plastic using steam stream, Kobunshi Ronbunshu – Japanese Journal of Polymer Science and Technology, 49, 655-660, 1992.

HAYHURST A. N., LAWRENCE A. D., The devolatilization of coal and a comparison of chars produced in oxidizing and inert atmospheres in fluidized beds, Combustion and Flame, v. 100, p. 591-604, 1995.

HEIDE, K., HOLAND W., GOLKER, H., SEYFARTH K., MULLER, B., SAUER, R., Thermochimica Acta, v.13, p. 365-369, 1975.

HENSHAW J.M., HAN, W.J., OWENS A.D., An overview of recycling issues for composite materials, Journal of Thermoplastic Composite Materials, v.9, p. 4-20, 1996.

HE Y., RUDOLPH V., NICKLIN D. J., CHONG YAT-ON, Circulating fluidized oil shale retort Fuel, v. 72, p. 879-883, 1993.

HAIDER, A.; LEVENSPIEL O. Drag coeficient and terminal velocity of spherical and non-spherical particles, Powder Technology, v.58, p.63-71, 1989.

HORIO, M., TAKI, A., HSIEH, Y. S. AND MUCHI, I. - Elutriation and particle transport through the freeboard of a gas-solid fluidized bed" in Fluidization, New York, eds. J.R. Grace and J.M. Matsen (Engineering Foundation), p 509, 1980.

HOROVITZ H.H. E METZGER G., A New Analiysis of Thermogravimetric Traces, Analytical Chemistry, vol. 35, no10, p. 1464 -1468, 1963.

HOWARD, J.R., Fluidized bed technology – principles and applications, J.R. Howard (Ed.), Bristol, England, Adam Hilger publishers, 1989.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa nacional de saneamento básico de 2000. Rio de Janeiro, 2002. Disponível em http://www.ibge.gov.br

ISMAIL M.R., ALI M.A.M, AFIFI M.S., EL-MILIGY A.A., Studies on sand-unsaturated polyester composite materials, Polymer-Plastics Technology and Engineering, v.38 p. 351-369, 1999a.

ISMAIL M.R., ALI M.A.M, AFIFI M.S., EL-MILIGY A.A., Studies on sand /clay unsaturated polyester composite materials, Journal of Applied Polymer Science, v.72, p. 1031-1038, 1999b.

JABER J. O., PROBERT S. D., Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions, Fuel Processing Technology, v. 63, p. 57-70, 2000.

JAUHIAINEN J., MARTIN-GULLON I., CONESA J. A., FONT R., Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 74, p. 1-6, 2005.

JEREZ A., A modification to the Freeman and Carroll method for the analysis of the kinetics of non-isothermal processes, Journal of Thermal Analysis, v.26, p.315-321, 1983.

JIANG H., VANCE MOREY R., Pyrolysis of corncobs at fluidization, Biomass and Bioenergy, v., p. 81-85, 1992.

JIANZHI W., BINGYAN X., ZHENFANG L., XIGUANG Z., Performance analysis of a biomass circulating fluidized bed gasifier, Biomass and Bioenergy, v. 3, p. 105-110, 1992.

JIANG H., VANCE MOREY R., A numerical model of a fluidized bed biomass gasifier, Biomass and Bioenergy, v. 3, p. 431-447, 1992.

KAMINSKY W., MENZEL J., SINN H. Recycling of plastics, Conservation & Recycling, v.1, p. 91-110, 1976.

KAMINSKY W., FRANCK J. Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, V. 19, p. 311-318, 1991.

KAMINSKY W., SCHLESSELMANN B., SIMON C. M., Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, Polymer Degradation and Stability, v. 53, p. 189-197, 1996.

KAMINSKY W., KIM J.S., Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 51, p. 127-134, 1999.

KAMINSKY W., EGER C. Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 58-59, p. 781-787, 2001.

KANDOLA, B.K., HARROCKS, A.R., MYLER P., BLAIR, D., The effect of intumescensts on the burning behaviour of polyester resin containing composites, Composites Part A: Applied Science and manufacturing, v. 33, p. 805-817, 2002.

KASSMAN, A. J., Evaluation and optimization of integral methods for the analysis of thermogravimetric data, Thermochimica Acta, v.84, p. 89, 1985.

KATO, K. E WEN, C.Y. Bubble Assemblage model for fluidized bed catalytic reactors, Chemical Engineering Science, v.24, p.1351-1362, 1969.

KENNERLEY, P.E., KELLY, R.M., FENWICK, N.J., PICKERING, S.J., RUD, C.D., The characterization and reuse of glass fibers recycled from scrap composites by action of a fluidized bed, Composites Part A: Applied Science and manufacturing, v. 29, p. 839-845, 1998.

KIN J. S., KAMINSKY W., SCHLESSELMANN B. Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 40-41, p. 365-372, 1997.

KIRAN N., EKINCI N., E., SNAPE C. E., Recycling of plastic wastes via pyrolysis, Resources Conservation & Recycling, v.29, p. 273-283, 2000.

KIRK O. Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Willey Interscience Publication, Unsaturated Polyester Resin, 1996, p 654-678.

KOJIMA T., ASSAVADAKORN P., FURUSAWA T., Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed, Fuel Processing Technology, v.36, p. 201-207, 1993.

KOUFOPANOS C. A ET AL. Modelling of the pyrolysis of and Biomass Componentes, The Canadian Journal of Chemical engineering, v. 67, p.75-84, 1989.

KOUFOPANOS C. A. ET AL., Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and Hear transfer effects. The Canadian Journal of Chemical engineering, v.69, p. 907-915, 1991.

KULASEKARAN, S., LINJEWILE, T.M., AGARWAL, P.K., Mathematical modeling of fluidized bed combustion. 3 – Simultaneous combustion of char and combustible gases, Fuel, v. 78, p .403-417, 1999.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, 1969.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering, Second Edition Wiley, 1990.

KUNNI, D., LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering (2th Edition), Btterworth-Heinemaann Series in Chemical Engineering, Howard Brenner (Ed.), Massachusetts Institute of Technology, Stoneham MA, USA, 1991.

LaNAUZE, R.D., Coal devolatilization in fluidized-bed combustors, Fuel, v.61, pg 771-774, 1982.

LATHOUWERS D., BELLAN J., Modeling of dense gas–solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed, International Journal of Multiphase Flow, v. 27, p. 2155-2187, 2001.

LAWRENCE J. R. Polyester Resin, Von Nostrand Reinhold Co, USA, 1960.

LÁZARO M. J., MOLINER R., SUELVES I., Non-isothermal versus isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,v.47, p. 111-125, 1998.

LEVA M., Flow through packings and beds – correlations in fluidized systems, Chemical Engineering Science, v.64, p. 266-270, 1957.

LEWIS, W. K., GILLILAND E. R., BUER W. C., Characteristics of fluidized particles, Industrial Engineering Chemical., v. 41, p. 1104-1112-1231, 1951.

LIN J. P., ET AL., Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber, Polymer Degradation and Stability, v. 53, p.295-300, 1996.

LIPSKA, A., PARKER, W. Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250-300 °C, Journal of Applied Polymer Science, v.10, p.1439-1453, 1966.

LIU Y., QIAN J., WANG J., Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction, Fuel Processing Technology, v.63, p. 45-55, 2000.

LI W., LU H., CHEN H., LI B., Volatilization behavior of fluorine in coal during fluidized-bed pyrolysis and CO2-gasification, Fuel, v. 84, p. 353-357, 2005.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., Caracterização de polímeros, Rio de janeiro, E-Papers, 1o Edição, Capitulo nove, 2001.

LUO Z., WANG S., CEN K., A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor, Renewable Energy, v. 30, p. 377-392, 2005.

MACKEY, G., A review of advanced recycling technology. In: Rader, C., Baldwin, S.L., Sadler, G.D., Stockel, R.F., (Ed). Plastic, rubber and paper recycling: a pragmatic approach. Washington: Americam Chemical Society, p. 161-169, 1995.

MARQUARDT, D, W., An algorithma for least squares estimation of nonlinear parameters, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, v. 11, p. 431-441, 1963.

MASAAKI, N., HAMADA, Y., FOUDA, A. E.; CAPES, C. P., An experimental investigation of minimum fluidization velocity at elevated temperatures and pressures, The Canadian Journal of Chemical engineering, v.63, p.8-19, 1985.

MASTELLONE M. L., ARENA U.,Fluidized-Bed Pyrolysis of Polyolefins Wastes: Predictive Defluidization Model, AIChE Journal, v. 48, p. 1439-1447, 2002a.

MASTELLONE M. L., PERUGINI F., PONTE M., ARENA U., Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene, Polymer Degradation and Stability, v. 76, p. 479-487, 2002b.

MASTRAL F. J., ESPERANZA E., BERRUECO C., JUSTE M., CEAMANOS J., Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 70, p. 1-17, 2003.

MATOS J. R., L. D. B. MACHADO, Análise térmica – Termogravimetria, Coordenador Canevarolo Jr. S. V., Técnicas de caracterização de polímeros, São Paulo, Artliber editora, 2003.

MCDONALD, E.C., AIKEN, M., ESPLIN G.J., Development of analytical methodology for biomass gasification products. Washington DC: EPA/ENFOR, p.29, (ENFOR Project C-172.), 1983.

McNEILL, I.C., SHAFIQUE, A., GORMAN, J.G., Thermal degradation studies of alternating copolymers VII. Degradation of the alternating copolymer of allyl acetate and maleic anhydride: structural changes and degradation mechanism, Polymer Degradation and Stability, v. 64, p. 21-26, 1998.

MEHL M., MARONGIU A., FARAVELLI T., BOZZANO G., DENTE M., RANZI E., A kinetic modeling study of the thermal degradation of halogenated polymers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 72, p. 253-272, 2004.

MEIER D., FAIX O., State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review, Bioresource Technology, v. 68, p. 71-77, 1999.

MELOT D., ESCAIG B., LEFEBVRE J. M., EUSTACHE R. P., LAUPRÊTRE F., Mechanical properties of unsaturated polyester resins in relation to their chemical structure. I. Secondary relaxations and local motions, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.32, p. 249-260, 1994a.

MELOT D., ESCAIG B., LEFEBVRE J. M., EUSTACHE R. P., LAUPRÊTRE F., Mechanical properties of unsaturated polyester resins in relation to their chemical structure. 2 Secondary relaxations and local motions, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.32, p. 1805-1881, 1994b.

MERRICK, D., HIGHLEY, J., Particle size reduction and elutriation in a fluidized bed process, AIChE Symposium Series, v. 70, p. 366-378, 1974.

MICHAELI W., KLOUBERT T. Recycling thermoset moulding compounds - Recycling thermoset scrap within an injection moulding plant, Kunststoffe-Plast Europe, v. 86, p. 193-196, 1996.

MILIOLI, F.E., FOSTER, P.J. Entrainment and elutriation modeling in bubbling fluidized beds, Powder Technology, v. 83, p. 233-243, 1995a.

MILIOLI, F.E., FOSTER, P.J., A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds, Powder Technology, v. 83, p. 265-280, 1995b.

MIRANDA, R., YANG, J., ROY, C., VASILE C., Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study, Polymer Degradation and Stability, v.72, p. 469-491, 2001a.

MIRANDA R., PAKDEL H., ROY C., VASILE C., Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis, Polymer Degradation and Stability, v. 73, p. 47-67. 2001b.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. – Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. Rio de Janeiro, Segunda edição, editora LTC, 2003.

MORÉ,J.J., The Levenberg Marquardt: Implementation and theory, Numerical Analysis, v.630, p. 105-116, 1977.

MORI S.; WEN C.Y., Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized bed, AIChE Journal, v. 21, p. 109-120, 1975.

MÜLLER-HAGEDORN M., BOCKHORN H., KREBS L., MÜLLER U., A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 68-69, p. 231-249, 2003.

NIKSA S., LIU G.S., HURT R. H., Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. devolatilization and char oxidation, Progress in Energy and Combustion Science, v. 29, p. 425-477, 2003.

OHTSUKA Y., MORI H., WATANABE T., ASAMI K., Nitrogen removal during atmospheric-pressure pyrolysis of brown coal with iron, Fuel, v. 73, p. 1093-1097, 1994.

ÓRFÃO J.J.M., MARTINS F.G., Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming a method based on calculations of the temperature integral by interpolation, Thermochimica Acta, v. 390, p. 195-211, 2002.

ÓRFÃO J.J.M., ANTUNES F.J.A., FIGUEIREDO J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model, Fuel, v. 78, p. 349-358, 1999.

PANIGRAHI, M. R.; MURTY, J. S., A genelralized spherical multiparticle model for particulate systems: fixed and fluidized bed, Chemical Engineering Science, v.46, p.1863-1872, 1991.

PARK, W.H., KANG W.K., CAPES, C.E., OSBERG, G.L., The properties of bubbles in fluidized beds of conducting particles as measured by an electro resistivity probe, Chemical Engineering Science, v.21, p.851-862, 1969.

PERNG, H. L., TSAI, C. J., LING, Y. C., Mechanism and kinetic modeling of PEEK pyrolysis by TG/MS, Polymer, v. 40, p. 7321-7329, 1999.

PICKERING, S.J., KELLEY, R.M., KENNERLEY, J.R., RUDD, C.D., FENWICK, N.J., A Fluidized-Bed Process for the Recovery of Glass Fibres from Scrap Thermoset Composite, Composites. Science and Technology, v. 60, p. 509–523, 2000.

PILLAI, K.K., "Devolatilization and Combustion of Large Coal Particles in a Fluidized Bed", Journal of the Institute of Energy, p.3-7, v.58 March 1985.

PILOYAN, F. O., RAYBCHIKOV, I. O., NOVIKOVA, O., S., Nature (London), 212, 1966.

PINTO F, COSTA P., GULYURTLU I., CABRITA I., Pyrolysis of plastic wastes. Effect of plastic waste composition on product yield, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 51, p. 39-55, 1999.

PISKORZ J., RADLEIN D. S. A. G., SCOTT D. S. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 9, p. 121-137, 1986.

PISKORZ J., RADLEIN D. S. A. G., SCOTT D. S., CZERNIK S., Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 16, p. 127-142, 1989.

PONOMARENKO A.T., KLASON C., KAZONTSEVA N.E., BUZIN M.I., ALEXANDRE M., DUBOIS P., TCHMUTIN I.A., SHEVCHENKO V. G., JEROME

R., J., Thermogravimetry as a Method for Investigating the Thermal Stability of Polymer Composites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 55, p. 537-549, 1999.

QI Y., LI W., CHEN H., LI B., Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and 0.6% O2–N2 atmosphere, Fuel, v. 83, p. 705-712, 2004.

RAINVILLE, E. D., Special Functions, Chelsea Publishing Company, New YorK, 1960.

RANZ W. E., MARSHALL W. R., Evaporation from drops I, Chemical Engineering Progress, v. 48, p.141-152, 1958.

READING M., DOLLIMORE D., WHITEHEAD R., The of meaningful kinetic for solid state decomposition reactions. Journal of Thermal Analysis; v.37; p.2165-2188, 1991.

REATTCH, C.J., DOLLIMORE, D. An Introduction to Thermogravimetry, London, 2nd ed., Heyden and Sons, 1975.

RAJAN, R.R., WEN C.Y., A comprehensive model for fluidized bed coal combustors, AIChE Journal, v. 26, p.642-655, 1980.

REICH L.; STIVALA S.S., Computer-determined kinetic parameters from TG curves, Thermochimica Acta, 36, 103-105, 1980.

REINA J., VELO E., PUIGJANER L., Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood, Thermochimica Acta, v. 320, p. 161-167, 1998.

RICHARDSON, J. F. E ZAKI N. W., Sedimentation and fluidization: Part I, Trans. Inst. Chem. Eng., v. 32, p. 35-43, 1954.

RICHARDSON, J.F; JEROMINO, M.A.S., Velocity voidage relations for sedimentation and fluidization, Chemical Engineering Science, v.39, p.1419-1427, 1979.

ROBERTS, A. F., A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, Combustion and Flame, v.14, p.261-272, 1970.

ROSA, V. M. Modificação de Resinas de Poliéster Insaturado com Poli(organossiloxanos).Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 106 p. Tese (Doutorado).

ROWE, P. N., Prediction of bubble size in a gas fluidized bed, Chemical Engineering Science, v.31, p. 285-288, 1975.

SAEED L., TOHKA A., HAAPALA M., ZEVENHOVEN R., Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process, Fuel Processing Technology, v. 85, p. 1565-1583, 2004.

SALAM, T.F., SHEN, X.L., GIBBS, B.M., A technique for determining devolatilization rates of large coal particles in a fluidized bed combustor, Fuel, v.67, p. 414-419, 1988.

SALLA, J. M., RAMIS, X., A kinetic study of the effect of three catalytic systems on the curing of an unsaturated polyester resin, Journal of Applied Polymer Science, v.51, p. 453-462, 1994.

SAMOLADA M. C., VASALOS I. A., A kinetic approach to the flash pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor, Fuel, v. 7, p.883-889, 1991.

SAMOLADA M. C., STOICOS T., VASALOS I. An investigation of the factors controlling the pyrolysis product yield of greek wood biomass in a fluidized bed, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 18, p. 127-141, 1990.

SÁNCHEZ, E. M. S., Resinas de poliéster insaturado: relação estrutura propriedade: influência da adição de copolímero Poli (Estireno-b-Isopreno-b-Estireno) nas propriedades mecânicas das resinas, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1996, 145 p, Tese (Doutorado).

SATYANARAYANA, K. E RAO, P. G., Minimum fluidization velocity at elevated temperatures, Ind. Chem. Sci., v.31, p.79-87, 1989. apud Gupta, K. C. e Sathiyamoorthy D., Fluid Bed Technology in Materials Processing, Ed., CRC Press LLC. Boca Raton, Florida, cap. 1, 1999.

SAXENA, S.C., Devolatilization and combustion characteristics of coal particles, Program Energy Combustion. Science, v. 16, p. 55-94, 1990.

SEEBAUER V., PETEK J., STAUDINGER G., Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis Fuel, v. 76, p. 1277-1282,1997.

SERÔA M. R.; CHERMONT, L. Aspectos econômicos da gestão integrada de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: IPEA (Texto para discussão nº 416) 1996.

SESTAK, J., SATAVA, V., WENDLANT, W. W., Study of the kinetics under non-isothermal conditions, Thermochimica Acta, v.7, p. 447-504, 1973.

SHARMA A., RAO T. R., Kinetics of pyrolysis of rice husk, Bioresource Technology, v. 67, p.53-59 1999.

SHEN, C.Y., JOHNSTONE F. H., Gas solid contact in fluidized beds, AIChE Journal, v. 1, p. 349-360, 1955.

SHIH, Y.F., WANG, Y.T., JENG, R.J., WEI, K.M., Explandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters I. Enhanced thermal properties and flame retardancy, Polymer Degradation and Stability, v. 86, p. 339-348, 2004.

SHIZU, K., OSAMU, I., WAKAYAMA, M.H., Method of recycling unsaturated polyester resin waste and recycling apparatus, Journal Cleaner Production, v.5, p. 308, 1997.

SIT S. P., GRACE J. R. Interphase mass transfer in an aggregative fluidized bed, Chemical Engineering Science, v. 33, p.1115-1122, 1969.

SOH S.H., LEE, D.K., CHO, Q., RAQ, Q., Low temperature pyrolysis of SMC scrap. Proceedings of the 8th Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference, Dearborn, Michigan, 7-10 November 1994.

SOLOMON, P.R., SERIO, M.A., SUUBERG, E.M., Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms, Progress. Energy Combustion Science, v. 18, p. 133-220, 1992.

SON J.E., CHOI J.H., Particle Elutriation in Fluidized Bed Combustors, Proc. Inter. Conf. Fluidbed Comb., p. 535-540, 1987.

SOROKO, V., MIKHALEV, M., MUKHLENOV, I., Calculation of the minimum height of the space above the in fluidized bed contact equipment, International Chemical engineering, v.9, p.280-291, 1969.

STUBINGTON, J.F., The Role of Coal Volatiles in Fluidized Bed Combustion, Journal of the Institute of Energy, v.53, p.191-195, 1980.

SUUBERG, E.M., PETERS, W.A., HOWARD, J.B., Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysys of pulverized coal - implications for combustion, 17th International Symposium on Combustion The Combustion Institute, p.117-130, 1978.

SØRUM L., GRØNLI M. G., HUSTAD J. E., Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, Fuel, v. 80, p. 1217-1227, 2001.

SOUZA-SANTOS, M.L., Comprehensive modelling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers, Fuel, v. 68, p. 1507-1520, 1989.

SRIRAMULU, S., SANE, S., AGARWAL, P., MATHEWS, T., Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 1 – Combustion of carbon in bubbling beds", Fuel, v.75, p.1351-1362, 1996.

SRINIVASAN, R.A., SRIRAMULU, S., KULASEKARAN, S., AGARWAL, P.K., Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 2 – Combustion of gases, Fuel, v. 77, p. 1033-1049, 1998.

STILES H. N., KANDIYOTI R., Secondary reactions of flash pyrolysis tars measured in a fluidized bed pyrolysis reactor with some novel design features Fuel, v. 68, p. 275-282, 1989.

STOMPEL Z. J., BARTLE K. D., FRERE B., Structural analysis of tars from fluidized-bed pyrolysis of coal. 1. Gas-liquid chromatography of aliphatic and aromatic subfractions, Fuel, v. 61, p. 817-823, 1982.

TAKAO M. ET. AL., Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new a reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere, Chemical Engineering Journal, v.82, p. 173-181, 2001.

TAKARADA T., TONISHI T., TAKEZAWA H., KATO K., Pyrolysis of Yallourn coal in a powder-particle fluidized bed, Fuel, v. 71, p. 1087-1092, 1992.

TANG, W. K., NEIL W. K., Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of cellulose, Journal of Applied Polymer Science, v.6, p.65-81, 1964.

TORRES, A., DEMARCO I., CABALLERO, B.M., LARESGOITI, M.F., LEGARRETA, J.A., CABRERO, M.A., GONZÁLEZ A., CHOMÓN, M.J., GONDRA, K., Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained, Fuel, v. 79, p. 897-902, 2000.

TOOMEY, R. D., JOHNSTONE H.F., Gas fluidization of solid particles, Chemical. Engineering Progress v.48, p. 220-226, 1952.

TYLER, R.J. Flash pyrolysis of coals. 1. Devolatilization of a Victorian brown coal in a small fluidized-bed reactor, Fuel, v 58, p. 680-686, 1979.

TYLER R. J., Flash pyrolysis of coals. Devolatilization of bituminous coals in a small fluidized-bed reactor, Fuel, v. 59, p. 218-226, 1980.

VAN DOOREN A. A., MULLER, W. B., Effects experimental variables on the determination of kinetics parameters with diferential scanning calorimetry II. Calculation procedure of Freeman and Carroll, Thermochimica Acta, v. 65, p. 269-284, 1983.

VARHEGYIF G., ANTAL. M. J., SZEKELY T., SZABO P., Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse, Energy and Fuels, v.3. p. 329-335.

VIJAYAKUMAR, C.T., VIJAYAKUMAR, S., SIVASAMY, P., Thermal degradation of HET-acid based unsaturated polyester resins: a kinetic analysis of thermogravimetric data, Thermochimica Acta, v. 168, p. 259-263, 1991.

VLAEV L. T, MARKOVSKA I. G., LYUBCHEV L. A., Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk, Thermochimica Acta, v. 406, p. 1-7, 2003.

VUTHALURU H. B., Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis, Fuel Processing Technology, v. 85, p.141-155. 2004.

VYAZOVKIN S. V., LESNIKOVICH A. I., Error in determining activation energy caused by the wrong choice of process model, Thermochimica Acta, v.165, p. 11-15, 1990.

WARD, S. E BRASLAW, J., Experimental Weight-loss kinetics of wood pyrolysis under Vacuum, Combustion and Flame, v.61, p.261-269, 1985.

WEN, C.Y., YU Y.H., A generalised method for predicting minimum fluidization velocity, AIChE J. v.12, p. 610-619, 1966.

WEN, C.Y., CHEN, L.H., Fluidized bed freeboard phenomena: entrainment and elutriation, AIChE Journal., Vol. 28(1), p. 117-128, 1982.

WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis 3nd. Edition. Wiley. New York, 1986.

WERTHER, J., Bubbles in gas fluidized bed. I and II, Trans. Inst. Chem. Eng., v.52, p.149-157, 1974.

WIEBECK, H., PIVA, A. M. Reciclagem mecânica do PVC. São Paulo: Instituído do PVC, 1999, 98 p.

WILLIAMS P. T., BESLER S., TAYLOR D. T., The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition, Fuel, v. 69, p. 1474-1482, 1990.

WILLIAMS P. T., BESLER S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components Fuel, v. 74, p. 1277-1283, 1995.

WILLIANS E. A., WILLIANS P. T., Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastics waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 40-41, p. 347-363, 1997.

WILLIAMS P. T., WILLIAMS E. A., Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 51, p. 107-126, 1999.

WINTER, H., MOSTERT, H.A.M., SMEETS, P.J.H.M., PASS, G., Recycling of sheet-molding compounds by chemical routes, Journal of Applied Polymer Science, v. 57, p. 1409-1417.

WU C. H., CHANG C. Y, HOR J. L., On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics, Waste Management, v. 13, p. 221-231, 1993.

WU C. H., CHANG C.Y., HOR J.L., SHIH S.M., CHEN L.W., Pyrolysis kinetics of waste PVC at high conversion, Chemical Engineering Journal, v.55, p.87-92, 1994.

WU CHAO-HSIUNG, CHANG CHING-YUAN, LIN JYH-PING, HWANG JIANN-YUAN, Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: pyrolysis kinetics, Fuel, v. 76, p. 1151-1157, 1997.

YANG, J., MIRANDA, R., ROY, C., Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers, Polymer Degradation and Stability, v. 73, p. 455-461, 2001.

YAN, H. M., HEIDENREICH, C., ZHANG, D. K., Mathematical modeling of a bubbling fluidized bed coal gasifier and the significance of net flow, Fuel, v.77, p. 1067-1079, 1998.

YATES, J. G., Fundamentals of Fluidized-Bed Chemical Processes, London: Butterworths, 221, 1983.

YATES, J.G., ROWE, P.N., A model for chemical reaction in the freeboard region above a fluidized bed, Trans. IChemE, v. 55, p. 137-142, 1977.

YOON, K.H., DIBENEDETTO, A. T., HUANG, S.J., Recycling of unsaturated polyester resin using propylene glycol, Polymer, v. 38, p. 2281-2285, 1997.

ZANIN, M., MANCINI D. S., Resíduos plásticos e reciclagem: Aspectos gerais e tecnologia, São Carlos, EdUFSCar, 2004, 143 p.

ZBIGNIEW, J. Handbook of polymer synthesis, New York, Marcel Deker, Inc, 1998, p. 645-679.

ZENZ, F. A., Calculate Fluidization Rates, Petroleum Refiner, v.36, p.147-155, 1957.

ZHANG S., YAN Y., LI T., REN Z., Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass, Bioresource Technology, v. 96, p. 545-550, 2005.

ZSAKÓ, J., Thermal Analysis, Ed. Z. D. Zivkovic, University of Beograd, Bor, Yugoslavia, p.167, 1984.

ZSAKÓ, J., Kinetics analysis of Thermogravimetric data, The Journal of Physical Chemistry, 72, 2406-2411, 1968.

ZSAKÓ J. E ZSAKÓ J. JR., Kinetic analisys of thermogravimetric data, Journal of thermal analysis, v. 19, p. 333 - 345, 1980.

Apêndices A

A.1 PROGRAMA EM MATLAB 6.5 PARA O CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.

```
%  Script file: Balança Termogravimétrica.m
%
%    ***************************************************************
%    *        Universidade Estadual de Campinas                *
%    *        Faculdade de Engenharia Mecânica                 *
%    *        Departamento Engenharia Térmica e Fluidos                *
%    ***************************************************************
%Objetivos:
%*************************************************************************
% Este programa calcula os parâmetros cinéticos da reação de pirólise     *
%*************************************************************************
% Dados Pessoais:
%     Data            Programador            Discrição
% ============        ===========            ============
%   09/03/2004        G.F.da Silva           Codigo original

s=importdata('resi.txt');
s1=importdata('resi.txt');
time=s(:,1);
```

```
Temp=s(:,2);
T = (273.15 + Temp);
time1=s1(:,1);
Temp1=s1(:,2);
T1 = (273.15 + Temp1);
teta=T./T(1);
Tett = 1./T;
Tett2 = 1./teta;
Temperatura = Tett(20:end);
teta1=T1./T1(1);
mass =(s(:,3));
massa=abs(s(:,3));
massa1=abs(s1(:,3));
wo=5.40;
w =(wo -(wo.*massa/100))/wo;
w1=w(30:end);
Tr = T(30:end);
wd=w(2:end);
wo1=5.44;
wS =(wo -(wo1.*massa1/100))/wo;
tetad=teta(2:end);
%[C,D]=ellip(6,10,20,0.1);
%ws=filter(C,D,w);
%w1=w(1);
%wf = w(end);
alfa = (w(1) - w)/(w(1)-w(end));
alfas = (wS(1) - wS)/wS(1);
fw=(1-alfa(75:116));
fw1 = (1-alfa);
fwd=fw(2:end);
```

```
%-------------------------Derivadas----------------------------------------
derivada = diff(alfa)/(time(2)-time(1));
derivada2 = diff(alfas)/(T1(2)-T1(1));
%deriv1 = differentiate(alfa,time);
deri = diff(alfa)/(time(2)-time(1));
%dalfas1 = diff(alfas)/(time1(2)-time1(1));
 dalfa = diff(alfa)/(T(2)-T(1));
 dalfaS = diff(alfas)/(teta1(2)-teta1(1));
%--------------------------------------FILTROS-----------------------------
[B,A]=ellip(1,10,20,0.1);
fs=filter(B,A,derivada);
[C,D]=ellip(1,10,20,0.1);
Fs=filter(C,D,derivada2);
[F,G]=ellip(1,10,20,0.1);
Ds=filter(F,G,deri);
[H,I]=ellip(1,10,20,0.1);
Ds=filter(H,I,dalfaS);

Der=diff(alfa)/(T(2)-T(1));
%dalfa1=dalfa(10:30:200);
Dss = Ds(132:2:216);



Tp=T(2:end);
Tpss = Tp(132:2:216);
Tp1=T1(2:end);
t=time(2:end);
ts = t(132:2:216);
tS=time1(2:end);
```

```
beta=[0.1;4;0.02;0.02];
reactantes = [Dss Tpss ts];
%*********************************************************************

%save taxa21 w1 Tr
%save taxa20 reactantes fs beta
%dados = [fs Tp t w(1:238)];
%save ta dados
fsss=fs(1:8:238);
FSSS=Fs(1:8:238);
Tps =Tp(1:8:238);
tp = teta(1:8:238);
alf = alfa(1:8:238);
REAC= [fsss Tps tp alf];
[E,F] = ellip(1,10,20,0.1);
fc = filter(E,F,fsss);


%==========================Metodo de Coats and Redferm============
T2 = T(75:116).^2;
ga = -log(fw);
X= log(ga./(T2));
TTT =Tett(75:116);
coef = polyfit(TTT,X,1);
b = coef(1);
a = coef(2);

 YX= log(-fs(25:end));
 LnW = log(w(24:end));
%  Matriz = [YX LnW];
```

```
 Temp2 = - Temperatura;
% Y1 = X1/(T1.^2);
%============================Metodo de Achar e col================

r = Ds(58:111);
 fa = fw1(58:111);
  Res=r./fa;
 R = log(Res);
 TTT2 = Tett2(58:111);
 R1 = R(1:10:end);
 TTT21 = TTT2(1:10:end);

%==========================Gráficos============================
figure(1)
plot(Tp,fs,'-r',Tp1,Fs,'b-');
 title ('\bf Deriva da curva de TGA para a taxa 20 graus Celsius por minuto');
 xlabel ('\bf Temperatura (K)');
ylabel ('\bfdX/dT ');
legend('\fontsize{8}\bf d_p=4 mm','\fontsize{8}\bf dp=1 mm')
grid on
%==================================================================
figure(2)
plot(Temp,massa,'b',Temp1,massa1,'r')
title ('\bf Conversão para taxa de aqueciemto de 20 o^C/min');
 xlabel ('\bf Tempo(min)');
 ylabel ('\bf Conversão ');
 legend('\fontsize{8}\bf d_p=4 mm','\fontsize{8}\bf d_p=1 mm')
grid on
%==================================================================
figure(3)
```

```
plot(T,w,'b',T1,wS,'r')
title ('\bf Variação da perda de massa para taxa de aqueciemto de 20 o^C/min');
 xlabel ('\bfTemperatura  (K)');
 ylabel ('\bfPerda de massa ');
 legend('\fontsize{8}\bf d_p=4 mm','\fontsize{8}\bf d_p=1 mm')
grid on
%-----------------------------------------------------------------------

 figure(4)
 plot(Tps,fsss,'b-o',Tps,FSSS,'r-+')
% title ('\bf Variação da perda de massa para taxa de aqueciemto de 20 o^C/min');
  xlabel ('\bfTemperatura  (K)');
ylabel ('\bfdX/dT ');
%  legend('\fontsize{8}\bf d_p=0.59 mm','\fontsize{8}\bf d_p=4mm')
 grid on
 %-----------------------------------------------------------------------
 figure(5)
 plot(time,T,'b-o')
% % title ('\bf Variação da perda de massa para taxa de aquecimentoto de 20 o^C/min');
%   xlabel ('\bfTemperatura  (K)');
% ylabel ('\bfdX/dT ');
% %  legend('\fontsize{8}\bf d_p=0.59 mm','\fontsize{8}\bf d_p=4mm')
 grid on
 figure(6)
 plot(Tpss,Dss,'b-o')
% % title ('\bf Variação da perda de massa para taxa de aquecimentoto de 20 o^C/min');
%   xlabel ('\bfTemperatura  (K)');
% ylabel ('\bfdX/dT ');
% %  legend('\fontsize{8}\bf d_p=0.59 mm','\fontsize{8}\bf d_p=4mm')
 grid on
```

```
 figure(7)
plot(Tp,Ds,'b-o')
% % title ('\bf Variação da perda de massa para taxa de aquecimento de 20 o^C/min');
%   xlabel ('\bfTemperatura  (K)');
% ylabel ('\bfdX/dT ');
% %  legend('\fontsize{8}\bf d_p=0.59 mm','\fontsize{8}\bf d_p=4mm')
 grid on
```

A.2 PROGRAMA EM MATLAB 6.5 PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS FLUIDINÂMICOS DO REATROR DE LEITO FLUIDIZADO.

```
function [Umf,Uo,H_total,area,D] =  incinerador_fluidizado (n,m)
%  Script file: Leito_fluidizadoguide.m
%
%    ****************************************************************
%    *         Universidade Estadual de Campinas                *
%    *         Faculdade de Engenharia Mecânica                 *
%    *         Departamento Engenharia Térmica e Fluidos                 *
%    ****************************************************************
%Objetivos:
%*************************************************************************
% Este programa calcula as equações fluidnâmicas do reator de leito fluidizado                    *
% ************************************************************************
% Dados Pessoais:
%     Data            Programador              Discrição
%  ============        ===========            ============
%   09/03/2004         G.F.da Silva              Codigo original
%
% Definiçao das variaveis:
%-------------------------------------------------------------------------
```

```
%A       ==    Área do reator de Leito (seção transversal do leito)
%Ar      ==    Número de Arquimedes
%D       ==    Diâmetro do Leito
%Dab     ==    Difusividade efetiva
%D_b     ==    Diâmetro da bolha
%dp      ==    Diâmetro da partícula
%dp      ==    Diâmetro da partícula
%Eb      ==    Fração realtiva da fase de bolha
%E_mf    ==    Porosidade do leito nas condições de mínima fluidização
%g       ==    Aceleração da gravidade
%H       ==    Altura do leito em expansão
%H_mf    ==    Altura do leito nas condições de mínima fluidização
%K_m     ==    Coeficiente de transferência de massa
%M       ==    Massa de sólido no leito
%P       ==    Pressão no Leito
%R       ==    Constante universal dos gases
%Re_mf   ==    Número de Reynods
%ro_g    ==    Densidade do gás
%ro_s    ==    Densidade do Sólido inerte (rP)
%Sigma   ==    Fração relativa da  fase de bolha
%T       ==    Temperatura do leito
%u       ==    Viscosidade do ar (ar)
%U_b     ==    Velocidade de ascensão da bolha
%U_mf    ==    Velocidade mínima de fluidização
%U_e     ==    Velocidade do gás na emulsão
%vis     ==    Viscosidade inicial do ar
%V_b     ==    Volume da fase de bolha
%V_e     ==    Volume da fase de emulsão
% O usuario deve entrar com os coeficientes da equaçao.
%-----------------------------------------------------------------------
```

```
%Análise Elementar
obj = findobj(gcf,'Tag','C1');
C1=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','H2');
H2=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','S3');
S3=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','O4');
O4=str2double(get(obj, 'String'));
%  Análise Imediata
obj = findobj(gcf,'Tag','Cfixo');
Cfixo=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','volateis');
volateis=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','umidade');
umidade=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','cinzas');
cinzas=str2double(get(obj, 'String'));
%   Dados de Entrada do Inerte
obj = findobj(gcf,'Tag','dpi');
dpi=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','ros_i');
ros_i=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','esf');
esf=str2double(get(obj, 'String'));
%   Dados de Entrada do Combustível (Resíduos sólido)
obj = findobj(gcf,'Tag','dpr');
dpr=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','roc');
roc=str2double(get(obj, 'String'));
```

```
obj = findobj(gcf,'Tag','Mc');
Mc=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','PCI');
PCI=str2double(get(obj, 'String'));
%      Dados de Operação
obj = findobj(gcf,'Tag','Tc');
Tc=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','alfa');
alfa=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','n');
n=str2double(get(obj, 'String'));
obj = findobj(gcf,'Tag','m');
m=str2double(get(obj, 'String'));
%*************************************************************************

            % Cálculo do ar teórico
S = 110.4;    % Parâmetro da Lei de Sutherland
T = Tc + 273.15;
g=9.81;              % (m/s)
dp = 1.13*dpi;
V_art = 0.0889*C1 + 0.265*H2 + 0.0333*S3 - 0.033*O4    %Nm^3/kg de combustivel
V_ar = V_art*Mc*(T/273.15)   %    Vazão de ar m^3/h
vazao = alfa*V_ar
VO2 = 0.21*(alfa - 1)*V_ar;       % m^3/h
Co = 2.18e-3;       %Concentração de O2 em kmol/m^3
Dab=206e-6;
Dg = Dab*(T/273.15)^1.75;
%*************************************************************************
%                    Viscosidade do Ar
vis_o = 1.8e-5;         % viscosidade do Ar 1 atm e 20ºC S=110.4;
```

```
vis=vis_o*((T/273.15)^(3/2))*((273.15+S)/(T+S));
%*************************************************************************
%     Densidade do Ar
ro_ar = (101300)/(287*T);     %   kg/m^3
%*************************************************************************
     %     Número de Arquimedes
Ar=(ro_ar*(dp^3)*g*ros_i)/vis^2;
%*************************************************************************
%          Porosidade do leito nas condições de mínima fluidização
Emf=0.586*(1/Ar)^0.029*((ro_ar/ros_i)^0.021)
%*************************************************************************
%           Cálculo da velocidade terminal do inerte
d = dp*(ro_ar*g*(ros_i-ro_ar)/vis^2)^(1/3);
U = ((18/d^2) + (2.335 - 1.744*esf)/d^0.5)^(-1);
Ut = U*((vis*(ros_i-ro_ar)*g)/(ro_ar^2))^(1/3)
%*************************************************************************
%     Velocidade Mínima de Fluidização
if n == 1.0
   esf =0.67;
   Emf=0.586*esf^(-0.72)*(vis^2/(ro_ar*g*(ros_i-ro_ar)*dp^3))^0.029*(ro_ar/ros_i)^0.021;
   %Emf = 0.5;
      a1=1.75/((Emf^3)*esf);
      b1=(150*(1-Emf))/(Emf^3*esf^2);
      c1=-Ar;
      disc=b1^2 - 4*a1*c1;
      Remf1=(-b1 + sqrt(disc))/(2*a1);
      Umf=(Remf1*vis)/(ro_ar*dp);
      %Hmf=Mi/(A*ros_i*(1-Emf));
      %Uo=fb*Umf;
      %H = Hmf*(1 + 14.314*((Uo-Umf)^0.738*dp^1.006*ros^0.376)...
```

```
        %/(Umf^0.937*rog^0.126));
%Dbm=0.652*(A*(Uo-Umf))^0.4;
%Dbo=0.000376*(Uo-Umf)^2;
%Db=Dbm-(Dbm-Dbo)*exp(-0.3*H/2*D);
%Db= 0.239*(((Uo - Umf)^0.4)/(g^0.2*H)*((H + 0.1272)^1.8 - 0.0244));
%Ub=Uo - Umf + 0.711*(g*Db)^(1/2);
%Eb=(Uo-Umf)/Ub;
%Dab_0= 16e-6;            % Cremasso
%Dab=Dab_0*(T/To)^1.75;
%Km=Umf/4 + ((4*Dab*Emf*Ub)/(Db*pi))^0.5;
    % Re=(dp*Umf*rog)/u
  elseif n == 2.0
    Umf=(vis/(ro_ar*dp))*((1135.7 + 0.0408*Ar)^(1/2)-33.7);   % Wen and Yu
  elseif n == 3.0
    Umf=(vis/(ro_ar*dp))*((25.3^2 + 0.0408*Ar)^(1/2)-25.3);     % Babu et al 1978
  elseif n == 4.0
     Umf=(vis/(ro_ar*dp))*((739.84 + 0.0408*Ar)^(1/2)-27.2);    % Grace
   elseif n == 5.0
     Umf=(vis/(ro_ar*dp))*((660.49 + 0.0365*Ar)^(1/2)-25.7);    % Richardson
  else n == 6.0
    Umf=(vis/(ro_ar*dp))*((823.69 + 0.0494*Ar)^(1/2)-28.7);   % Chitester et al.
  end
%*************************************************************************
%            Número Reynolds
Rep = Umf*dp*ro_ar/vis;

%*************************************************************************
%                Velocidade de Trabalho
U_trabalho = Ut/2
%*************************************************************************
```

```
%                Cálculo da área do reator
area = V_ar/(U_trabalho*3600);
%*********************************************************************
%                Diâmetro do Reator
D = sqrt((4*area)/pi);
Hmf = D/2
%*********************************************************************
%               Velocidade de Operação
Uo =vazao/(area*3600) ;
fb=Uo/Umf;
%**********************************************************************
%Sh = 2;
tc = (roc*dpr^2*Cfixo)/(24*Dg*Co)
%bed = Mc*tc/3600;
Mi =Hmf*area*ros_i*(1-Emf)
Q_combus = Mc*PCI

%/(12*Co*area*((U-Uo)*(1- exp(-X))+Uo)) + (dpr^2)/(96*Sh*Dg*Co)
%**********************************************************************
%             Altura do leito espandido

 H = Hmf*(1 + 14.314*((Uo-Umf)^0.738*dp^1.006*ros_i^0.376)...
         /(Umf^0.937*ro_ar^0.126))          % Babu et al.
%**********************************************************************
%                    Diâmetro da bolha
Dbm=0.652*(area*(Uo-Umf))^0.4;
Dbo=0.000376*(Uo-Umf)^2;
Db=Dbm-(Dbm-Dbo)*exp(-0.3*H/2*D);          % Mori & Wen 1975)
%**********************************************************************
%               Velocidade de Ascensão da bolha
```

```
Ub=Uo - Umf + 0.711*sqrt(g*Db);
%*********************************************************************
%       Fração Relativa
sigma = (Uo - Umf)/Ub;
%*********************************************************************
%       Velocidade do gás na emulsão
Ue = Umf/(Emf*(1-sigma));
%**********************************************************************
%           cross flow factor
Kq = 0.75*Umf + (0.95*g^0.25*Dg^0.5)/Db^0.25;
ab = 6/Db;
X = (Kq*ab*sigma*H)/Uo;
%Sh = 2;        %Sherwood number
%**********************************************************************
%           Tempo de queima da particula de carbono
%tc = Cfixo/(12*Co*area*((U-Uo)*(1- exp(-X))+Uo)) + (dpr^2*roc)/(96*Sh*Dg*Co)
%**********************************************************************
%     TDH  Altura de desprendimento de transporte
if m == 1
   TDH = 1200*Hmf*(Rep^1.55)*Ar^(-1)     %  Fournol et al 1973
elseif m == 2
   TDH = 4.47*Db^0.5      %  Horio et al 1980
elseif m == 3
   TDH = 0.85*U^1.2*(7.33 - 1.2*log10(Uo))     %Amitin 1968
else m == 4
   TDH = 18.2*Db        % Zenz and Weil 1958
end
%**********************************************************************
%         freeboard
Hf = 1.25*TDH;
```

```
H_total = H + Hf;
%*********************************************************************
Val1=num2str(Umf);
Val2=num2str(Uo);
Val3=num2str(fb);
Val4=num2str(H_total);
%Val5=num2str(Hmf);
%Val5=num2str(tc);
Val5=num2str(area);
Val6=num2str(D);
%Val7=num2str(Ut);

obj = findobj(gcf,'Tag','Umf');
set(obj, 'String', Val1);
obj = findobj(gcf,'Tag','Uo');
set(obj, 'String', Val2);
obj = findobj(gcf,'Tag','fb');
set(obj, 'String', Val3);
obj = findobj(gcf,'Tag','H_total');
set(obj, 'String', Val4);
obj = findobj(gcf,'Tag','area');
set(obj, 'String', Val5);
obj = findobj(gcf,'Tag','D');
set(obj, 'String', Val6);
%obj = findobj(gcf,'Tag','area');
%set(obj, 'String', Val7);
%obj = findobj(gcf,'Tag','');
%set(obj, 'String', Val8);
%obj = findobj(gcf,'Tag','Ut');
%set(obj, 'String', Val9);
```