

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR FÁBIO NASCIMENTO
DA SILVA E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 26/02/09


.....
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Estudo da Pirólise de Poliamida-12 em Leito Fluidizado Borbulhante

Autor: **Fábio Nascimento da Silva**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

25/2009

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

Estudo da Pirólise de Poliamida-12 em Leito Fluidizado Borbulhante

Autor: Fábio Nascimento da Silva
Orientador: Caio Glauco Sánchez

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e Fluídos

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
S.P. – Brasil

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

Si38e Silva, Fábio Nascimento da
 Estudo da pirólise de poliamida-12 em leito
 fluidizado borbulhante / Fábio Nascimento da Silva. --
 Campinas, SP: [s.n.], 2009.

 Orientador: Caio Glauco Sánchez.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Poliamidas. 2. Pirólise. 3. Reciclagem. 4.
 Polímeros. 5. Leito fluidizado. I. Sánchez, Caio Glauco.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of pyrolysis of polyamide-12 in bubbling fluidized bed

Palavras-chave em Inglês: Polyamide-12, Pyrolysis, Recycling, Polymers,
Fluidized bed

Área de concentração: Engenharia Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Antonio Moreira dos Santos, João Sinézio de Carvalho
Campos

Data da defesa: 26/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

Estudo da Pirólise de Poliamida-12 em Leito Fluidizado Borbulhante

Autor: Fábio Nascimento da Silva

Orientador: Caio Glauco Sánchez

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos
USP/São Carlos



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos
FEQ/UNICAMP

Campinas, 26 de fevereiro de 2009

Dedicatória

A Deus, para Sua honra e glória;

A meus pais: Maria Inês Nascimento da Silva e Marco Antônio da Silva;

A meus irmãos: Felipe, Victor e Alexandre;

À Mayara Camillo dos Reis, minha amada.

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer a Deus pela capacitação derramada, pela motivação e por tantas vezes ter sido o porto seguro, onde busquei as respostas e o entendimento para os problemas.

Agradeço, também, a CAPES pela bolsa concedida, sem a qual seria impossível dar prosseguimento a essa dissertação e ao pessoal do CenPRA pelo fornecimento do material para pesquisa.

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez e Prof. Dra. Elisabete Maria Saraiva Sanchez, pela orientação e tempo disponibilizados, pela paciência e espírito de docência incomparável.

A todos da minha família, sem exceção, pois cada um colaborou de maneira singular, em especial aos meus pais, Dona Maria e Seu Marcão por me prepararem para o sinuoso caminho da vida e por me ajudarem das mais diversas maneiras possíveis.

Aos meus colegas de mestrado e da vida que muito colaboraram para a solução das mais diversas dúvidas, além de fomentarem tantas outras, com quem tive o privilégio de dividir bons meses de trabalho e de risadas: Flávio e Renata Figueiredo, Estaner Romão, Jonatas Aoyagi, Cláudia Cavani, Sheila “Regina”, Paulo Lenço, Fátima Lino e Eduardo Ferreira.

Ao pessoal da área técnica e administrativa, que foram os principais colaboradores para a realização prática desse trabalho: Luis Zanaga, Luiz Gama e Cleusinha.

E não poderia deixar de agradecer àquela que colaborou para que eu abrisse os olhos para o novo: Mayara Camillo dos Reis e sua célebre frase “ora que melhora”.

A todos a minha mais sincera e eterna gratidão.

*“Do homem são as preparações do coração,
mas do Senhor a resposta da língua.
Todos os caminhos do homem são puros aos seus olhos,
mas o Senhor pesa o espírito.
Confia ao Senhor as tuas obras,
e teus pensamentos serão estabelecidos.”
(Pv 16: 1-3)*

Resumo

Da Silva, Fábio Nascimento, *Estudo da Pirólise de Poliamida-12 em Leito Fluidizado Borbulhante*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 184 p. Dissertação (Mestrado).

O objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a degradação térmica de poliamida-12 obtida como resíduo de processos de prototipagem rápida por via pirolítica para obtenção de produtos líquidos e gasosos que possam ser usados como insumos e para a geração de energia em indústrias. Foram utilizadas diferentes configurações no leito fluidizado, alterando parâmetros de temperatura, velocidade de fluidização e altura do leito de inerte. A poliamida-12 é utilizada em máquinas de prototipagem rápida para confecção de moldes e peças. Após cerca de 250 horas de utilização, o material perde suas características originais sendo, então, descartado. O descarte da poliamida é feito armazenando o material em tambores até que seja elaborada uma solução alternativa. O estudo da pirólise de poliamida-12 apontou que o material é convertido em gás e produto líquido, não sendo gerado resíduo sólido após o processo. O gás gerado possui concentrações consideráveis de H_2 e N_2 . Foi demonstrado que baixas velocidades de fluidização e elevadas temperaturas favorecem a formação de gás, contudo, a altura do leito fixo não influenciou de maneira significativa os resultados. O estudo comprova a aplicabilidade da reciclagem de PA-12 por processos de pirólise, gerando basicamente gás de síntese.

Palavras Chave:

Poliamida-12, pirólise, reciclagem, pirólise de polímeros.

Abstract

Da Silva, Fábio Nascimento, *Study of Pyrolysis of Polyamide-12 in Bubbling Fluidized Bed*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 184 p. Dissertação (Mestrado)

The aim of this work is to evaluate the thermal degradation by pyrolysis of polyamide-12 obtained as residue from rapid prototyping processes for generation of liquids and gaseous products that should be used as supplies and to energy generation on industries. Were utilized different bed's configurations, changing parameters as temperature, fluidization air speed and inert bed's height. The polyamide-12 is utilized in rapid prototyping machines for the confection of moulds and pieces. After about 250 hours of utilization, the material loses its original characteristics and it is discarded. The discard of used polyamide has been done by saving the material in gallons until another way be elaborated. The study of pyrolysis of polyamide-12 shown the material conversion into gas and liquid product, without production of solid waste after the process. The gas has considerable concentrations of H_2 and N_2 . It was demonstrated that low fluidized gas speed and high temperatures increases the gas formation, however, the fixed bed height did not have several influence in the results. This study confirms the applicability of PA-12 recycling by pyrolysis processes, generating synthesis gas.

Key Words:

Polyamide-12, pyrolysis, recycling, polymers pyrolysis.

Índice

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xix
1. Introdução	1
2. Objetivo	7
3. Revisão da Literatura	8
3.1. Polímeros	8
3.1.1. Borrachas	10
3.1.2. Plásticos	11
3.1.3. Fibras	12
3.2. Poliamidas	13
3.2.1. Obtenção de Poliamidas	13
3.2.2. Propriedades	15
3.2.3. Poliamida-12	16
3.3. Prototipagem Rápida	17
3.3.1. Classificação dos Processos de Prototipagem Rápida	20
3.3.1.1. Estereolitografia	22
3.3.1.2. Modelagem por deposição de material fundido	23
3.3.1.3. Impressão tridimensional	24
3.3.1.4. Colagem de placas com adesivos	25
3.3.1.5. Solid ground curing	27
3.3.1.6. Ballistic particle manufacture	28
3.3.2. Sinterização Seletiva a Laser	29
3.3.2.1. Materiais utilizados em SLS	31

3.3.2.2. Aplicações de SLS na medicina	33
3.4. Pirólise	36
3.4.1. Pirólise de Resíduos	39
3.4.2. Pirólise de Polímeros	42
3.4.3. Mecanismos de Degradação	43
3.4.4. Produtos Obtidos	46
3.4.4.1. Gases	46
3.4.4.2. Óleos	47
3.4.4.3. Petroquímicos	48
3.4.5. Pirólise de Poliamida	48
4. Materiais e Métodos	54
4.1. Caracterização do Material	55
4.1.1. Análise Granulométrica	55
4.1.2. Análise de Microscopia Eletrônica	56
4.1.3. Análise Imediata	56
4.1.4. Análise Elementar	57
4.1.5. Determinação do Poder Calorífico Superior	57
4.1.6. Ensaios em Balança Termogravimétrica	58
4.2. Ensaios em Leito Fluidizado Borbulhante	59
4.2.1. Reator de Leito Fluidizado	60
4.2.2. Sistema de Aquecimento	62
4.2.3. Relação Ar/Combustível	63
4.2.4. Sistema de Alimentação de Sólidos	66
4.2.5. Sistema de Amostragem dos Produtos de Pirólise	67
4.2.6. Análise dos Gases de Pirólise	68
4.3. Metodologia de Utilização e Coleta	69
4.4. Problemas Ocorridos durante a Realização dos Experimentos	72
4.4.1. Alteração no Sistema de Ignição	72
4.4.2. Sistema de Alimentação de Ar Comprimido	75
4.4.3. Vazamentos	75
4.4.4. Superaquecimento das Placas de Celeron	78
4.4.5. Superalimentação do Leito Fluidizado	78
4.4.6. Saturação da Peneira Molecular	80
5. Resultados e Discussão	81

5.1. Resultados da Análise Granulométrica	81
5.2. Resultados de Microscopia Eletrônica	82
5.3. Resultados de Análise Imediata	84
5.4. Resultados da Análise Elementar	84
5.5. Resultados da Determinação do Poder Calorífico Superior	86
5.6. Resultados de Análises Termogravimétricas	87
5.7. Dados Colhidos nos Ensaio de Pirólise	90
5.8. Perfil de Temperaturas no Leito Fluidizado	91
5.9. Produtos Contidos nos Gases	92
5.10. Balanço de Carbono	100
5.11. Líquidos Condensáveis	104
5.12. Volume de Gases Gerados	107
6. Conclusões e Sugestões	110
6.1. Conclusões	110
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	111
7. Referências Utilizadas	112
Apêndice A. Manual da Poliamida-12 DuraForm	123
Apêndice B. Manual da Poliamida-12 PA 2200	126
Apêndice C. Tabelas de Dados Colhidos durante a Pirólise de Poliamida-12	129
Apêndice D. Gráficos de Cromatografia Gasosa Obtidos	136
Apêndice E. Cálculo da Altura do Leito Expandido e Tempo de Residência	168
Apêndice F. Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA)	170
Apêndice G. Trabalho Publicado Resultante da Pesquisa	174

Lista de Figuras

1.1. Reator pirolítico	5
3.1. Cadeia linear de polietileno	8
3.2. Contribuição na utilização de artefatos de borracha por unidade produtiva entre os anos de 2004 e 2006	11
3.3. Segmentação do mercado do plástico setorial 2006	12
3.4. Reação de formação da PA-6,6 a partir de seu material inicial	14
3.5. Reação de quebra do anel para formação da PA-12 a partir do dodecil-lactam	15
3.6. Seccionamento e escaneamento	18
3.7. Os três estágios de um sistema de PR	18
3.8. Classificação dos sistemas de Prototipagem Rápida	21
3.9. Princípio de funcionamento do SLA	22
3.10. Princípio de funcionamento do FDM	23
3.11. Diagrama esquemático do sistema 3-D Ink-jet printing	24
3.12. Princípio de funcionamento do LOM	26
3.13. Formação de um novo layer e vista da seção lateral da parte conformada	26
3.14. Diagrama esquemático do sistema Solid Ground Curing	27
3.15. Diagrama esquemático do sistema BPM	28
3.16. Diagrama esquemático do sistema de Sinterização Seletiva a Laser	30
3.17. Equipamento de SLS	30
3.18. Diferentes estágios do LPS	33
3.19. Vértices ósseas reproduzidas por SLS	35
3.20. Biomodelo de um osso trabecular osteoporoso produzido por SLS	35
3.21. Produtos primários da pirólise e aplicações	38
3.22. Despolimerização	44
3.23. Principais produtos da pirólise de PA-12	50

3.24. Comportamento de PHAs durante a degradação térmica de poliamidas	51
3.25. Cromatograma Py-GC/MS da PA-12 em 700 °C	51
3.26. Formação de nitrila do grupo amida com a ajuda de HCl	52
3.27. Cromatogramas Py-GC/MS de PA-12 e PA-12 com PVC	53
4.1. Foto da poliamida-12 utilizada	54
4.2. Foto da balança termogravimétrica utilizada	59
4.3. Representação esquemática do reator de leito fluidizado	61
4.4. Reator de leito fluidizado utilizado	62
4.5. Curva de calibração do sistema de alimentação	67
4.6. Sonda para amostragem dos produtos de pirólise	68
4.7. Foto do cromatógrafo utilizado nos ensaios de pirólise de PA-12	69
4.8. Sistema de ignição original do reator	73
4.9. Sistema de ignição construído para o reator	74
4.10. Lã de vidro tingida pela fumaça que vazou do reator	76
4.11. Imagens das juntas de amianto sem condições de utilização	77
4.12. Vazamento localizado nas conexões do sistema de escape do reator	77
4.13. Imagem das placas de celoron danificadas	78
4.14. Poliamida derretida misturada à areia no bocal de alimentação do reator	79
5.1. Tamanho de partícula por faixa diâmetro da PA-12 após sinterização	82
5.2. Imagem de PA-12 virgem obtida por MEV	83
5.3. Imagem de PA-12 sinterizada obtida por MEV	83
5.4. Análises elementares de Poliéster insaturado e Poliamida-12	86
5.5. PCS de diferentes materiais sintéticos	87
5.6. Curvas de TGA da PA2200	88
5.7. Curvas de TGA da DF12	88
5.8. Curvas de DTA da PA2200	89
5.9. Curvas de DTA da DF12	89
5.10. Perfil de temperaturas médias do leito fluidizado durante os ensaios	92
5.11. Concentração de H ₂ no gás de pirólise de DF12	94
5.12. Concentração de N ₂ no gás de pirólise de DF12	95
5.13. Concentração de CH ₄ no gás de pirólise de DF12	95
5.14. Concentração de CO no gás de pirólise de DF12	96
5.15. Concentração de CO ₂ no gás de pirólise de DF12	96
5.16. Concentração de H ₂ no gás de pirólise da PA2200	98

5.17. Concentração de N ₂ no gás de pirólise da PA2200	98
5.18. Concentração de CO no gás de pirólise da PA2200	99
5.19. Concentração de CO ₂ no gás de pirólise da PA2200	99
5.20. Concentração de carbono eliminado como produto de pirólise da poliamida DF12	103
5.21. Concentração de carbono eliminado como produto de pirólise da poliamida PA2200	104
5.22. Produto líquido obtido através da pirólise de poliamida DF12	105
5.23. Produto líquido obtido através da pirólise de poliamida PA2200	106
5.24. Gráfico do volume estimado de gases gerados durante a pirólise de poliamida DF12	109
5.25. Gráfico do volume estimado de gases gerados durante a pirólise de poliamida PA2200	109
D.1. Cromatograma de calibração	137
D.2. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 1	137
D.3. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 2	138
D.4. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 3	138
D.5. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 1	139
D.6. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 2	139
D.7. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 3	140
D.8. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H1, teste 2	140
D.9. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H2, teste 1	141
D.10. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H2, teste 2	141
D.11. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 1	142
D.12. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 2	142
D.13. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 3	143
D.14. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 1	143
D.15. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 2	144
D.16. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 3	144
D.17. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H1, teste 1	145
D.18. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H1, teste 2	145
D.19. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H2, teste 1	146
D.20. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H2, teste 2	146
D.21. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 1	147
D.22. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 2	147
D.23. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 3	148

D.24. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H2, teste 1	148
D.25. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H2, teste 3	149
D.26. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 1	149
D.27. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 2	150
D.28. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 3	150
D.29. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 1	151
D.30. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 2	151
D.31. Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 3	152
D.32. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 2	152
D.33. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 3	153
D.34. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 1	153
D.35. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H2, teste 2	154
D.36. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H2, teste 3	154
D.37. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 1	155
D.38. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 2	155
D.39. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 3	156
D.40. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 1	156
D.41. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 2	157
D.42. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 3	157
D.43. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 1	158
D.44. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 2	158
D.45. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 3	159
D.46. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 1	159
D.47. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 2	160
D.48. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 3	160
D.49. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H1, teste 2	161
D.50. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 1	161
D.51. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 2	162
D.52. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 3	162
D.53. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H1, teste 1	163
D.54. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H1, teste 2	163
D.55. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H2, teste 2	164
D.56. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H2, teste 3	164
D.57. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 1	165

D.58. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 2	165
D.59. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 3	166
D.60. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 1	166
D.61. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 2	167
D.62. Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 3	167
F.1. Equipamento de SLS localizado no CenPRA	171
F.2. Equipamento de SLS localizado no CenPRA	172
F.3. Peças conformadas com PA-12 no CenPRA	172
F.4. Próteses conformadas com PA-12 no CenPRA	173
F.5. Moldes conformados com PA-12 no CenPRA	173

Lista de Tabelas

1.1. Consumo per capita de plásticos em alguns países	2
1.2. Consumo per capita de plástico no Brasil	2
1.3. Economia de matéria-prima perdida no Brasil em 1996	4
3.1. Propriedades do pó utilizado na manufatura da PA-12	17
3.2. Propriedades mecânicas da PA-12 utilizada em sistemas de SLS	17
3.3. Diferença entre as máquinas de SLS	31
3.4. Comparação das medidas obtidas por tomografia computadorizada (TC) e do modelo	34
3.5. Variantes da tecnologia de pirólise	37
3.6. Características dos processos de pirólise	38
3.7. Comparação das tecnologias de processo de pirólise	40
3.8. Degradação pirolítica de matéria orgânica em função da temperatura	45
3.9. Composição dos gases produzidos na pirólise da mistura de plásticos	46
3.10. Principais produtos da pirólise de poliamida	49
3.11. Composição dos produtos da pirólise de PA-12 e PA-12 com PVC	52
4.1. Distribuição de ensaios de degradação térmica da PA-12 em leito fluidizado borbulhante	60
4.2. Vazões de ar e combustíveis calculadas	66
5.1. Diâmetro médio de partícula da PA2200, DF12 e material virgem	81
5.2. Resultados de análise imediata da PA2200 e DF12	84
5.3. Resultados e desvio padrão da análise elementar das poliamidas PA2200 e DF12	85
5.4. Temperatura de conversão ótima (T_O) e intervalo de emissão de voláteis (T_E) do poliéster insaturado e poliamidas PA2200 e DF12	90
5.5. Concentração média de H_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 obtida através da pirólise de poliamida DF12	93

5.6. Concentração média de H ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ obtida através da pirólise de poliamida PA2200	93
5.7. Resultados da análise elementar dos produtos líquidos gerados	100
5.8. Balanço de carbono da pirólise de poliamida DF12	102
5.9. Balanço de carbono da pirólise de poliamida PA2200	102
5.10. Massa de produto líquido gerado através da pirólise de poliamida DF12 e PA2200	105
5.11. Volume estimado de gases gerados durante a pirólise da poliamida DF12 em leito fluidizado	108
5.12. Volume estimado de gases gerados durante a pirólise da poliamida PA2200 em leito fluidizado	108
C.1. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 450 °C	130
C.2. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 550 °C	131
C.3. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 650 °C	132
C.4. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 450 °C	133
C.5. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 550 °C	134
C.6. Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 650 °C	135
E.1. Tempo de residência das partículas no reator	169

Nomenclatura

Letras Latinas

A -	Área	[m ²]
AC -	Relação ar/combustível	
Ar -	Número de Arquimedes	
c _{GAS} -	Massa de carbono presente no gás de pirólise	[kg]
c _{GLP} -	Massa de carbono presente no GLP	[kg]
c _{PA} -	Massa de carbono presente na poliamida-12	[kg]
c _{TAR} -	Massa de carbono presente no produto líquido	[kg]
C _{PA} -	Concentração de carbono da poliamida-12	[%]
C _{TAR} -	Concentração de carbono do produto líquido	[%]
d _p -	Diâmetro de partícula	[mm]
D -	Diâmetro do reator	[m]
H -	Altura do leito fixo	[m]
H _{exp} -	Altura do leito expandido	[m]
H _{mf} -	Altura mínima de fluidização	[m]
m _{AR} -	Massa de ar atmosférico	[kg]
m _{GLP} -	Massa de GLP	[kg]
m _{PA} -	Massa de poliamida-12	[kg]
m _{TAR} -	Massa de produto líquido	[kg]
mol _{AR} -	Massa molar do ar atmosférico	[kg/mol]
mol _{GLP} -	Massa molar do GLP	[kg/mol]
M -	Massa de areia do leito	[kg]
M _{AR} -	Vazão mássica de ar	[kg/s]
M _{CO2} -	Vazão mássica de CO ₂	[kg/s]
M _{GLP} -	Vazão mássica de GLP	[kg/s]
M _{H2O} -	Vazão mássica de H ₂ O	[kg/s]
M _{N2} -	Vazão mássica de N ₂	[kg/s]
N _{GLP} -	Vazão molar de GLP	[mol/h]
PCS -	Poder calorífico superior	[kcal/kg]
P _{AR} -	Pressão do ar atmosférico	[atm]
P _{GLP} -	Pressão do GLP	[atm]
Q _{AR} -	Vazão volumétrica de ar atmosférico	[Nm ³ /h]

Q_{CO_2} -	Vazão volumétrica de CO_2	$[Nm^3/s]$
Q_{GLP} -	Vazão volumétrica de GLP	$[Nm^3/h]$
Q_{H_2O} -	Vazão volumétrica de H_2O	$[Nm^3/s]$
Q_{N_2} -	Vazão volumétrica de N_2	$[Nm^3/s]$
Q_r -	Vazão volumétrica de gases no reator	$[Nm^3/s]$
R -	Constante dos gases	$[atm.l/mol.K]$
R_t -	Tempo de residência	$[s]$
t -	Tempo	$[h]$
T -	Temperatura	$[^{\circ}C]$
T_{AR} -	Temperatura do ar atmosférico	$[K]$
T_E -	Temperatura de eliminação de voláteis	$[^{\circ}C]$
T_{GLP} -	Temperatura do GLP	$[K]$
T_m -	Temperatura de fusão cristalina	$[^{\circ}C]$
T_O -	Temperatura de conversão ótima	$[^{\circ}C]$
U_0 -	Velocidade superficial de fluidização	$[m/s]$
U_{mf} -	Velocidade mínima de fluidização	$[m/s]$

Letras Gregas

ϵ_{mf} -	Porosidade do leito na condição de mínima fluidização	
ρ_{CO_2} -	Massa específica CO_2	$[kg/m^3]$
ρ_g -	Massa específica do gás	$[kg/m^3]$
ρ_{H_2O} -	Massa específica H_2O	$[kg/m^3]$
ρ_{N_2} -	Massa específica N_2	$[kg/m^3]$
ρ_s -	Massa específica dos sólidos	$[kg/m^3]$

Subscritos

0 -	Propriedade avaliada no tempo inicial
AR -	Ar atmosférico
CO_2 -	Dióxido de carbono
E -	Eliminação de voláteis
exp -	Expandido
g -	Gás
GLP -	Gás liquefeito de petróleo
H_2O -	Água
m -	Fusão cristalina
mf -	Fluidização mínima
N_2 -	Gás molecular nitrogênio
O -	Conversão ótima
p -	Partícula
PA -	Poliamida-12
s -	Sólidos

t -	Tempo
TAR -	Produto líquido

Abreviações

3DP -	Impressora Tridimensional
BPM -	Ballistic Particle Manufacture
BR -	Polibutadieno
CG -	Cromatografia gasosa
CR -	Copolímero de etileno
DF12 -	Poliamida DuraForm®
DTA -	Curva termogravimétrica derivada
FDM -	Modelagem por Deposição de Material Fundido
GLP -	Gás Liquefeito de Petróleo
HDPE -	Poliétileno de alta densidade
IR -	Poliisopreno
LDPE -	Poliétileno de baixa densidade
LOM -	Colagem de Placas com Adesivos
LPS -	Liquid Phase Sintering
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR -	Borracha natural
PA -	Poliamida
PA2200 -	Poliamida Fina PA200®
PA-6 -	Poliamida-6
PA-6,6 -	Poliamida-6,6
PA-11 -	Poliamida-11
PA-12 -	Poliamida-12
PA-66 -	Poliamida-66
PA-612 -	Poliamida-612
PAN -	Poliacrilonitrila
PC -	Policarbonato
PE -	Poliétileno
PET -	Poli(tereftalato de etileno)
PHA -	Hidrocarbonetos aromáticos polinucleados
PI -	Poliéster insaturado
PMMA -	Polimetil metacrilato
PMS -	Polimetil estireno
PP -	Polipropileno
PR -	Prototipagem rápida
PS -	Poliestireno
PTFE -	Politetrafluoretileno
PU -	Poliuretano
P.U. -	Pneus usados
PVC -	Poli(cloreto de vinila)
Py-GC/MS -	Espectometria de massa acoplada à cromatografia gasosa

R.S. -	Resíduos sólidos
SGC -	Solid Ground Curing
SLA -	Estereolitografia
SLS -	Sinterização Seletiva à Laser
TC -	Tomografia Computadorizada
TGA-	Análise termogravimétrica

Siglas

ABIARB -	Assoc. Brasileira da Indústria de Artefatos de Borracha
ABIPLAST -	Assoc. Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT -	Assoc. Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFA -	Assoc. Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas
ASTM -	American Standard for Testing Materials
CAD -	Desenho Auxiliado por Computador
CAE -	Engenharia Auxiliada por Computador
CAM -	Manufatura Auxiliada por Computador
CenPRA -	Centro de Pesquisas Renato Archer
CNC -	Controle Numérico Computacional
CNTP -	Condições Normais de Temperatura e Pressão
NBR -	Norma Técnica Brasileira

Capítulo 1

Introdução

Para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos é necessário um sistema de gestão eficiente. Demajorovic (1995) avaliando as políticas existentes descreve as principais diretrizes que devem ser buscadas em um sistema de gestão de resíduos sólidos. São elas:

- 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;
- “inertizar” e dispor os resíduos.

Autores como Pinto (1979), Hogan et al (2000) e Da Silva (2005) caracterizam os resíduos sólidos como todo ou qualquer material no estado sólido, ou semi-sólido que resultam das atividades humanas e que não possuam mais valor ou utilidade. Contudo, Demajorovic (1995), ao contrário dos demais autores, descreve que resíduos sólidos são diferentes de “lixo” justamente por possuir valor econômico e ser passível de reaproveitamento no processo produtivo.

Os materiais poliméricos, em especial, têm se tornado personagem importante no gerenciamento dos resíduos sólido. Por serem derivados de petróleo, uma fonte não renovável, a recuperação do material após seu descarte torna-se de caráter fundamental. Segundo o Centro Empresarial para Reciclagem (CEMPRE, 2000), os materiais plásticos, por exemplo, representam somente 4 a 7% em massa, porém, seu volume ocupa cerca de 15 a 20% do total de resíduos. Esse volume significativo contribui para a redução da vida útil de aterros, aumenta os custos de

transporte, dificulta a compactação dos resíduos, cria uma camada impermeável que atrapalha a degradação biológica de outros materiais e possui diversos outros problemas relacionados à sua queima indevida, como a geração de gases tóxicos e cancerígenos.

No Brasil, segundo CEMPRE (2000), o consumo desse tipo de material comparado aos países desenvolvidos ainda é inexpressivo, como representado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Consumo per capita de plásticos em alguns países (CEMPRE, 2000).

País	Consumo (kg/hab.ano)
EUA	70
Japão	54
Europa Ocidental	45
Brasil	21

Dados atuais, divulgados pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2006) demonstram que o consumo per capita de plásticos, no Brasil, vem aumentando gradativamente ao longo dos anos, como representado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Consumo per capita de plástico no Brasil (kg) (ABIPLAST, 2006).

2001	2002	2003	2004	2005	2006
22,63	22,80	21,71	23,48	23,02	24,43

As poliamidas (PA), segundo Kohan (1995), compreendem uma classe de polímeros orgânicos, cujas cadeias principais apresentam ligações amídicas – COHN – em unidades de repetição. São exemplos desse grupo de polímeros as proteínas, resinas poliamídicas de baixo ponto de fusão usadas em tintas, adesivos e revestimento, e as aramidas aromáticas usadas para a confecção de fibras de alto desempenho. O termo nylon é usado tradicionalmente na descrição das poliamidas que são convertidas em fibras, filmes e peças plásticas com diferentes formas, através de um processo que envolve a fusão do polímero.

A poliamida-12 (PA-12) (dodecanolactam ou dodecil-lactam) vem ganhando espaço no mercado nacional em virtude da sua utilização na fabricação de moldes e peças, através de um processo de Prototipagem Rápida (PR) conhecido como Selective Laser Sintering (SLS).

Nos processos de SLS uma imagem em 3D da peça é reproduzida pela aplicação de pontos de calor sobre camadas do material sinterizante. Esse calor funde o material que, camada por

camada, ganha a forma desejada. No Brasil, o Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA) é um dos locais que realizam a prototipagem rápida utilizando PA-12 como material sintetizante.

Entretanto, em virtude do mecanismo de confecção dos moldes, grandes quantidades de PA-12 são utilizadas na fabricação de pequenas peças, gerando um volume de resíduo que deve ser disposto. A poliamida, após aproximadamente 250 horas de utilização em máquina, não pode retornar ao processo, pois perde sua capacidade de sinterização. Técnicas de reaproveitamento e reciclagem desse material tornam-se atrativas em função do elevado custo do produto (cerca de U\$ 180,00 /kg) e da necessidade de dispor adequadamente o produto após seu descarte.

A reciclagem dos materiais poliméricos, segundo a Sociedade Americana de Ensaio de Materiais (ASTM, 2000), pode ser realizada das seguintes formas:

- Reciclagem primária: processamento de pedaços de polímeros para a obtenção de produtos com características similares as do produto original. CEMPRE (2000) descreve esse tipo de reciclagem como *pré-consumo* e, geralmente, é feito a partir do processamento de resíduos originais defeituosos, não contaminados, sendo realizado dentro da própria indústria;
- Reciclagem secundária: processamento dos resíduos poliméricos para a obtenção de produtos com características diferentes daquelas do produto original;
- Reciclagem terciária: é o processamento dos resíduos poliméricos para a obtenção do monômero original, ou combustíveis;
- Reciclagem quaternária: é o aproveitamento direto do resíduo como combustível para a geração de vapor, eletricidade e similares.

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004), a NBR 10.004 que define e classifica os resíduos sólidos, a poliamida se enquadra na classe II B. Essa classe compreende os resíduos não perigosos e inertes. Por tal motivo a sua disposição em aterros sanitários torna-se permitida.

Porém, o aterramento desse material, além dos prejuízos locais já citados, representa um desperdício de matéria-prima e energia. Da Silva (2005) afirma que, em condições adequadas, estes materiais poderiam ser reutilizados, diminuindo assim o consumo de recursos naturais, a necessidade de tratar, armazenar e eliminar os dejetos, além da redução de riscos para a saúde e meio ambiente.

Para uma melhor compreensão do problema, Calderoni (1999) investigando os prejuízos causados pelo mau gerenciamento dos resíduos sólidos no Brasil, apresenta os valores monetários perdidos pelo não reaproveitamento de alguns materiais, conforme Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Economia de matéria-prima perdida no Brasil em 1996 (Calderoni, 1999).

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	5.789	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			

O processo denominado pirólise é amplamente pesquisado para realizar a reciclagem terciária e quaternária, não só dos polímeros, como também de vários outros tipos de resíduos. A pirólise é uma tecnologia há muito tempo conhecida e enquadra-se perfeitamente na definição de Andrade (2002) que expõe a necessidade de aperfeiçoamento das tecnologias existentes buscando um desenvolvimento que seja menos agressivo ao meio ambiente.

Segundo Da Silva (2005) 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, segundo o autor, é bastante complexo por estar ocorrendo concomitantemente a secagem, as reações de degradação térmica e as transferências de massa e calor. O esquema simplificado de um reator pirolítico é representado na Figura 1.1.

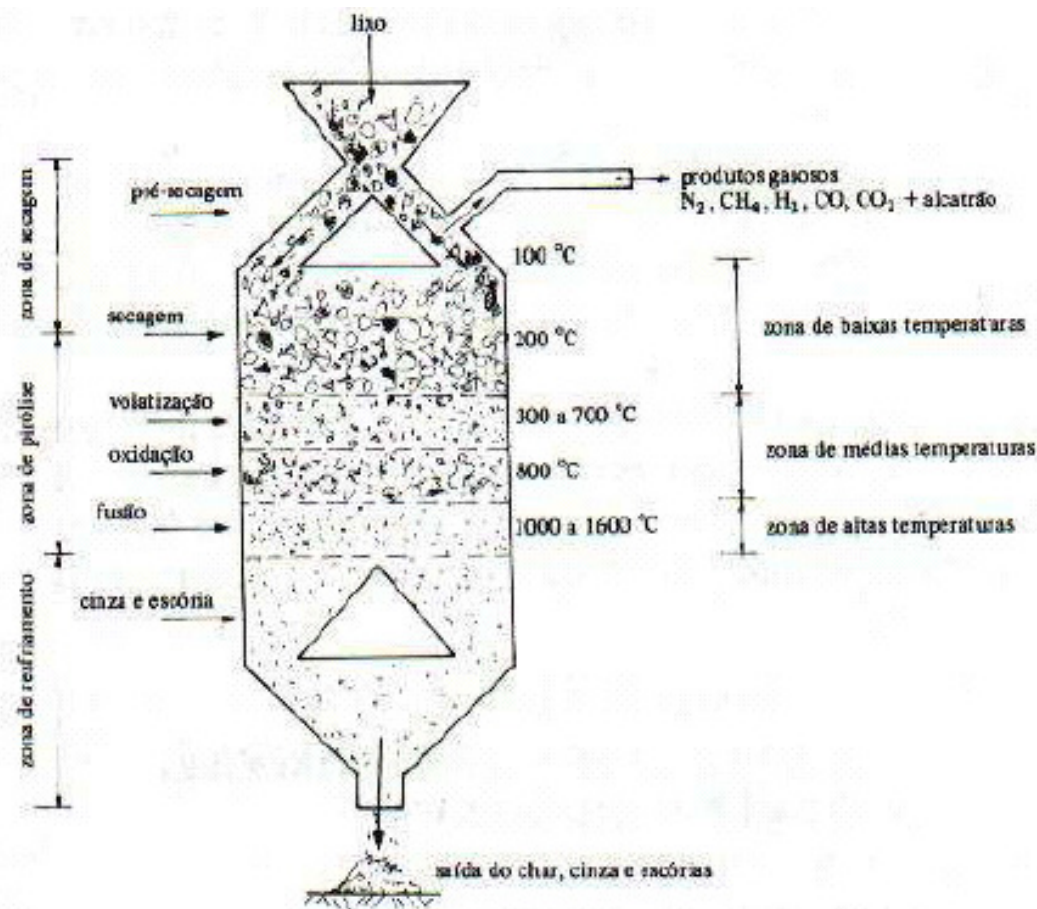


Figura 1.1 – Reator pirólítico (Lima, 1995).

Lima (1995) define genericamente a pirólise como um processo de decomposição química por calor na ausência do oxigênio, através da qual a matéria orgânica pode ser convertida em diversos subprodutos. Segundo o autor, o que torna o processo de pirólise atrativo é a possibilidade de recuperação de energia através da decomposição térmica dos materiais.

Os produtos obtidos pela pirólise de matéria orgânica podem ser divididos em três grupos (Lima, 1995):

- Gases, compostos por hidrogênio, metano e monóxido de carbono;
- Combustível líquido, composto por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos de elevada densidade e baixo teor de enxofre (denominado alcatrão);
- Resíduo sólido, constituído por carbono quase puro (char) e outros materiais inertes.

Pinto (1979) diz que desenvolvem-se sérios esforços no sentido de se recuperar energia do lixo sob a forma de combustível prontamente aceito pelo mercado. Segundo o autor, o encarecimento mundial de energia está incentivando um grande interesse em torno desse processo.

CEMPRE (2000) descreve que a reciclagem via pirólise visa converter o produto em matéria-prima para novos produtos e outras substâncias de interesse industrial (óleos, solventes e gases). Assim, a pirólise de polímeros representa uma importante tecnologia à ser pesquisada e desenvolvida plenamente por ocasionar, praticamente, todos os benefícios descritos.

Bockhorn et al (1998) citam que a incineração (ou queima direta) do material polimérico possui diversos problemas operacionais e ambientais associados, como a formação de dioxinas, compostos clorados e óxidos nitrosos. Esse tipo de processo demanda um elevado custo com equipamentos de controle de poluição. Assim, a pirólise de polímeros se apresenta como uma alternativa em comparação a processos de queima direta. Os autores, trabalhando em escala piloto com diferentes tipos de polímeros em diferentes temperaturas conseguiram, em diversos casos, a recuperação do cloro presente, monômeros e compostos alifáticos.

Blazsó (1997) analisando os avanços obtidos na pirólise de materiais poliméricos descreve que a pirólise aplicada de polímeros sintéticos ocorrem em duas áreas:

- Obtenção de materiais avançados – materiais de grande valor são preparados (como fibra de carbono e absorventes, carburetos e materiais cerâmicos) através da pirólise de polímeros específicos;
- Reciclagem do polímero – esse tipo de reciclagem depende de aspectos ecológicos e econômicos, além da quantidade de material que pode ser utilizada. Sua realização visa a obtenção de monômeros que serão reaproveitados como matéria prima, ou a obtenção de hidrocarbonetos que possam ser utilizados na preparação de combustíveis.

Portanto, a recuperação do polímero é essencial por questões energéticas, ambientais e econômicas. Esses fatores estão atrelados diretamente com o desenvolvimento da tecnologia de reciclagem da poliamida por processo de pirólise, buscando sempre torná-la acessível quanto aos aspectos técnicos e econômicos de sua aplicação.

Capítulo 2

Objetivo

O presente trabalho busca estudar a pirólise de resíduos de poliamida-12 proveniente de processos de prototipagem rápida, visando a obtenção de produtos líquidos e gasosos que possam ser utilizados como insumos ou gerar energia para o setor industrial.

Capítulo 3

Revisão da Literatura

3.1 - Polímeros

Segundo Mano e Mendes (2004), quando as moléculas se tornam demasiadamente grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, gerais, e se chamam então *macromoléculas*. Tais características são muito mais dominantes do que aquelas que resultam da natureza química dos átomos ou dos grupamentos funcionais presentes. A forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm um importante papel, pois as ligações hidrogênicas e interações dipolo-dipolo, ao lado das forças de Van der Waals, que atuam nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de micromoléculas, isto é, moléculas de cadeia curta.

Portanto, polímeros (“*polymers*”), segundo Mano e Mendes (2004), são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros (“*mers*”). Monômeros, portanto, são micromoléculas; compostos químicos capazes de reagir para formar polímeros, através de reações químicas denominadas polimerização.

Alfrey e Gurnee (1971) citam que, sob o ponto de vista molecular, o aspecto central da química de polímeros é a cadeia de átomos ligados por covalência. O protótipo mais simples é a cadeia linear polimetilênica, apresentada na Figura 3.1.

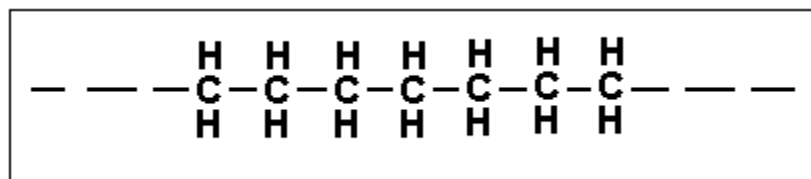


Figura 3.1 – Cadeia linear de polietileno (Alfrey e Gurnee, 1971).

Mano e Mendes (2000) dizem que a ciência teve enorme sucesso na preparação e caracterização de uma multiplicidade de novos polímeros, e assim foi constantemente ampliada a oferta de materiais adequados a cada aplicação. Segundo os autores, até 1929, período em que ainda não havia consenso estabelecido sobre a natureza química dos produtos mais tarde reconhecidos como poliméricos, o conhecimento se limitava a produtos naturais, ou naturais quimicamente modificados. Eram empregados como adesivos uns poucos materiais sintéticos oligoméricos, de fácil preparação por mecanismo homolítico. Por volta da década de 30 surgiram os grandes polímeros – poliestireno, poli(metacrilato de metila) e poli(cloreto de vinila) – além de resinas uréica e melamínica, e a borracha de *Neoprene*.

Ainda segundo os autores, os anos 40 e 50 foram férteis para a Química de Polímeros em função do grande desenvolvimento desse tipo de material promovido pelo intenso progresso tecnológico após a II Guerra Mundial. Foi nessa época que surgiu uma multiplicidade de estruturas químicas sintéticas macromoleculares, além de polímeros clorados, epoxídicos, poliamídicos, poliésteres, etc. Após esse período áureo os pesquisadores se concentraram mais em misturas de polímeros ao invés da síntese de novos produtos.

Segundo Mei e Mariani (2005) o desenvolvimento na segunda metade do século XX foi profundamente caracterizado pelo surgimento dos materiais poliméricos ou plásticos, os quais constituem atualmente boa parte dos materiais utilizados pelo homem. As autoras afirmam que, seguramente, os polímeros ou plásticos representam um dos alicerces para o atual nível de desenvolvimento, nos critérios de saúde e sobrevivência das pessoas ao redor do mundo. Citam ainda que a demanda por esse material deve aumentar duas ou três vezes no século XXI, sendo que a maior parte desse crescimento será resultado do aumento no consumo de polímeros ou plásticos pelos países em desenvolvimento.

De acordo com Mano e Mendes (2000), até a metade do século XX a produção industrial anual de polímeros no mundo não ultrapassava 350.000 toneladas.

Alfrey e Gurnee (1971) citam que as aplicações (e limitações) dos polímeros estão estreitamente relacionadas com as propriedades mecânicas dos mesmos, tanto nas condições de uso quanto nas condições de fabricação. Nos animais e plantas vivos, as macromoléculas desempenham uma grande variedade de funções, cada uma requerendo o seu próprio conjunto de propriedades mecânicas. A celulose nas plantas e o casco, a pele, os cabelos, os músculos e os tendões em animais são polímeros orgânicos.

Segundo Mano e Mendes (2004), existem três classes de polímeros que despertam interesse do ponto de vista comercial: as borrachas, os plásticos e as fibras.

3.1.1 - Borrachas

Borrachas, ou elastômeros, se distinguem dos demais polímeros por sua característica única de permitir grande alongamento seguido instantaneamente de quase completa retração. A borracha é um material considerado de importância estratégica, devido ao papel que desempenha principalmente no transporte de pessoas, matérias-primas, produtos acabados, alimentos, etc.

As principais borrachas utilizadas comercialmente são: borracha natural, polibutadieno, poliisopreno, policiclopreno e copolímero de etileno, propileno e dieno

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Artefatos de Borracha (ABIARB, 2008), a produção nacional em 2006 de produtos acabados, em peso, totalizava 125.000 toneladas, sendo insuficiente para atender toda a demanda nacional. Contudo, o faturamento do setor não pára de crescer e em 2006 atingiu a cifra de US\$ 1,97 bilhão. O consumo de artigos de borracha no Brasil está dividido conforme representado na Figura 3.2.

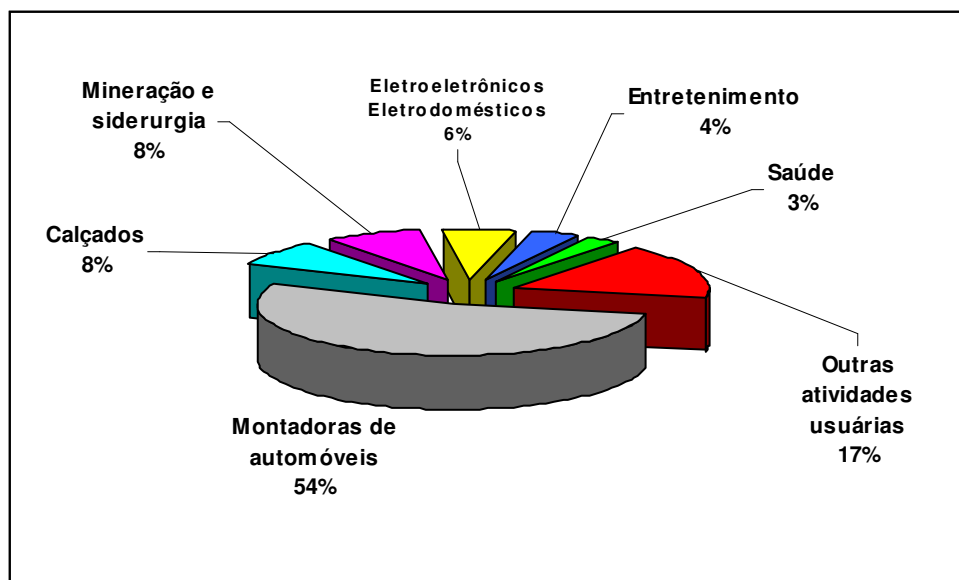


Figura 3.2 – Contribuição na utilização de artefatos de borracha por unidade produtiva entre os anos de 2004 e 2006 (adaptado de ABIARB, 2008).

3.1.2 - Plásticos

Os plásticos industriais mais importantes, segundo Mano e Mendes (2004), são todos de origem sintética e empregados na produção de artefatos. As características mecânicas dessa classe encontram-se com valores intermediários entre as borrachas e as fibras, sendo que, quando a estrutura química permite o alinhamento das macromoléculas por estiramento, o polímero pode ser utilizado como fibra. A maior parte dos polímeros industriais é destinada ao mercado de plásticos.

Os plásticos mais importantes são: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), poliuretano (PU).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2006), o Brasil consumiu mais de 4,5 milhões de toneladas de artefatos plásticos no ano de 2006, correspondendo a um faturamento de mais de US\$ 18,5 milhões, no mesmo ano. A divisão por unidade consumidora está representada na Figura 3.3.

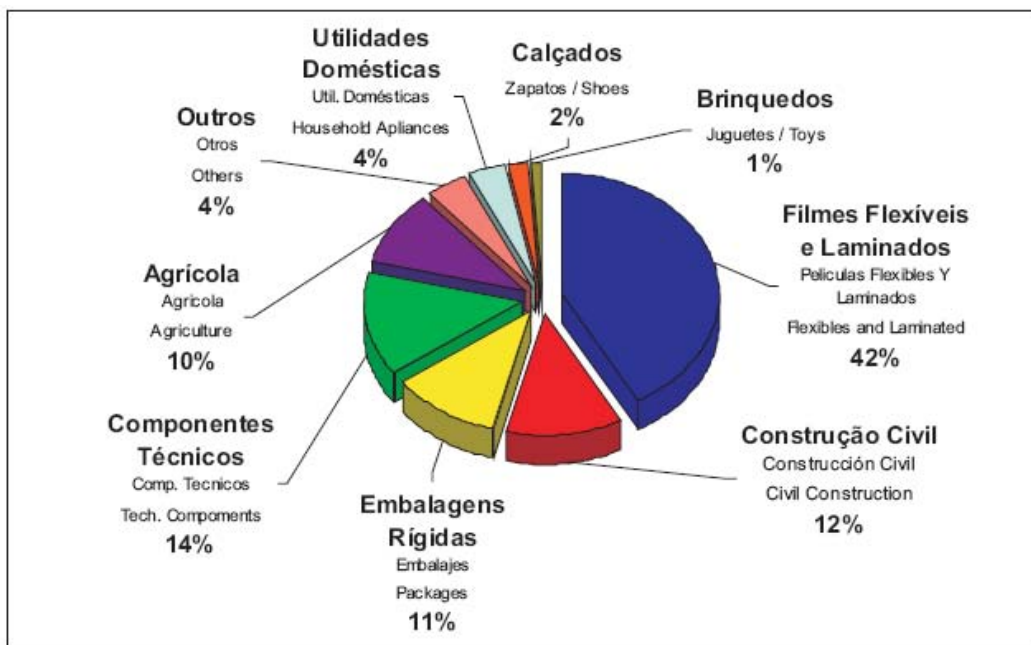


Figura 3.3 – Segmentação do mercado do plástico setorial 2006 (ABIPLAST, 2006).

3.1.3 - Fibras

Segundo Mano e Mendes (2004), fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, pequeno, de reduzida seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro (superior a 100). Estão inseridas em nichos de mercado como alimentação, vestuário e habitação, sendo que seu consumo aumenta paralelamente com as necessidades da população. Assim, as fibras abastecem um mercado de demanda garantida e exigências de qualidade crescentes. Atualmente são comercializadas cerca de 18 milhões de toneladas de fibras naturais e 16 milhões de toneladas de fibras sintéticas, anualmente no mundo.

As principais fibras existentes são: celulose, lã, seda, poli(acrilonitrila) (PAN), policaprolactam (PA-6), poli(hexametileno – adipamina) (PA-6,6), poli(tereftalato de etileno) (PET).

Segundo dados da Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas (ABRAFAS, 2008), no ano de 2006 o Brasil produziu aproximadamente 360 mil toneladas de fibras sintéticas (produzidas a partir de matéria-prima simples, como petróleo) e artificiais (produzidas a partir de polímeros naturais, como a celulose), além de importar outras 230 mil toneladas. O consumo aparente, no mesmo ano, ficou em torno de 540 mil toneladas de fibras.

3.2 - Poliamidas

Segundo Kohan (1995) as poliamidas compreendem uma classe de polímeros orgânicos, cujas cadeias principais apresentam ligações amídicas – COHN – em unidades de repetição. São exemplos desse grupo de polímeros as proteínas, resinas poliamídicas de baixo ponto de fusão usadas em tintas, adesivos e revestimento, e as aramidas aromáticas usadas para a confecção de fibras de alto desempenho. O termo nylon é usado tradicionalmente na descrição das poliamidas que são convertidas em fibras, filmes e peças plásticas com diferentes formas, através de um processo que envolve a fusão do polímero.

De acordo com McIntyre (1971) o nylon foi uma fibra responsável pela grande idealização da utilização de polímeros. A sintetização do material ocorreu em 1932 por W. H. Carothers e sua equipe na *American Chemical Company E. I. du Pont de Nemours*. Alguns polímeros foram investigados e aplicados na superfície de alguns produtos, sendo inseridos na classe conhecida como poliamidas. Ainda, segundo o autor, a primeira fibra sintética, a PA-6,6, foi lançada nos Estados Unidos em 1938, sendo seguida rapidamente por outros lançamentos como o Perlon L (PA-6) na Alemanha, e o Vinyon, também nos Estados Unidos. Essas espécies de nylon foram as precursoras de vários outros tipos de polímeros particularmente importantes, como os poliésteres aromáticos e acrílicos, introduzidos nos anos 40.

Nicholson (1997) cita que o nome nylon foi dado pela *Du Pont* para seu primeiro polímero de condensação sintética, formado pela reação de ácidos e aminas difuncionais, sendo gradualmente estendido a outros polímeros relacionados. Porém, o nome foi mantido para diferenciar as poliamidas sintéticas de outras classes de polímeros.

3.2.1 - Obtenção das Poliamidas

De acordo com Herrera et al (2001a), as poliamidas são um importante grupo de termoplásticos policondensados. O grupo amida – COHN – pode ser obtido pela polimerização de lactams (polilactams) ou pela condensação de diaminas com ácidos dicarboxílicos. A PA-12 é formada a partir do ω -lauril lactam.

Segundo Welgos (1985) a manufatura da poliamida ocorre de duas maneiras básicas. A polimerização da substância monomérica, como os lactams, que requerem a abertura da cadeia

cíclica e subsequentemente aumento da cadeia linear (utilizado na formação da PA-6, PA-11 e PA-12, por exemplo). De outra maneira, a condensação é a reação entre ácidos dibásicos (ou seus equivalentes) e diaminas gerando água e o polímero como produtos finais (produção de PA-6,6, por exemplo). Nesse processo, a estequiometria dos reagentes é um ponto crítico para obtenção das massas moleculares desejadas.

Segundo Nicholson (1997) e Welgos (1985) a nomenclatura utilizada para descrever o tipo de poliamida formada é baseada no número de átomos de carbono do material inicial. As poliamidas básicas são identificadas por um único número que indica a quantidade de átomos de carbono existentes na substância monomérica utilizada na sua produção. Nesses casos, em geral, segundo Nicholson (1997), o material de origem consiste em um aminoácido de cadeia longa que sofre auto-condensação para gerar outra espécie, como por exemplo, o aminoácido conhecido como ácido ω -aminodecanóico (com onze átomos de carbono) que sofre a auto condensação para gerar a PA-11. Em outros casos, utiliza-se como material inicial, compostos amídicos de cadeia fechada, como o caprolactam, utilizado na formação de PA-6.

Quando são utilizados dois reagentes no processo de produção, o primeiro número refere-se à quantidade de átomos de carbono existentes na diamina utilizada. O segundo número é referente à quantidade de átomos de carbono do ácido dibásico utilizado, sendo separado do primeiro por uma vírgula.

A própria PA-6,6, utilizada como exemplo por Nicholson (1997) por ser a primeira poliamida sintetizada e, ainda hoje, o tipo mais comercializado de poliamida, é preparada pela reação do hexametilenodiamina (seis átomos de carbono) com ácido adípico (também com seis átomos de carbono). A Figura 3.4 representa a reação de formação da PA-6,6.

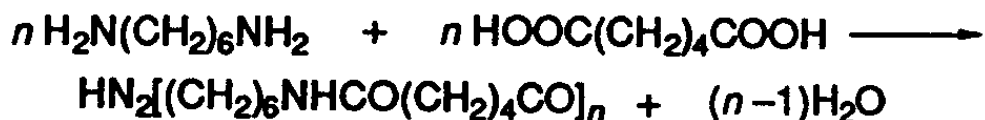


Figura 3.4 – Reação de formação da PA-6,6 a partir de seu material inicial (adaptado de Nicholson, 1997).

A PA-12 é gerada a partir de uma reação conhecida como *quebra do anel da molécula* que ocorre na espécie dodecanolactam (doze átomos de carbono, também chamado de dodecil-lactam), representado pela Figura 3.5. Segundo Welgos (1985) a PA-12 foi produzida

primeiramente na Europa em meados da década de 60. É obtida através do laurilactam (dodecanolactam), substância química derivada do butadieno. A reação de polimerização é similar à da PA-6, porém, mais lenta em virtude da maior estabilidade da cadeia com doze átomos de carbono, sendo necessária uma temperatura de catalização entre 300 °C e 350 °C. Ao contrário da PA-6 após a sua reação não restam monômeros não reagidos.

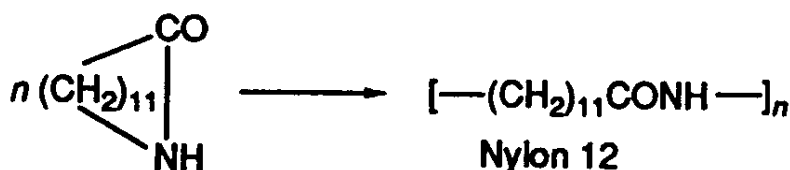


Figura 3.5 – Reação de quebra do anel para formação da PA-12 a partir do dodecil-lactam (adaptado de Nicholson, 1997).

De acordo com Zimmerman (1985), para a polimerização do dodecanolactam é necessário um elemento ácido que atue como catalizador, além da temperatura superior à 300 °C.

Segundo Welgos (1985), a diferença no número de átomos de carbonos entre os grupos amida resultam em uma variação nas propriedades físicas e mecânicas. Embora o potencial teórico de formação de compostos de poliamida seja numeroso, na prática, poucas espécies desse material estão disponíveis comercialmente, sendo que a PA-6 e PA-6,6 ocupam cerca de 90 % do mercado.

3.2.2 - Propriedades

Nicholson (1997) cita que as propriedades físicas dos diversos tipos de poliamidas tendem a ser similares, incluindo a alta resistência a impactos, dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, solventes orgânicos, óleos e combustíveis. Embora sejam facilmente atacadas por ácidos minerais à temperatura ambiente e álcalis a elevadas temperaturas.

Seymour e Carraher (1984) citam que a poliamida é resistente aos álcalis, assim como a sais aquosos, além de confirmar também a alta reatividade com ácidos minerais. Os autores, porém, descrevem que algumas espécies de poliamida são resistentes a solventes não polares, como a gasolina, entretanto, podem ser abrandadas quando atacadas por solventes polares, como o etanol.

Segundo Mano e Mendes (2004) as principais características que uma fibra industrial, como a poliamida, possui são:

- Estabilidade ao ar, à luz, ao calor e à umidade;
- Resistência a microorganismos e insetos;
- Resistência a solventes, detergentes e oxidantes;
- Boa tingibilidade;
- Resistência mecânica, muito baixa deformação permanente por tração;
- Resiliência, pouco amassamento, facilidade de empacotamento;
- Resistência à abrasão;
- Baixa absorção de odores.

Segundo Nicholson (1997) tais características foram as bases do rápido sucesso comercial do nylon na época de seu surgimento, e atualmente possui um amplo leque de aplicações na engenharia moderna.

Welgos (1985) cita que as poliamidas são substâncias higroscópicas e hidroliticamente instáveis, necessitando sua secagem antes do processamento.

3.2.3 - Poliamida-12

A PA-12 para utilização em sistemas de SLS, atualmente, é produzida por duas empresas distintas: 3D Systems e EOS. Ambas as empresas disponibilizam manuais descritivos sobre as características de seus produtos, comparados a seguir. A Tabela 3.1 apresenta as características do pó de PA-12 e a Tabela 3.2 apresenta as propriedades mecânicas.

Tabela 3.1 - Propriedades do pó utilizado na manufatura da PA-12 (adaptado de 3D Systems, 2008 e EOS, 2008).

	3D Systems	EOS
Tamanho médio das partículas (μm)	58	60
Faixa de abrangência de tamanho das partículas (90%) (μm)	25 - 92	Não disponível
Temperatura de fusão cristalina (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	184	172 - 180

Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas da PA-12 utilizada em sistemas de SLS (adaptado de 3D Systems, 2008 e EOS, 2008).

	3D Systems	EOS
Resistência à tração (MPa)	44	45
Módulo de tensão (MPa)	1600	1700
Alongamento de ruptura (%)	9	20
Módulo flexural (MPa)	1285	1240

3.3 - Prototipagem Rápida

A Prototipagem Rápida (PR) segundo Pham e Gault (1998) é um termo utilizado para designar novas tecnologias de produção de peças diretamente de modelos de CAD em poucas horas, utilizando o mínimo possível de intervenção humana. A prototipagem consiste em uma importante etapa no desenvolvimento e ciclo de manufatura requerido para assegurar a forma, adequação e funcionalidade de uma peça esboçada, antes de um investimento maciço em sua produção.

Segundo os autores, até pouco tempo atrás, os protótipos eram feitos manualmente por habilidosos artesões que levavam dias, ou até mesmo meses, para a construção de uma peça. Por essa razão, poucas modificações de design eram realizadas durante o processo de criação, resultando em partes que raramente eram otimizadas e que não funcionavam corretamente.

Yan e Gu (1996) descrevem o processo básico de funcionamento de um sistema de prototipagem, conforme Figura 3.6. O sólido escolhido é matematicamente seccionado (*sliced*)

em diversas partes com seções paralelas. Para cada pedaço do sólido é gerado um caminho que será curado ou ligado pelo aparelho. Após a conclusão da camada, a próxima será feita da mesma maneira que a anterior até o final da montagem do sólido, de seu fundo até o topo do objeto.

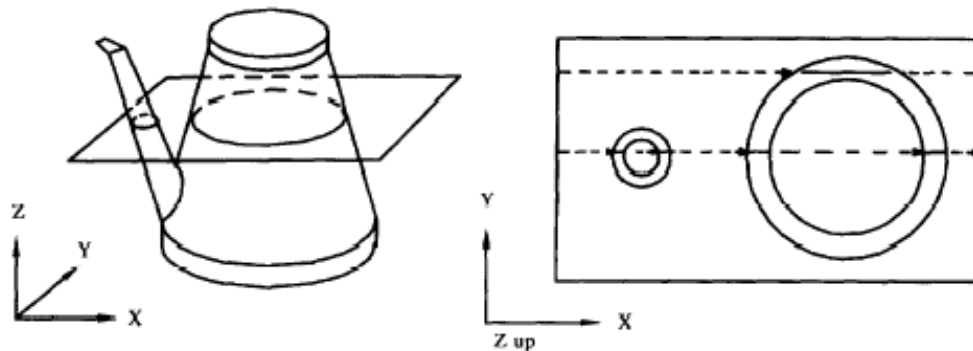


Figura 3.6 – Seccionamento e escaneamento (Yan e Gu, 1996).

Upcraft e Fletcher (2003) resumem o processo de conformação de moldes em três etapas. Na primeira é gerado o molde em CAD, feito por computadores ou softwares de aplicações médicas em 3D. Em seguida o desenho é reformatado em um arquivo do tipo “.stl” e seccionado em diversas camadas horizontais. Finalmente, o equipamento de PR conformará o modelo fisicamente. As etapas estão representadas na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Os três estágios de um sistema de PR (Upcraft e Fletcher, 2003).

Pizzolito (2004) desenvolveu uma análise que permite avaliar as formas de utilização da tecnologia da Prototipagem Rápida. Segundo o autor, nas organizações industriais que desenvolvem produtos, a necessidade de obter produtos produzidos de maneira mais rápida, com menor custo e qualidade assegurada promoveu a utilização de novas tecnologias que auxiliam na redução do tempo, atuando em diversas fases do projeto ou em um ciclo específico. Nesse

contexto, a Prototipagem Rápida se destacou por oferecer a possibilidade de construir modelos físicos que representam os componentes, conjuntos ou produtos a serem desenvolvidos, permitindo à equipe de projeto tomar ações dirigidas nas diferentes fases do ciclo de desenvolvimento.

Ainda, de acordo com Pizzolito (2004), o processo de evolução dos sistemas de prototipagem tem início em meados dos anos 70, onde os protótipos eram esculpidos manualmente através de desenhos em 2D. Em seguida, a partir da década de 70, iniciou-se um maior desenvolvimento e utilização de computadores e programas computacionais voltados para o desenvolvimento de produtos como CAD, CAM, CAE e CNC. Em termos de protótipos, permitiu-se a simulação virtual e construção física através de máquinas com controle computacional que, embora tivessem diminuído fatores como tempo e custo, ainda eram altos. Finalmente, no final da década de 80, começou-se a produzir protótipos por métodos de adição de material através de tecnologias como a Manufatura Orientada por Camada e a Fabricação de Formas Livres. Estas tecnologias foram transferidas para a prototipagem surgindo a técnica de Prototipagem Rápida, que utilizava modelos 3D para a construção de protótipos físicos por método de adição de material.

Saura (2003), analisando a Prototipagem Rápida no desenvolvimento de produtos para pequenas e médias empresas, cita que a tecnologia de prototipagem possui duas etapas distintas. A primeira etapa consiste no desenvolvimento virtual do protótipo utilizando programas computacionais e realizando as alterações necessárias. É nessa etapa que se obtém a primeira visualização da peça. A segunda etapa consiste em um estágio físico, onde a peça é, de fato, construída por máquinas, camada por camada e com o mínimo de intervenção humana. Terminada a fabricação do protótipo, a peça recebe tratamento final e está pronta para ser utilizada.

Gibson et al (1997) descrevem que a Prototipagem Rápida têm se mostrado como uma grande redutora do ciclo de design e manufatura de produtos ao mesmo tempo em que aumenta a sua competitividade.

Segundo Dimov et al (2001), recentemente surgiu o conceito de Manufatura Rápida, que caracteriza uma necessidade da tecnologia do desenvolvimento de produtos em menor tempo e com maior competitividade. Dentro desse conceito de Manufatura Rápida estão inseridas as tecnologias de Prototipagem Rápida e Ferramentagem Rápida. A primeira tecnologia inclui

processos de fabricação rápida de modelos físicos, protótipos funcionais e lotes de pequenas partes diretamente de modelos de CAD. A segunda tecnologia, geralmente, concerne na evolução dos processos que empregam a produção em camadas, melhorando o processo, ou o material utilizado na prototipagem.

Kruth et al (2005) descrevem que os termos de Manufatura Rápida e Ferramentagem Rápida são aplicados a uma grande variedade de processos de produção, podendo ser classificadas de várias maneiras diferentes.

3.3.1 - Classificação dos Processos de Prototipagem Rápida

Segundo Campbell et al (2002), os processos de Prototipagem Rápida podem ser classificados de acordo com o mecanismo que utilizam para formar a camada de material durante a construção do modelo. O sistema de classificação proposto pelos autores está representado na Figura 3.8.

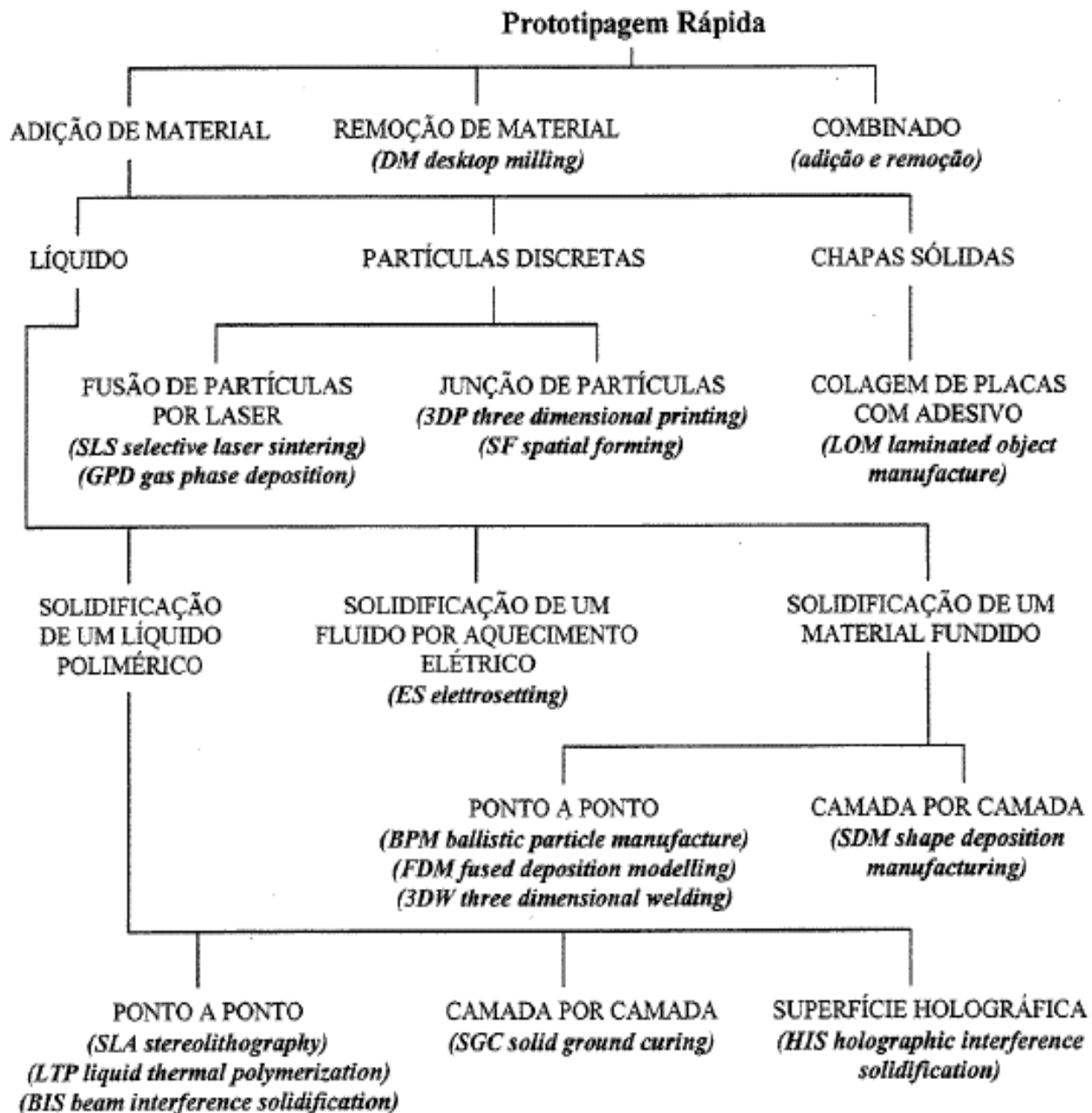


Figura 3.8 – Classificação dos sistemas de Prototipagem Rápida (Campbell et al, 2002).

Pizzolito (2004), a partir dessa classificação, descreveu todas as tecnologias de Prototipagem Rápida designadas no esquema. Das 15 tecnologias citadas, segundo o autor, 7 estão disponíveis comercialmente enquanto as 8 demais ainda estão sendo pesquisadas e desenvolvidas em centros acadêmicos e industriais.

A seguir serão apresentados breves resumos sobre o funcionamento de cada tecnologia apresentada, dando maior ênfase ao processo de Sinterização Seletiva à Laser (SLS) que corresponde ao processo gerador de PA-12 residual utilizada durante a pesquisa.

3.3.1.1 - Estereolitografia

Stereolithography apparatus (SLA), segundo Yan e Gu (1996), foi a primeira técnica de PR a ser comercializada e, atualmente, ainda é a mais utilizada. O material utilizado consiste em uma resina líquida fotopolimerizável ou acrilato. Sob ação dos fótons, monômeros da substância contida em uma cuba são polimerizados em grandes moléculas, dando forma ao sólido, conforme Figura 3.9. Esse processo ocorre através da ação de um feixe de laser que atravessa um campo de lentes, movendo-se nas direções X e Y. A superfície do líquido é, então, polimerizada e endurecida.

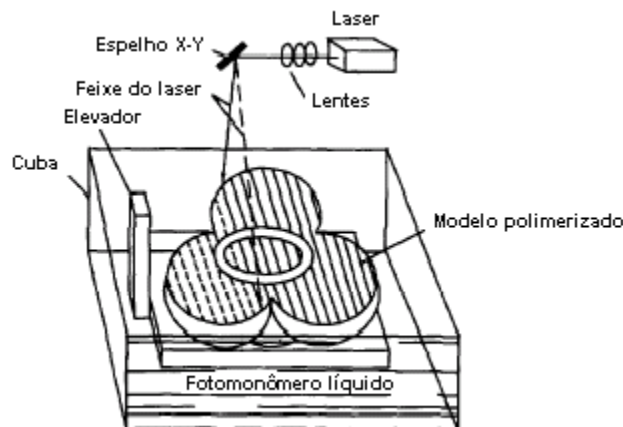


Figura 3.9 – Princípio de funcionamento do SLA (Yan e Gu, 1996).

Segundo Saura (2003), a SLA é a técnica de melhor exatidão e que proporciona o melhor acabamento superficial. Porém, existe um lado negativo que consiste na utilização de materiais líquidos que podem causar sujeira e necessitam, em alguns casos, de uma pós-cura em fornos, além de outros problemas relacionados à foto-cura que podem comprometer a rigidez do material.

De acordo com Pham e Gault (1998), outro problema relacionado à estereolitografia consiste na resina utilizada que possui alto valor, exala odores e vapores tóxicos, e deve ser

protegida da luz para evitar a polimerização prematura do material, limitando a escolha de resinas. As partes conformadas geralmente são frágeis e translúcidas e, durante o processo de polimerização, existe a necessidade de um suporte que pode danificar a superfície quando for removido.

3.3.1.2 - Modelagem por deposição de material fundido

Fused deposition modelling (FDM). De acordo com Pizzolito (2004), nesse tipo de técnica a matéria prima é fundida e aplicada por meio de um cabeçote de extrusão sobre a plataforma de construção que permanece em baixa temperatura. O cabeçote de extrusão percorre o perfil formado pelo fatiamento do modelo 3D, dando origem a primeira camada. Após o término da primeira camada, a altura da plataforma da máquina é ajustada e o processo se reinicia, retomando o ciclo de fabricação, conforme Figura 3.10. O sistema opera com diversos tipos de materiais plásticos, como ABS, PC, elastômeros, nylon e blendas diversas.

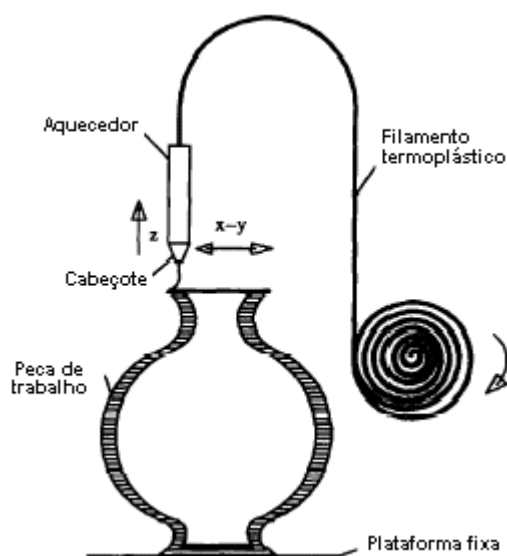


Figura 3.10 – Princípio de funcionamento do FDM (Yan e Gu, 1996).

Segundo Saura (2003), esse tipo de técnica pode ser utilizada em ambientes como escritórios por ser limpa e silenciosa, além de ser razoavelmente rápida para pequenas peças, ou aquelas com estruturas delgadas e altas, porém, pode ser muito lenta para peças com seções

transversais largas. Embora o acabamento superficial tenha melhorado nos últimos anos, ainda não é completamente comparável ao processo de estereolitografia.

Pham e Gault (1998) descrevem algumas vantagens do processo como o baixo custo da matéria-prima, que é também não tóxica e ambientalmente segura, além de estar disponível em diversas cores. Entretanto, os autores também citam que o acabamento superficial deixa um pouco a desejar.

3.3.1.3 - Impressão tridimensional

A técnica conhecida como 3D Printer (3DP), segundo Yan e Gu (1996), baseia-se na utilização de uma cabeça injetora que deposita o adesivo líquido, ou outro material ligante, sobre uma camada de pó que está contida em uma base, apoiada por um pistão. A cabeça injetora move-se entre os eixos X e Y depositando o adesivo e unindo o material. Assim que a cabeça injetora termina sua impressão, o pistão move-se para baixo à distância de uma camada e o material em pó é aplicado sobre essa camada através de um rolo, reiniciando o processo de impressão, conforme Figura 3.11.

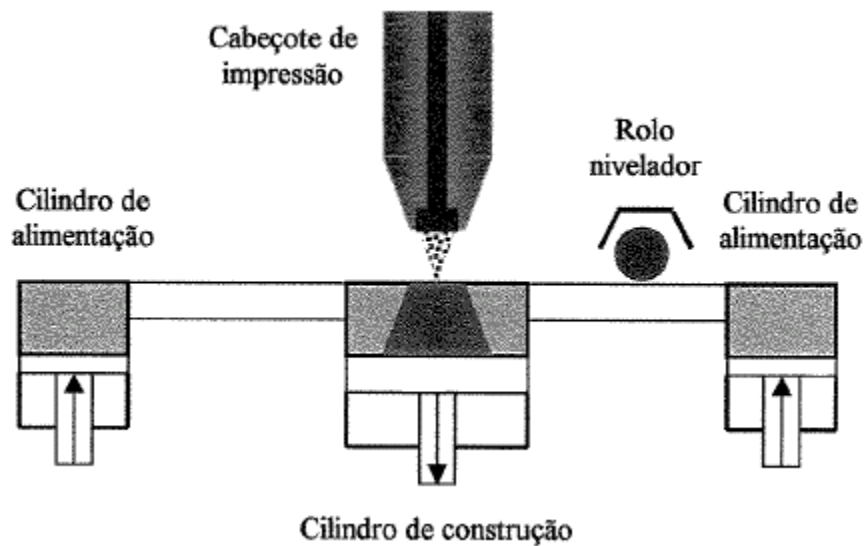


Figura 3.11 – Diagrama esquemático do sistema 3-D Ink-jet printing (Pizzolito, 2004).

Segundo Yan e Gu (1996), após a impressão da peça é necessário um pós-tratamento térmico para aumentar a interação entre a cola e o material ligado.

Saura (2003) descreve que a tecnologia 3DP possui baixo custo dos materiais utilizados e pode ser considerada a mais rápida das técnicas de PR. Porém, há limitações quanto aos materiais disponíveis, definição, acabamento superficial e fragilidade da peça.

Pham e Gault (1998) citam que a superfície da peça acabada pode ter uma textura áspera, como areia, o que pode ocasionar a necessidade de um acabamento final por um operador.

3.3.1.4 - Colagem de placas com adesivos

O processo conhecido como LOM (*Laminated object manufacturing*), segundo Yan e Gu (1996), é comparativamente mais rápido do que processos que requerem cura da área conformada, pois, neste caso, essa etapa não ocorre, necessitando apenas de um acabamento da área cortada.

Segundo os autores, o funcionamento do sistema consiste na união de diversas camadas, ou placas sólidas, de papel, plástico, metal ou qualquer outro compósito, através da adição de um agente colante.

Inicialmente, tem-se uma placa base com dimensões definidas. Um laser com movimento bilateral corta a área delimitada desenhada em 3D, enquanto outra camada está sendo preparada. Na preparação ocorre a adição de material colante na parte inferior da placa, para que ocorra a união das camadas. Pode, também, ocorrer a adição desse material colante sobre a placa que acaba de ser cortada. Em seguida, essa camada previamente preparada é sobreposta às demais. Após o término do ciclo, outra placa é sobreposta à anterior, reiniciando-se o processo, conforme demonstrado nas Figuras 3.12 e 3.13.

Sonmez e Hahn (1998) descrevem que o processo denominado LOM é uma das técnicas de prototipagem rápida mais promissora, em termos de precisão dimensional, rapidez e custo efetivo.

Por utilizar materiais no estado sólido, o processo de conformação do molde isenta a necessidade de suportes. Os materiais utilizados na produção tornam o molde mais resistente do que aqueles produzidos com fotopolímeros.

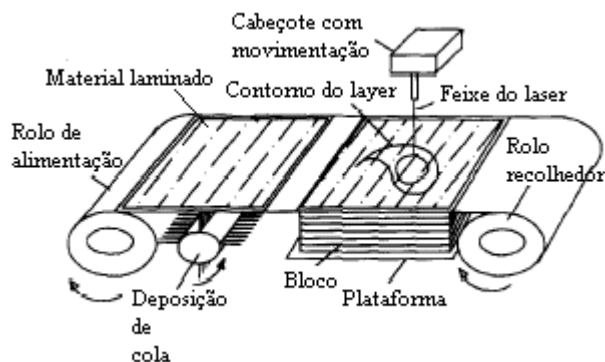


Figura 3.12 – Princípio de funcionamento do LOM (Yan e Gu, 1996).

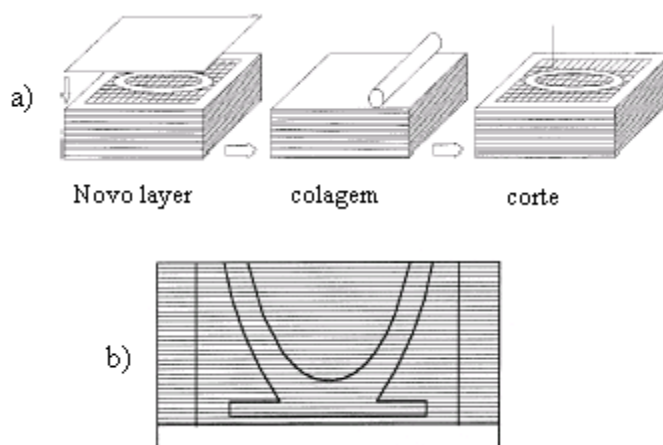


Figura 3.13 – (a) Formação de um novo layer e (b) vista da seção lateral da parte conformada (adaptado de Sonmez e Hahn, 1998).

Segundo Bak (2003), outra vantagem do processo de colagem de placas com adesivo é que este permite a utilização de matérias-primas mais baratas como papel e materiais cerâmicos. A tecnologia, desenvolvida pela Helysis Corp. não escaneia toda a superfície do material que será conformado, representando um menor tempo de produção.

Ainda segundo o autor, o processo produz peças que podem ser mecanicamente jateadas, polidas ou pintadas.

Pham e Gault (1998) descrevem algumas desvantagens dessa técnica. Os autores citam que a principal dificuldade é a remoção de material cortado de dentro do molde, a necessidade de acabamento final manualmente, além da resistência do produto que é diretamente afetada pela camada de material colante ou das placas.

3.3.1.5 - Solid ground curing

O sistema conhecido como *Solid Ground Curing* (SGC), segundo Pham e Gault (1998), é similar a estereolitografia por utilizar, também, resinas fotopolimerizantes.

Smith (1994) descreve o funcionamento do processo em duas fases. Primeiramente, a imagem em CAD é convertida em um modelo sólido baseado em camada-por-camada. Então, é gerada uma máscara óptica da camada a ser construída, de maneira similar a uma fotocopidora. Essa máscara irá delimitar as áreas que deverão ser curadas. Na segunda etapa uma camada de fotopolímero é lançada sobre uma placa plana e colocada sob a máscara antes de ser exposta à luz ultravioleta. As partes não “protegidas” pela máscara serão, então, curadas pela ação da luz. Ao término da construção da camada, a resina não curada é removida aerodinamicamente e a placa recebe um banho de cera para preencher os espaços vazios, enquanto outra máscara está sendo preparada para a próxima camada. A Figura 3.14 demonstra o esquema de funcionamento do processo.

Pham e Gault (1998) descrevem que a máscara utilizada no processo consiste em uma lâmina de vidro que é preparada enquanto a cera é resfriada sobre a camada recém conformada. A imagem negativa da nova camada é reproduzida eletrostaticamente sobre o vidro, utilizando-se toner de maneira similar a uma impressora a laser.

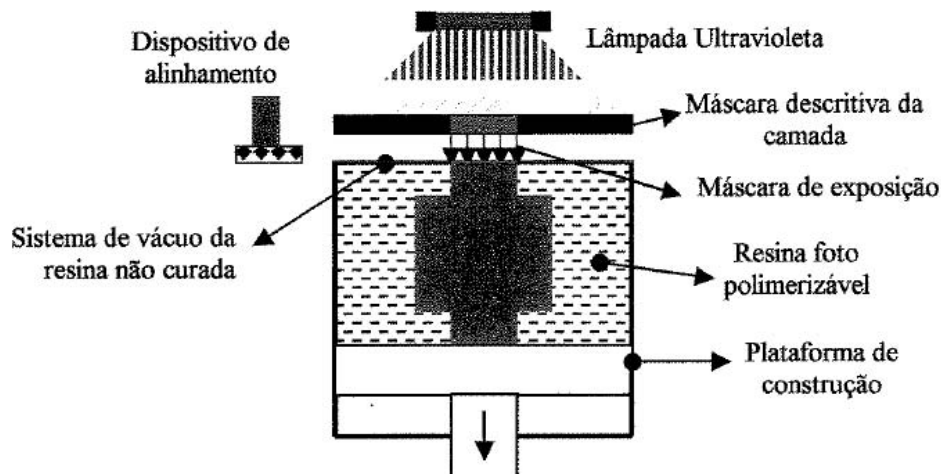


Figura 3.14 – Diagrama esquemático do sistema Solid Ground Curing (Pizzolito, 2004).

Dentre as qualidades oferecidas pelo processo, é citada a construção de grandes peças com boa qualidade dimensional (Pizzolito, 2004), redução no tempo de construção de cada camada, não necessita de uma pós-cura ou acabamento final, além de evitar o contato direto dos operadores com a resina, que pode ser tóxica (Pham e Gault, 1998; Smith, 1994).

Entretanto, Pham e Gault (1998) citam que algumas desvantagens podem ser observadas como o excesso de ruídos e dimensões exageradas da máquina, além da utilização de grandes volumes de cera que não podem ser reciclados e tornam-se resíduos do processo.

3.3.1.6 - Ballistic particle manufacture

Ballistic Particle Manufacture (BPM), segundo Pizzolito (2004) consiste na aplicação de material fundido composto por diferentes substratos. Esses materiais são aplicados em forma de jatos. Cada grão do material é submetido a uma carga eletrostática a fim de melhorar o assentamento das partículas, conforme representado na Figura 3.15. O processo deve ocorrer em uma atmosfera inerte de nitrogênio para evitar a oxidação e dispersão dos grãos.

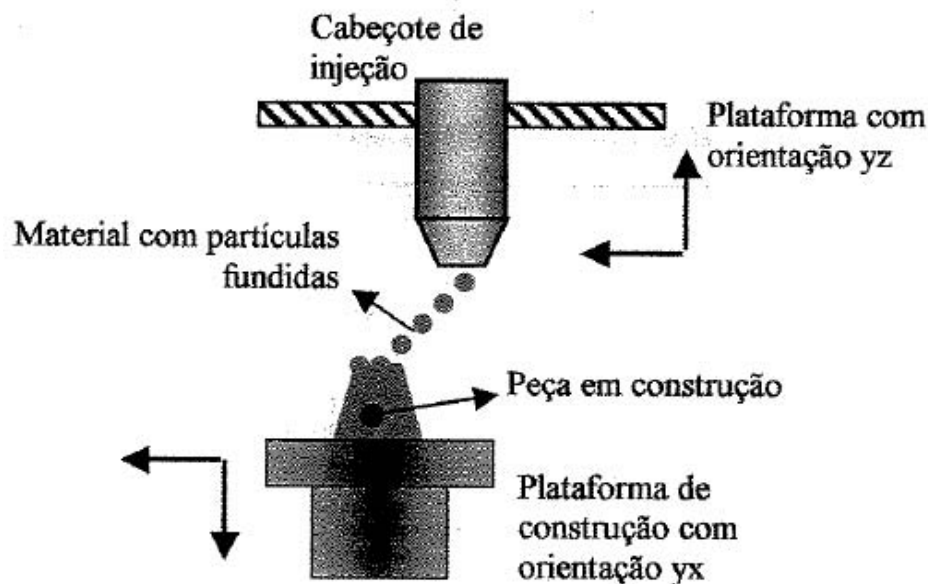


Figura 3.15 – Diagrama esquemático do sistema BPM (Pizzolito, 2004).

Segundo Pham e Gault (1998) esse tipo de processo apresenta algumas vantagens como o custo de produção, é uma tecnologia ambientalmente segura e a utilização de metais confere ao

protótipo boas propriedades mecânicas. Contudo, existem poucas opções de materiais de materiais disponíveis comercialmente. Ainda segundo os autores, esse processo permite uma rapidez na construção das peças, ou uma boa qualidade dimensional, mas nunca ambas possibilidades ao mesmo tempo.

3.3.2 - Sinterização Seletiva a Laser

Selective Laser Sintering (SLS), segundo Pham e Gault (1998), é a técnica de prototipagem rápida que utiliza um feixe de laser incidente sobre um material em pó, fundindo (ou sinterizando) esse material através da ação do calor do laser.

O que torna esse tipo de tecnologia atraente, em relação às demais, é a possibilidade de utilização de diferentes tipos de materiais como polímeros, metais, cerâmicas e compostos, dentre outros materiais que podem ser pulverizados (Yan e Gu, 1996; Gibson e Shi, 1997; Pham e Gault, 1998; Dimov et al, 2001; Kruth et al, 2003).

O mecanismo de funcionamento do sistema, segundo Yan e Gu (1996), utiliza um feixe de laser de CO₂ para sinterizar camadas sucessivas do material. Inicialmente a primeira camada, com espessura entre 0,1 – 0,3 mm é distribuída através de um rolo por toda a superfície da placa. O laser, então, traça as seções delimitadas pela imagem de computador sinterizando o material. Terminada a sinterização, outra camada previamente aquecida a uma temperatura inferior ao ponto de fusão é espalhada sobre a superfície, novamente. O material que não foi fundido permanece no sistema servindo de suporte a estrutura que está sendo formada, conforme representado na Figura 3.16. A Figura 3.17 apresenta esquematicamente um aparelho de SLS.

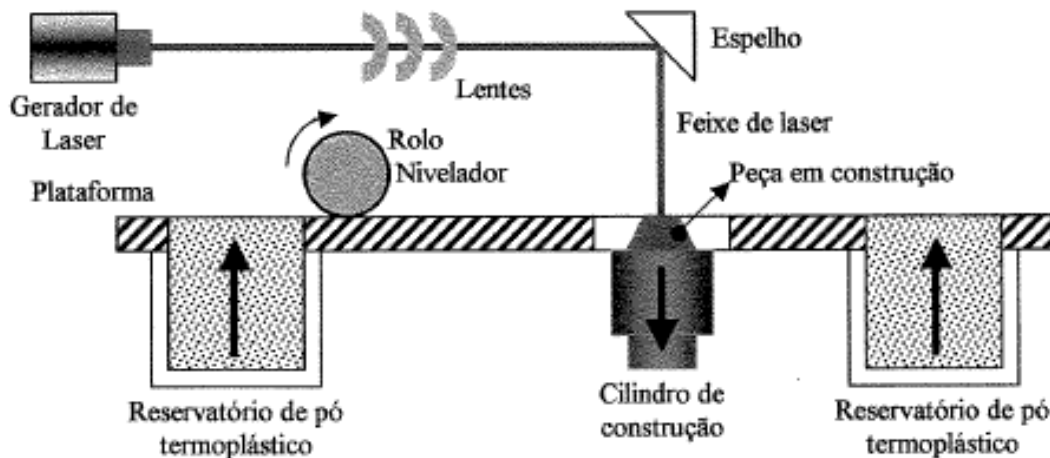


Figura 3.16 – Diagrama esquemático do sistema de Sinterização Seletiva a Laser (Pizzolito, 2004).

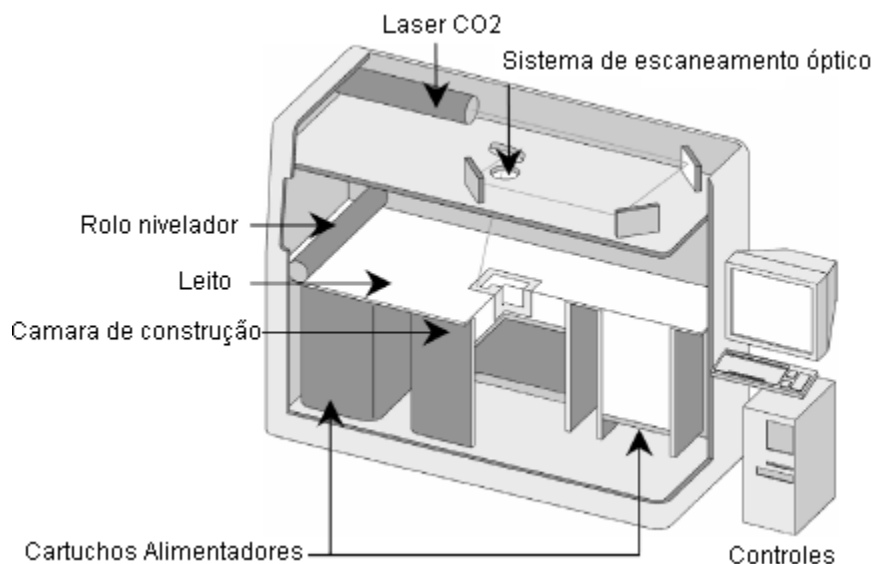


Figura 3.17 – Equipamento de SLS (Dimov et al, 2001).

De acordo com Dimov et al (2001), a tecnologia foi desenvolvida e patenteada pela Universidade do Texas, em Austin. Para comercialização dos processos de SLS, foi criada a *DTM Corporation*, também em Austin, que possui 79 patentes mundiais de sistemas e materiais utilizados em processos de SLS, atualmente. Segundo os autores, o primeiro sistema foi comercializado no ano de 1992, e a última tecnologia desenvolvida chama-se “*Sinterization 2500 Plus*”, com câmara de construção com dimensões de 381 mm de espessura, 330 mm de profundidade e 457 mm de comprimento.

Zarringhalam et al (2006) descrevem que atualmente, as máquinas de SLS são produzidas pelas mesmas empresas que fornecem o material utilizado para a sinterização, EOS e 3D Systems, assim como realizam uma comparação entre diferentes parâmetros de construção dos equipamentos, como demonstrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Diferença entre as máquinas de SLS (Zarringhalam et al, 2006).

	EOS	3D Systems
Parâmetro otimizado	Propriedades mecânicas	Precisão
Máquina	EOS P380	3D Systems Vanguard
Material	PA 2200 Nylon 12	DuraForm PA Nylon 12
Espessura das camadas	0,15 mm	0,1 mm
Mecanismo de deposição do pó	Funil	Rolo
Alimentação do pó	“Frio” (~ 50 °C)	Aquecido (+ 100 °C)
Plataforma de construção	Aquecida	Não aquecida
Potência do laser (fill)	45,7 W (90%, 50 W)	11 W
Potência do laser (outline)	10,9 W (20%, 50 W)	5 W
Velocidade de escaneamento	4000 mm/s	5000 mm/s
Espaçamento de escaneamento	0,3 mm	0,15 mm

3.3.2.1 - Materiais utilizados em SLS

Kruth et al (2003) analisaram e classificaram os diferentes materiais utilizados em SLS. Segundo os autores, a possibilidade de adição de polímeros ligantes ao material em pó aumentou ainda mais a gama de possibilidades de produtos que podem ser utilizados nesse sistema. De acordo com o levantamento realizado pelos autores, os materiais podem ser classificados como:

- **Polímeros:** Foram os primeiros materiais a serem empregados em SLS e ainda são os mais utilizados. Podem ser divididos em duas classes – *Amorfos*, como os policarbonatos, que possuem excelente exatidão dimensional, boa resolução e acabamento superficial, contudo, como são parcialmente consolidados, são empregados apenas em situações onde o protótipo não exija resistência e durabilidade; *Semi-cristalinos*, como a poliamida, apresentam excelente durabilidade e resistência mecânica, contudo, podem apresentar um encolhimento em suas dimensões. Sua

rugosidade superficial é muito similar a de polímeros amorfos, possibilitando sua utilização em borrachas de silicone e moldes de epóxi, porém, quando for necessária uma boa resolução superficial, deve-se optar por polímeros amorfos.

- **Polímeros de reforço ou preenchimento:** Consiste na adição de algum outro material ao polímero base, buscando melhorias nas características mecânicas e térmicas do produto final. A poliamida recoberta com cobre (Cu-PA) vem sendo utilizada na fabricação de ferramentas de injeção de plástico ou metal. Uma mistura de 70% de cobre e o restante de PA resulta em aumento de cerca de 3,5 vezes a resistência do molde e 4 vezes a condutividade térmica, com a vantagem de não ser necessário nenhum pós-tratamento do material após sua sinterização, como densificação ou remoção da PA.
- **Metais, metais duros e ligas:** SLS é um dos poucos processos que permitem a construção rápida de moldes metálicos com ou sem a adição de polímeros ligantes, sendo que no primeiro caso é necessário um tratamento térmico do material, depois de finalizado, para remoção desse material polimérico e aumentar a densidade do produto. Os autores subdividem esses tipos de materiais em três categorias. *SLS de metais e ligas com a adição de polímeros ligantes ou infiltrantes*, onde um metal principal e um polímero são sinterizados juntos, com a finalidade de que o polímero facilite a ligação das partículas metálicas. Em seguida, o polímero é removido termicamente e opta-se por preencher, ou não, as cavidades do material com um outro metal. Essa técnica permite ao produto final uma melhor dureza, resistência, condutividade térmica e trabalhabilidade; *SLS de metais ou metais duros/ligas por sinterização da fase líquida*, não é necessário a adição do polímero ligante. Conhecida como *Liquid Phase Sintering (LPS)*, essa técnica emprega dois metais com pontos de fusão diferentes. O primeiro metal possui elevado ponto de fusão, chamado de material estrutural, e o segundo metal, com baixo ponto de fusão, é chamado de ligante. Aplicando calor ao sistema o metal ligante se derrete e ocupa o espaço existente entre as partículas do metal estrutural não fundido, concedendo ao produto ótimas propriedades mecânicas e uma boa ligação inicial do material, conforme representado na Figura 3.18; *SLS de metais por derretimento*, consiste na aplicação de laser com maior intensidade (entre 50 W e 3 kW) até o derretimento completo dos

pós metálicos, que usualmente são bronze ou aço, gerando peças com elevada densidade (geralmente superior a 95%).

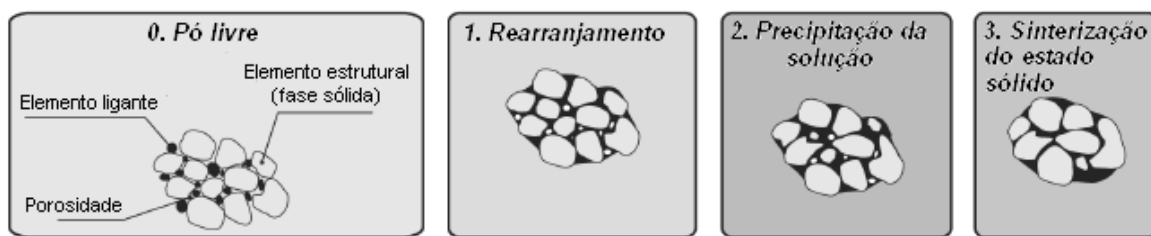


Figura 3.18 – Diferentes estágios do LPS (Kruth, et al, 2003).

3.3.2.2 Aplicações de SLS na medicina

Diversos autores comprovam os benefícios da utilização da tecnologia de SLS na reprodução de partes do esqueleto humano para visualização pré-cirúrgica, conformação de moldes de injeção para fabricação de partes do corpo como orelha e nariz, assim como na construção de próteses que serão implantadas diretamente em pacientes em substituição de ossos e outros corpos rígidos.

Das técnicas de PR voltadas para aplicações médicas, a estereolitografia ainda é a mais utilizada (Berry et al, 1997).

Berry et al (1997) realizaram experiências preliminares com aplicações médicas de sinterização seletiva a laser. Os autores avaliaram diversos parâmetros que envolvem a construção de um molde, desde a obtenção das imagens computadorizadas, processamento dos dados e processo de prototipagem.

Foram escolhidos dois modelos. O primeiro consistia em reproduzir o crânio de uma criança com craniosinostose, e o segundo exemplo, na reprodução de uma parte de um fêmur adulto para a construção de um quadril artificial no Laboratório de Bioengenharia da Universidade de Leeds. Os modelos foram construídos utilizando pó de nylon em um *Sinterization 2000* (DTM, Austin, Texas) com 0,3 mm de diâmetro de feixe do laser e 0,1 mm de altura por camada.

Os resultados obtidos pelos autores demonstraram uma grande precisão entre o tamanho dos moldes sinterizados e o tamanho real das estruturas humanas escaneadas, conforme Tabela 3.4, comprovando a adequação dessa tecnologia em aplicações ortopédicas.

Tabela 3.4 – Comparação das medidas obtidas por tomografia computadorizada (TC) e do modelo (Berry et al, 1997).

	TC do crânio (obtida para o modelo)	Modelo	Diferença
Altura total (mm)	162,0 ± 0,4	161,0 ± 0,3	1,0 ± 0,5
Tamanho lateral máximo	147,5 ± 0,4	148,5 ± 0,3	1,0 ± 0,5

A formação de peças com textura e cor similares a ossos humanos também foi destacado como uma vantagem da utilização de SLS em relação a outros métodos de prototipagem. Contudo, Berry et al (1997) salientam que os elevados custos envolvidos na produção ainda são um desafio a ser superado por pesquisadores.

Lohfeld et al (2005) também destacam as vantagens da utilização de SLS na reprodução de biomodelos. Segundo os autores, os moldes construídos por SLS possuem alta qualidade e excelente precisão dimensional, desde que sejam construídos em escalas macroscópicas, como representado na Figura 3.19. A precisão no tamanho das peças permite aos cirurgiões praticar as operações antes de realizá-las de fato.

A tecnologia de SLS não é muito indicada na conformação de moldes em escala microscópica, porém, os autores citam que a reprodução de uma imagem microscópica em maior escala facilita a obtenção de resultados mais consistentes, identificação de pequenas deformações e permite a visualização do escoamento de líquidos entre as estruturas ósseas, como demonstrado na Figura 3.20.



Figura 3.19 – Vértébras ósseas reproduzidas por SLS (Lohfeld et al, 2005).

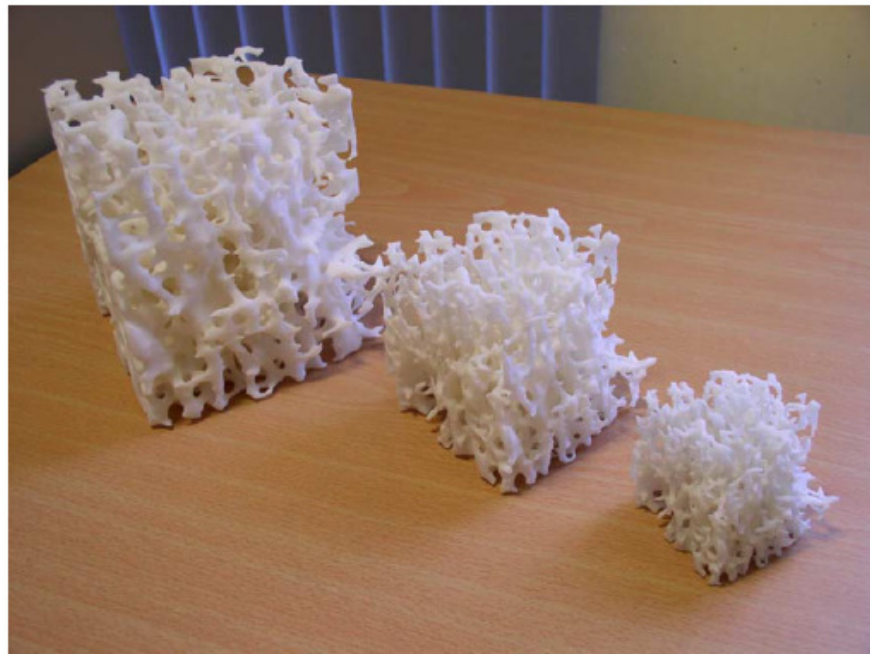


Figura 3.20 – Biomodelo de um osso trabecular osteoporoso produzido por SLS (Lohfeld et al, 2005).

Da Rosa et al (2004) utilizaram moldes maxilo-faciais feitos por SLS como parte de um programa pré-operatório. A função do molde era permitir uma melhor visualização das imperfeições do local a ser operado e os procedimentos que deveriam ser realizados durante a cirurgia.

Segundo os autores, a utilização dos moldes contribuiu significativamente para a compreensão dos detalhes anatômicos com alta qualidade de visualização, além da simulação dos procedimentos cirúrgicos, como fixação de biomateriais (placas, parafusos e prótese), possibilitando a redução do tempo de operação, morbidez, melhor treinamento dos médicos

residentes e discussão e orientação com os pacientes. Entretanto, a disponibilidade de equipamentos de SLS e o alto custo dos moldes foram citados como desvantagens da técnica.

Gibson et al (2006) descreve uma das mais recentes utilidades dos protótipos feitos a partir de SLS na área médica. A utilização de moldes como meio suporte para o crescimento de pele animal para o tratamento de vítimas de queimaduras severas. De acordo com os autores, o desenvolvimento de células epiteliais necessita de um meio que ofereça suporte e nutrientes as células até que as mesmas formem uma camada contínua de pele. A textura do pó utilizado tipicamente em processos de SLS forma micro poros que encorajam as células a se ancorarem e desenvolver-se rapidamente. O próximo passo seria a utilização de materiais feitos de polímeros biodegradáveis.

3.4 - Pirólise

Irwin (1979) define a pirólise como um processo de conversão de uma amostra em outra substância, ou substâncias, através da ação do calor unicamente. O processo geralmente leva à produção de moléculas de pequena massa devido à fissão térmica, contudo, pode resultar em produtos de elevada massa molecular em função dos vários eventos intermoleculares presentes.

Segundo o autor, quando os processos de pirólise visam o estudo dos produtos obtidos, a pirólise pode ser classificada como *pirólise aplicada*. De tal maneira, quando quer-se a caracterização de uma amostra através dos produtos obtidos pela pirólise, denomina-se *pirólise analítica*.

Irwin (1982) descreve que a pirólise aplicada é mais freqüentemente utilizada em operações de larga escala e possui muitas aplicações industriais importantes como a produção de matéria-prima, principalmente a partir de petroquímicos, além da obtenção de energéticos alternativos através do tratamento de materiais como carvão, óleo de xisto e querogênio, madeira e, também, resíduos de polímeros.

Lima (1991) define genericamente a pirólise como sendo um processo de decomposição química por calor na ausência de oxigênio. O autor descreve que o processo surgiu conceitualmente por volta de 1897 com Max Plank e seus estudos sobre a Segunda Lei da Termodinâmica e os princípios da irreversibilidade. No início do século XX, C. Caratheodory estabeleceu um importante conceito sobre paredes adiabáticas, que permitiu a construção de

sistemas térmicos mais eficientes como caldeiras e reatores, incluindo a pirólise, pois seu elemento principal é um reator. O grande salto dos processos envolvendo pirólise ocorreu por volta de 1926 com o alemão F. Winkler que obteve do lixo gases combustíveis como o butano e o isobutano.

Bridgwater e Bridge (1991) realizaram uma revisão sobre os mais diversos tipos de tecnologias de pirólise. Inicialmente os autores diferenciam a pirólise da gaseificação em função da temperatura, sendo que a primeira ocorre em uma faixa entre 500 e 800 °C, geralmente, enquanto a segunda ocorre em uma faixa mais elevada, entre 800 e 1000 °C. Através do processo de pirólise, o material original é convertido em três produtos: gás, líquido e char (carbono quase puro), sendo que o rendimento de cada um depende do método de pirólise escolhido e parâmetros de reação. A Figura 3.21 apresenta os principais produtos obtidos através da pirólise de um material e suas aplicações.

Os autores apresentam as variações de tecnologia da pirólise, conforme apresentadas na Tabela 3.5 e as características de operação dos processos, representadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.5 – Variantes da tecnologia de pirólise (Bridgwater e Bridge, 1991).

	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produto otimizado
Carbonização	Horas – dias	Muito baixa	400	Resíduo de carbono
Convencional	5 – 30 min	Baixa	600	Bio-óleo, resíduo de carbono e gás
Rápida Flash	0,5 – 5 seg	Razoavelmente alta	650	Bio-óleo
Líquida	< 1 seg	Alta	< 650	Bio-óleo
Gás	< 1 seg	Alta	< 650	Químicos e gases combustíveis
Ultra	< 0,5 seg	Muito alta	1000	Químicos e gases combustíveis
Vácuo	2 – 30 seg	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise	< 10 seg	Alta	< 500	Bio-óleo e químicos
Metanopirólise	< 10 seg	Alta	> 700	Químicos

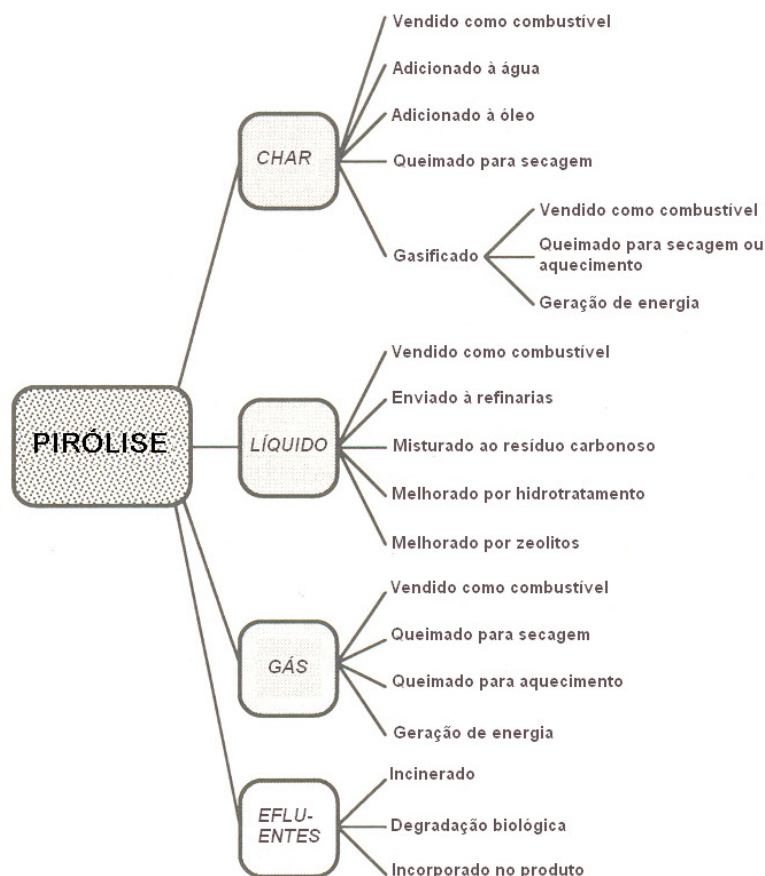


Figura 3.21 – Produtos primários da pirólise e aplicações (adaptado de Bridgwater e Bridge, 1991).

Tabela 3.6 – Características dos processos de pirólise (adaptado de Bridgwater e Bridge, 1991).

		Carbonização	Lenta	Flash	
				Baixa temp.	Alta temp.
<i>Parâmetros</i>					
Temperatura, °C		300 - 500	400 - 600	450 - 600	700 - 900
Pressão, bar		1	0,1 - 1	1	1
<i>Produtos</i>					
Gás	Rendimento, % peso seco	> 150	> 60	> 30	> 80
	PCS, MJ/Nm ³	3 - 6	5 - 10	10 - 20	15 - 20
Líquido	Rendimento, % peso seco, em base seca	> 25	> 30	> 70	> 20
	PCS, MJ/kg	20	20	24	22
Sólido	Rendimento, % peso seco	> 40	> 30	> 15	> 15
	PCS, MJ/kg	30	30	30	30

Por fim, Bridgwater e Bridge (1991) descrevem ao todo 13 tecnologias de processos aplicadas a pirólise de um material, resumidas na Tabela 3.7 (pg. 40), cada qual com suas características específicas de operação e funcionamento.

3.4.1 - Pirólise de Resíduos

Atualmente, existe uma necessidade clara de se pesquisar e colocar em prática novas tecnologias de tratamento e disposição final de resíduos, pois é crescente a escassez de locais para a destinação final dos mesmos e diminuição da quantidade de matérias-primas disponíveis. Nesse contexto, a pirólise de resíduos desponta como uma alternativa aos aterros sanitários, recuperando energia e matérias-primas que não seriam reaproveitadas.

Segundo Lima (1991), as primeiras experiências práticas da pirólise de resíduos ocorreram antes da metade do século XX, na Alemanha, que utilizava gases combustíveis obtidos de resíduos para movimentar suas frotas, no final da Segunda Guerra Mundial. Nos Estados Unidos, a *US Bureau of Mines* desenvolveu um protótipo para a carbonização do carvão, aproveitando para introduzir pneus no reator e obtendo gases com alto poder calorífico, óleos e resíduos sólidos. De acordo com o autor, a experiência foi tão bem sucedida que logo foram introduzidos outros tipos de resíduos como plásticos e resíduos de curtumes.

O autor, ainda, descreve alguns trabalhos realizados por Kaises e Friedman entre os anos 60 e 70, utilizando exclusivamente a pirólise de resíduos para obtenção de produtos de interesse comercial. Os autores, segundo Lima (1991), muito contribuíram para o aprimoramento dessa técnica, pois, mostraram que o processo era energeticamente auto-sustentável, isentando a necessidade de energia externa no sistema, uma vez que os próprios resíduos supriam essa necessidade. Uma tonelada de resíduos produzia cerca de 10,88 kg de sulfato de amônia, 131 kg de char, 12,3 litros de alcatrão, 9,64 litros de óleo combustível, 435 litros de álcoois e 331 Nm³ de gases combustíveis.

Tabela 3.7 – Comparação das tecnologias de processo de pirólise (Bridgwater e Bridge, 1991).

Instituição	Tipo de reator	Capacidade (kg/h)	Temp. de reação (°C)	Aditivos	Tempo de reação (seg)	Principais produtos	Rendimento em % peso seco	Característica especial
Alten	Leito móvel com ar	500	500	Ar	1 - 20	Char, bio-óleo	25, 20	Pirólise por gaseificação parcial.
Ensyn	Jato de ar quente	10	600 – 1000	Areia quente	0,05 – 0,9	Gás	80	Reator é mais compacto e o calor fornecido por areia quente.
		30	450 – 800	Areia quente	0,3 – 1,5	Bio-óleo	76	
		100	450 - 600	Areia quente	0,6 – 1,5	Bio-óleo, químicos	74	
GTRI	Fluxo de arraste	57	400 - 550	Gás quente	1	Bio-óleo	60	Processo a vácuo, <0,1 bar.
Univ. de Laval	Múltiplos corações (x6)	30	250 no topo 450 na base	Nenhum	10 - 40	Bio-óleo, char	50, 25	
SERI	Vortex/Ciclone	30	475 - 625	Vapor ou N ₂	1	Bio-óleo	55	
Univ. de Tübingen	Forno rotativo	80	280 - 350	Nenhum	15 – 30 min			Pirólise ablativa permite ao reator altas taxas de transferência de calor.
Univ. de Waterloo	Leito fluidizado superficial	3	425 - 625	Gás quente	0,5	Bio-óleo	68	Produtos com muito pouco oxigênio.
Bio-alternativo	Leito fixo	2000	500 - 800	Ar	15 – 30 min	Char, óleo	30, 15	Catalisadores podem substituir a areia para render novos produtos.
Univ. de Aston	Sais fundidos	3	250 - 500	Sais	15 - 30	Gás	> 100	Óleo recuperado acima de 100 °C rendem produtos secos e isentos de água.
Brookhaven	Fluxo de arraste	1	600 - 1000	CH ₄ , etc	1	Gás	88	Gás relativamente puro, pois as impurezas são retidas nos fundidos.
Univ. de Toronto	Autoclave	0,1	300 - 350	H ₂	180	Líquido	50	Metanólise produz C ₂ H ₄ e C ₆ H ₆ em pressões de 275 bar.
TNEE	Leito fluidizado gêmeo	500	650 - 1000	Nenhum	1	Gás	80	Utiliza pedaços de Madeira no lugar de pasta fluida à pressão de 240 bar.
Univ. de Zaragoza	Radiação	110	1000 - 2200	N ₂ quente	<1	Gás	78 - 98	Aquecido por radiação.
								Reator tubular com biomassa em queda livre.

O tratamento térmico de resíduos por pirólise não é amplamente empregado, pois, o processo possui alguns empecilhos de projeto e operação, além do principal problema que é a produção e emissão de gases tóxicos e poluentes em grandes quantidades. Lima (1995) cita que nenhum efluente gasoso gerado durante o processo de pirólise pode deixar o sistema sem ser exposto a elevadas temperaturas. Ainda, segundo o autor, a maioria dos estudos existentes referem-se a composição dos gases na saída do processo e, do ponto de vista ambiental, o processo tem que ser avaliado no seu conjunto, isto é, tratamento de resíduos, produção de gás e sua queima para aproveitamento energético.

Da mesma maneira, Aires et al (2003) citam a necessidade de pesquisas sobre os gases gerados após o ciclo de combustão e aproveitamento energético, tendo em vista que muitos gases nocivos como os organoclorados (dioxinas e furanos), formam-se durante o arrefecimento dos efluentes gasosos, após sua combustão.

Recentemente, Phan et al (2008) realizaram a caracterização dos produtos obtidos pela pirólise lenta de resíduos para a geração de energia. Segundo os autores, a utilização de resíduos para co-geração de energia ainda está em fase de implantação, pois os mesmos apresentam uma grande heterogeneidade, podendo conter metais pesados e compostos clorados. Assim, os autores utilizaram materiais segregados dos resíduos como papelão, restos de madeira e tecidos, em proporções similares às aquelas encontradas em área urbana. As amostras foram aquecidas a temperaturas de 350, 400, 500, 600 e 700 °C e mantidas durante 2 horas sob essa condição, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio fornecido à uma vazão de 2 l/seg.

O resíduo sólido da pirólise, segundo Phan et al (2008), consiste basicamente em carbono fixo. Os restos de madeira e resíduos têxteis possuem poder calorífico superior (PCS) maiores que 30 MJ/kg quando a temperatura é de 400 °C ou superior. Esse valor também foi alcançado pelo resíduo de papelão, contudo, diminui à medida que a temperatura aumenta.

A fração líquida obtida pelos autores apresenta um PCS inferior às aquelas provenientes de biomassa. Os valores obtidos variaram entre 16 e 19 MJ/kg, enquanto a biomassa possui PCS entre 33 e 40 MJ/kg. A temperatura ótima para obtenção da fase líquida, nesse caso, é de 500 °C. Segundo os autores, esse combustível poder ser utilizado para a co-geração de energia, embora combustíveis fósseis como carvão, derivados de petróleo e gases não sejam significativamente afetados pela introdução dos líquidos de pirólise, pois sozinhos conseguem um bom rendimento e elevação de temperatura.

Os gases obtidos pelo processo de pirólise, segundo os autores, consistiam basicamente de CO e CO₂ e poder calorífico superior oscilando entre 12,2 e 16 MJ/Nm³. Houve, também, a presença de gases como metano e outros hidrocarbonetos que podem ser reaproveitados no aquecimento do material antes da pirólise.

Phan et al (2008) concluem que a temperatura ideal de pirólise para esse tipo de resíduo é de 500 °C, pois otimiza a formação das fases sólida e líquida, que possuem a maior quantidade de energia contida.

O exemplo descrito é apenas uma parcela de todos os tipos de resíduos que estão sendo pesquisados, visando a diminuição do volume de resíduos a serem dispostos, diminuindo o consumo de matérias-primas, principalmente provindas de fontes não-renováveis, e minimização dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dos mesmos.

Outros exemplos de resíduos que são amplamente pesquisados são: derivados de petróleo, como pneus (Goulart et al, 1999, Sharma et al, 2000, Rodriguez et al, 2001, Galvagno et al, 2002, Laresgoiti et al, 2004) e polímeros (Blazsó 1997, Collin et al, 1997, Herrera et al, 2001b, Blazsó 2005, Baron, et al, 2006, Kang et al, 2008), além dos mais diversos tipos de biomassas (Jauhiainen et al, 2005, Becidan et al, 2007, Luik et al, 2007, Uzun et al, 2007).

3.4.2 - Pirólise de Polímeros

Alper (1989) afirma que a utilização de polímeros sintéticos, atualmente, está traçando um caminho sem volta. É impossível descrever a sociedade e seus padrões de vida sem a utilização desses materiais. Contudo, associado à utilização dos polímeros sintéticos está o problema da poluição e o que fazer com esses produtos após seu descarte.

Uma das características que os tornaram tão populares, segundo o autor, é justamente a sua durabilidade, porém, essa qualidade os torna igualmente não biodegradáveis. A disposição inadequada de polímeros sintéticos é um dos principais causadores da poluição aquática e prejudicial a populações de espécies marinhas. Quando descartados no lixo junto a outros tipos de resíduos, esses materiais que levam anos e anos para se decompor, interferem de maneira negativa no volume de resíduos que deve ser transportado e aterrado, diminuindo a vida útil de aterros sanitários e prejudicando a degradação biológica de outros materiais, pois criam uma

camada impermeabilizante em volta deles. Esses são apenas alguns dos motivos que justificam a pirólise de polímeros.

Jensen et al (1975) descrevem que existem diversos tipos de tratamento de polímeros por via pirolítica, sendo que a escolha por um ou outro depende das características de cada tipo de polímero e as características de cada equipamento. Por exemplo, uma fração rica de poliestireno pode ser desassociada por esse método para formar o monômero estireno, que pode ser reciclado. Outro exemplo citado é a pirólise do PVC que produz char e HCl que podem ser utilizados em processos químicos ou de metalurgia.

3.4.3 - Mecanismos de Degradação

Segundo Zerlaut e Stake (1975), a química envolvida na degradação de resíduos poliméricos não é idêntica à química de polimerização desses materiais. Os polímeros se decompõem em moléculas fragmentadas ou monômeros, dependendo de sua estrutura química e do mecanismo que está acelerando o processo de decomposição, seja ele calor, ar, radiação e métodos mecânicos.

Segundo os autores, os polímeros que se decompõem em monômeros são: polimetil metacrilato (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE) e polimetil estireno (PMS). Os polímeros vinílicos, como poliestireno (PS) e polietileno (PE), também tendem a se despolimerizar, contudo, a concorrência entre as ligações moleculares, transferências de cadeias e recombinação de radicais, acabam prejudicando a formação de monômeros. Sob elevadas temperaturas e com destilação dos subprodutos, restam menos fragmentos residuais de cadeias e mais monômeros são produzidos. A Figura 3.22 apresenta a despolimerização dos polímeros citados e seus respectivos rendimentos na formação de monômeros.

Ainda de acordo com Zerlaut e Stake (1975), embora regidos sob os mesmos mecanismos, a energia necessária para a despolimerização de um material é muito superior àquela necessária para a polimerização. As taxas de polimerização e despolimerização, quando plotadas como função do inverso da temperatura absoluta, cruzam-se em uma temperatura máxima específica, onde essas taxas de polimerização e despolimerização ainda são iguais. Além dessa temperatura, ocorre a predominância da despolimerização com a formação, quase total, de monômeros.

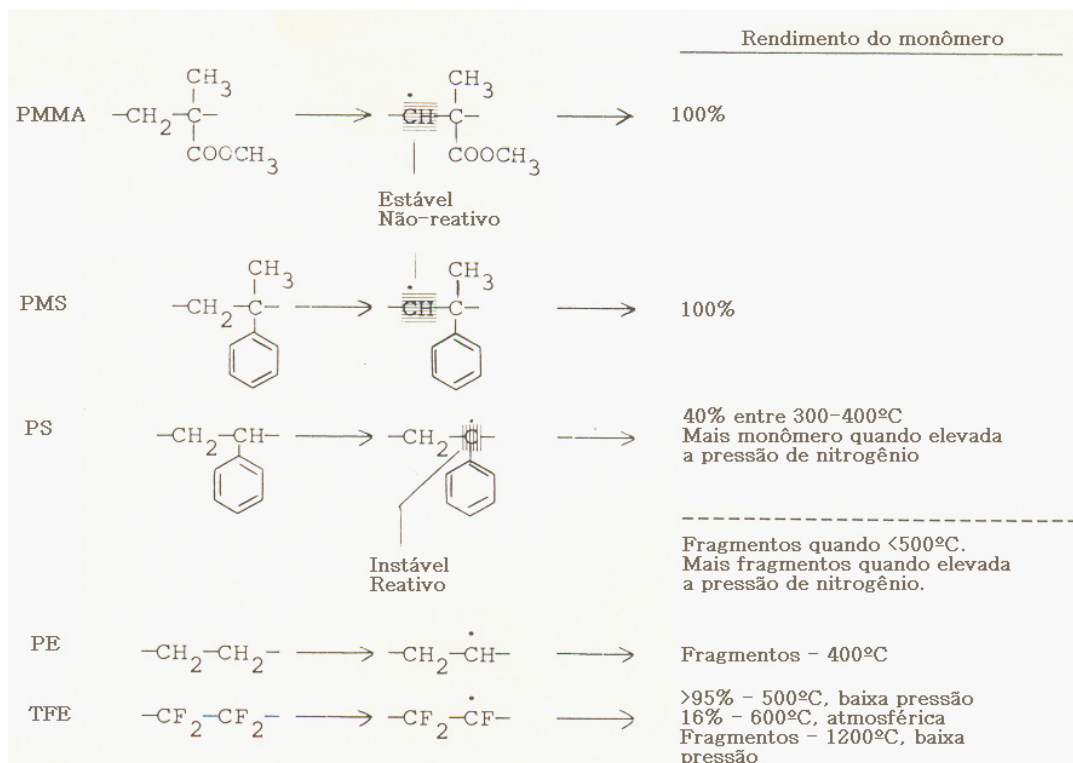


Figura 3.22 – Despolimerização (adaptado de Zerlaut e Stake, 1975).

Os autores explicam que a formação de monômeros e reações de competição resultam da atividade do polímero radical, sendo que a presença de átomos de hidrogênio aumenta a distribuição da carga eletrônica e estabiliza a cadeia radical. Como consequência disso, as ligações adjacentes são quebradas antes que exista a possibilidade de ligação do polímero radical, portanto, radicais mais estáveis formam monômeros, enquanto radicais mais reativos tendem a unir-se formando fragmentos relativamente frágeis. Essa fragilidade é benéfica para o gerenciamento de resíduos, pois facilita a redução mecânica do material através de moagem e trituração.

Zerlaut e Stake (1975) descrevem que nos processos de pirólise, onde existe o fornecimento de calor em uma atmosfera inerte e remoção contínua dos produtos gerados, podem ser obtidos produtos voláteis e monômeros. De outra maneira, quando é fornecido oxigênio em quantidades suficientes, o processo de combustão diminui a quantidade de monômeros formados, porém, produz grandes quantidades de combustível com elevada energia prontamente utilizável.

De acordo com Buzeto (2004), a degradação de matéria orgânica em função da temperatura é bem conhecida e ocorre conforme demonstrado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Degradação pirolítica de matéria orgânica em função da temperatura (adaptado de Buzeto, 2004).

Temperatura	Ocorrência
100 – 200 °C	Secagem térmica, desidratação (física).
250 °C	Desoxidação, dessulfurização; perda de água da constituição e dióxido de carbono; despolimerização, início da evolução de sulfeto de hidrogênio.
340 °C	Quebra das ligações de compostos alifáticos; início da evolução de metano e outros hidrocarbonetos alifáticos.
380 °C	Fase de carbonização (enriquecimento do carvão).
400 °C	Clivagem das ligações C – O e C – N.
400 – 600 °C	Conversão do material betuminoso em óleo pirolítico ou piche;
600 °C	Craqueamento de compostos betuminosos em substâncias termicamente estáveis (gases, hidrocarbonetos de cadeia curta).
> 600 °C	Dimerização dos oleofinos (etileno) para butileno; desidrogenação de butadieno; reação de dieno.

Segundo Irwin (1979) os processos de pirólise de polímeros ocorrem de maneiras bem definidas e podem ser classificados de acordo com o tipo de polímero: vinil ou de condensação. Os polímeros vinílicos, segundo o autor, estão propensos a sofrerem três tipos de degradação: despolimerização, eliminação e clivagem aleatória de cadeias.

A despolimerização, como já citado, ocorre quando moléculas são degradadas em cadeias menores, possibilitando a formação do monômero original. Pode, também, ocorrer a eliminação, situação em que as moléculas sofrem uma fragmentação e produzem subprodutos capazes de gerar outras substâncias diferentes. É o caso da pirólise do poli(cloreto de vinila), onde o polímero se degrada inicialmente pela perda de HCl. O poliolefino produzido, após algumas reações posteriores, gera benzeno, sendo este o principal produto obtido.

Outro caso de eliminação é a pirólise do poli(acetato de vinila). Segundo Irwin (1979), nesse caso o principal produto eliminado é o ácido acético, que é utilizado posteriormente no fornecimento de informações sobre a sequência de distribuição dos co-polímeros e avaliação das quantidades de monômeros existentes na molécula original.

De acordo com o autor, outra situação que pode ocorrer durante a degradação térmica de polímeros vinílicos é a clivagem aleatórias de cadeias. Esse caso ocorre quando todas as energias de ligação existentes no polímero são similares, não ocorrendo reações de recombinação.

Polímeros que estão mais propensos a esse tipo de degradação são o polietileno e polipropileno e, geralmente, produzem hidrocarbonetos pequenos, oleolefinas terminais e componentes dienos.

O autor descreve que a pirólise de nylons produz ciclopentanona, tornando possível a análise quantitativa de copolímeros de nylon e misturas baseadas no ϵ -caprolactam e ciclopentanona. Tais dados são relevantes no estudo da composição, estrutura e estequiometria de polímeros e co-polímeros de condensação.

3.4.4 - Produtos obtidos

Em função das reações ocorridas dentro do reator, os produtos obtidos pela pirólise de polímeros são, em geral, gases e líquidos contendo monômeros, óleos diversificados e produtos com aplicação em processos petroquímicos.

3.4.4.1 - Gases

Scott (1999) descreve que as matérias-primas utilizadas na fabricação de polímeros sintéticos são obtidas por meio da pirólise (ou craqueamento) do óleo. De tal maneira, resíduos de materiais poliméricos possuem estruturas quimicamente similares a de óleos minerais. Quando submetidos a uma elevação de temperatura liberam hidrocarbonetos de baixa massa molecular, como representados na Tabela 3.9. Alguns desses subprodutos têm finalidades como insumos químicos, outros podem ser aproveitados diretamente como combustível.

Tabela 3.9 – Composição dos gases produzidos na pirólise da mistura de plásticos, % em massa (Scott, 1999).

Produto	Temperatura (°C)		
	680	735	790
Hidrogênio	0,667	0,683	1,868
Monóxido de carbono	8,376	14,155	6,316
Dióxido de carbono	20,418	20,807	3,380
Metano	16,734	22,661	49,491
Eteno	18,383	20,690	25,994
Etano	10,118	7,189	7,765
Propeno	13,758	7,797	3,311
Hidrocarbonetos C ₃ – C ₉	11,546	6,504	4,875

Obedecendo aos mesmos cuidados existentes na incineração, para o controle de poluição atmosférica, Scott (1999) cita que a pirólise de polímeros como o poliestireno e o poli(metil metacrilato) realmente apresentam um excelente rendimento na formação de monômeros contidos nos gases, justificando necessidade de segregação desses resíduos dos demais para reaproveitamento.

Segundo o autor, na pirólise da mistura de materiais, a formação de eteno, metano e hidrogênio aumentam na medida em que eleva-se a temperatura, porém, a formação de propeno e hidrocarbonetos pesados diminuem. O isolamento de oleofinas consegue competir economicamente com o craqueamento de óleo produzindo nafta, principal insumo da produção petroquímica.

3.4.4.2 - Óleos

Segundo Buzeto (2004), grandes quantidades de óleo são obtidas na pirólise de polímeros, em especial quando utilizado poliolefinos e poliestireno. Os óleos gerados, de uma maneira geral, são constituídos de grupos finais insaturados e podem ser utilizados para aquecimento, pois possuem poder calorífico variando entre 44,3 – 49,0 MJ/kg.

Miskolczi et al (2004) utilizaram o craqueamento de polímeros contidos nos resíduos municipais (polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, poliestireno, poliamida e borracha de poliuretano) para obtenção de hidrocarbonetos como combustíveis. Segundo os autores, o rendimento de produtos voláteis aumenta diretamente com uma maior temperatura e tempo de residência. A fração líquida corresponde entre 10 e 25 %, quando separada dos gases podendo, ainda, ter um aumento no rendimento correspondente a 10 e 15 % quando o resíduo é destilado.

Após a destilação dos produtos, os autores obtiveram quantidades razoáveis de compostos aromáticos concentradas em frações leves, o que é vantajoso para a utilização do composto como combustível. Contudo, também foram obtidos produtos com elevadas concentrações de enxofre e nitrogênio, que prejudicam a utilização desses produtos como combustível.

3.4.4.3 - Petroquímicos

Diferentes tipos de polímeros irão resultar em diferentes tipos de produtos. Angyal et al (2007), por exemplo, utilizaram a pirólise de resíduos poliméricos (mistura de polipropileno e poliestireno) para obtenção de insumos petroquímicos. Os autores realizaram o estudo entre 510 – 520 °C, com um tempo de retenção entre 15 – 30 minutos.

Como resultados foram obtidos principalmente óleos pesados e nafta, além de óleos leves, destilados intermediários e gases. Os gases eram compostos principalmente por propeno, e também por butano, buteno, propano, metano e meteno. O poder calorífico obtido foi superior a 45 MJ/kg, o que representa um ótimo potencial como combustível, além do propeno possuir grande interesse como insumo petroquímico.

Os autores conseguiram obter bons rendimentos de insumos petroquímicos, como nafta, parafinas, oleolefinas e aromáticos, obtidos dos destilados intermediários e do óleo leve e pesado. Sabe-se que o craqueamento do poliestireno resulta no monômero estireno, tolueno, benzeno, etilbenzeno e aromáticos que, segundo os autores, sinalizam para a reciclagem total dos resíduos.

3.4.5 - Pirólise de Poliamida

Herrera et al (2001a), realizaram estudos avaliando a cinética de reação e os principais produtos obtidos durante a degradação térmica de poliamidas. Foram utilizadas as poliamidas PA-6, 12, 66 e 612. As temperaturas escolhidas para a realização do estudo foram de 800 e 950 °C, utilizando atmosferas de nitrogênio e ar.

Após a pirólise dos materiais, os produtos foram analisados utilizando a técnica de cromatografia gasosa (CG). Os autores observaram que o caprolactam é o principal produto obtido na pirólise da PA-6 e 612, enquanto a PA-12 resulta no monômero cíclico lauril lactam e a PA-66 se decompõe principalmente em ciclopentanona, conforme demonstrado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Principais produtos da pirólise de poliamida (adaptado de Herrera et al, 2001a).

Produto	Caprolactam (mg/g)	Ciclopentanona (mg/g)	Lauril lactam (mg/g)
PA-6 em N ₂ , 800 °C	249	6	
PA-6 em ar, 800 °C	126	5	
PA-6 em N ₂ , 950 °C	263	5,5	
PA-6 em ar, 950 °C	135	4,6	
PA-66 em N ₂ , 800 °C	30	109	
PA-66 em ar, 800 °C	15	67	
PA-66 em N ₂ , 950 °C	24	106	
PA-66 em ar, 950 °C	14	64	
PA-12 em N ₂ , 800 °C			17,31
PA-12 em ar, 800 °C			10,67
PA-12 em N ₂ , 950 °C			14,97
PA-12 em ar, 950 °C			7,83
PA-612 em N ₂ , 800 °C	73		
PA-612 em ar, 800 °C	22		
PA-612 em N ₂ , 950 °C	20		
PA-612 em ar, 950 °C	15		

A PA-6 e PA-66 se degradam de maneiras similares. Durante a pirólise foi observado que os materiais se decompõem em 3 grupos principais: nitrilas, cetonas e aromáticos, existindo uma forte dependência da temperatura e da atmosfera presente. No caso das nitrilas e cetonas, o rendimento diminui em temperaturas menores. Foi observada a formação de tolueno e benzonitrila, sendo que esses produtos só ocorrem em altas concentrações quando a pirólise é realizada em elevadas temperaturas. O hexanodinitrila obtido na pirólise da PA-66 foi duas vezes maior do que o obtido na pirólise da PA-6, sendo que esse produto ocorre apenas em atmosfera de ar.

Durante a pirólise da PA-12, segundo os autores, o tolueno é o produto mais abundante obtido em atmosfera de N₂ e temperatura de 950 °C. Ocorre a formação característica de uma série de nitrilas C₄ – C₁₂, com predominância de nitrilas C₁₀ – C₁₂. Não ocorre a formação de dinitrilas e o composto pentanonitrila apenas é registrado em atmosfera de nitrogênio, conforme representado na Figura 3.23. Os demais grupos possuem o mesmo comportamento da PA-6 e PA-66.

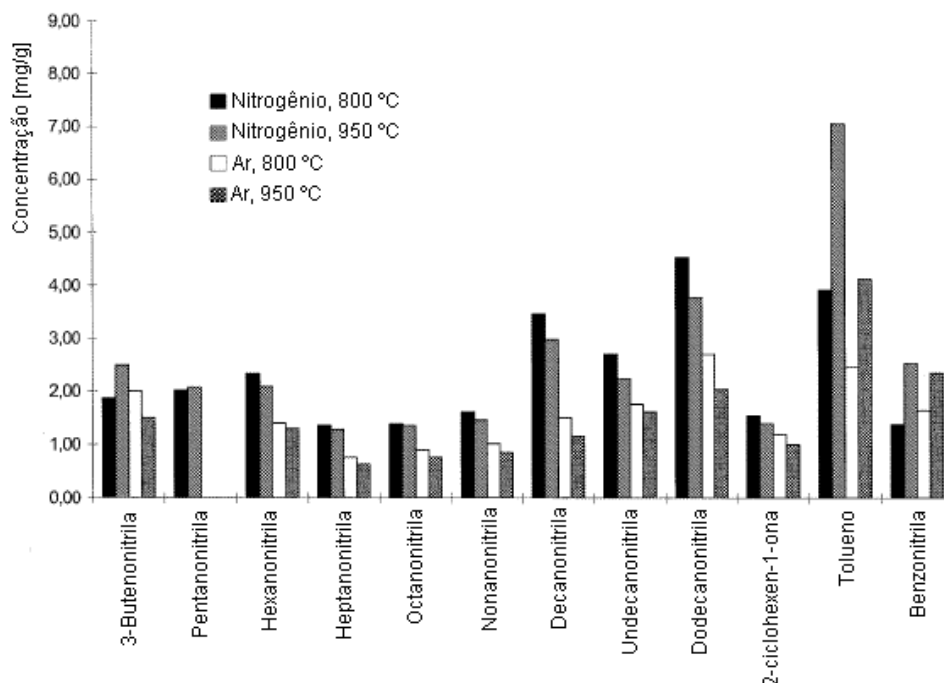


Figura 3.23 – Principais produtos da pirólise de PA-12 (Herrera et al, 2001a).

A degradação térmica de poliamidas leva a ocorrência de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (PHA), conforme representado na Figura 3.24. A formação desses compostos é maior durante o tratamento da PA-12, pois, segundo os autores, a elevação de temperatura induz a um rompimento das ligações C-C na posição β do seu insaturado, ocasionando a formação desses hidrocarbonetos. Outra justificativa é que esse tipo de poliamida possui uma maior relação $\text{CH}_2 : \text{COHN}$, o que o torna mais similar a oleolefinas.

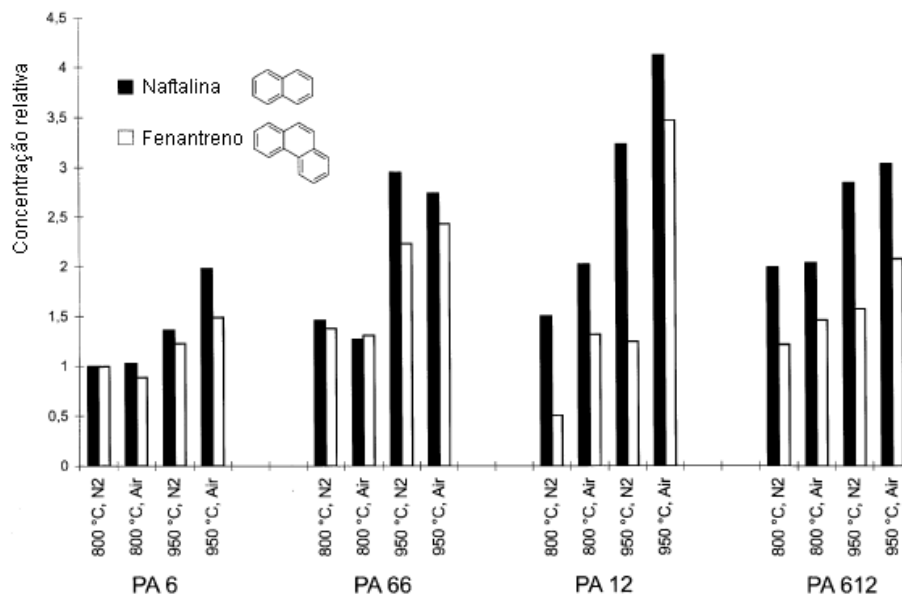


Figura 3.24 – Comportamento de PHAs durante a degradação térmica de poliamidas (Herrera et al, 2001a).

Czégény e Blaszó (2001) avaliaram a decomposição térmica de poliamidas alifáticas e aromáticas na presença de poli(vinil clorado) (PVC). As amostras foram misturadas em diferentes proporções e pirolisadas nas temperaturas de 700 e 900 °C por 20 segundos. Os produtos obtidos foram avaliados utilizando espectrometria de massa e cromatografia gasosa (Py-GC/MS)

No caso da PA-12, em especial, os autores observaram que a decomposição térmica do material na ausência do PVC libera uma série de n-alcenos, n-alcenonitrilas e n-decanonitrilas, conforme representado na Figura 3.25.

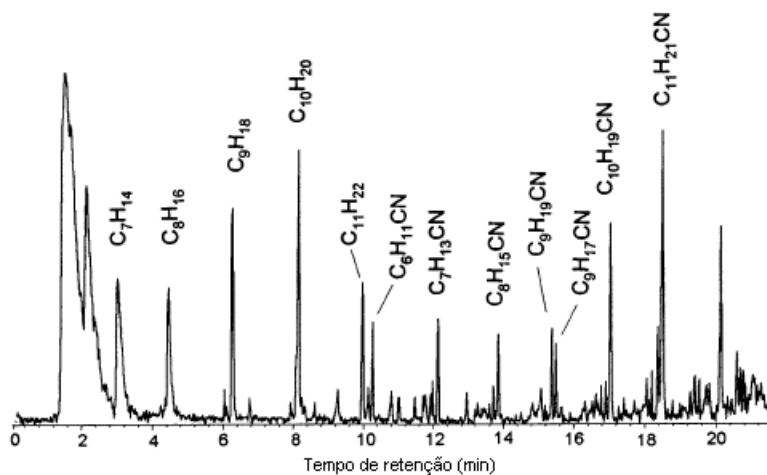


Figura 3.25 – Cromatograma Py-GC/MS da PA-12 em 700 °C (Czégény e Blaszó, 2001).

Em seguida, avaliando a decomposição da PA-12 na presença de PVC, os autores constataram um aumento na quantidade de alcenonitrilas formadas, enquanto outros hidrocarbonetos não tiveram uma diferença significativa (Tab. 3.11). Esse aumento de alcenonitrilas, segundo os autores, ocorre possivelmente pelo rearranjo e clivagem do grupo amida em função do cloreto de hidrogênio (HCl) presente no PVC, ocorrendo a transferência do β -hidrogênio e eliminação de água, conforme representado na Figura 3.26. Foi observado que a presença de PVC não altera significativamente o rendimento das n-decanonitrilas, único grupo de nitrilas saturadas, ao contrário das nitrilas insaturadas, possivelmente pela cisão dos radicais homolíticos das ligações C-C.

Tabela 3.11 – Composição dos produtos da pirólise de PA-12 e PA-12 com PVC (proporção em massa de 1:1) (Czégény e Blazsó, 2001).

	Poliamida-12	Poliamida-12 + PVC
Hepteno	$0,51 \pm 0,07$	$0,61 \pm 0,08$
Octeno	$2,23 \pm 0,37$	$2,36 \pm 0,66$
Noneno	$2,45 \pm 0,26$	$2,83 \pm 0,30$
Deceno	$2,85 \pm 0,29$	$3,38 \pm 0,23$
Undeceno	$1,19 \pm 0,09$	$1,51 \pm 0,13$
Heptenonitrila	$0,68 \pm 0,10$	$0,99 \pm 0,06$
Octenonitrila	$0,64 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,11$
Nonenonitrila	$0,57 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,15$
Decanonitrila	$0,52 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,01$
Decenonitrila	$0,35 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,01$
Undecenonitrila	$1,21 \pm 0,21$	$1,46 \pm 0,01$
Dodecenonitrila	$1,97 \pm 0,44$	$3,89 \pm 0,32$

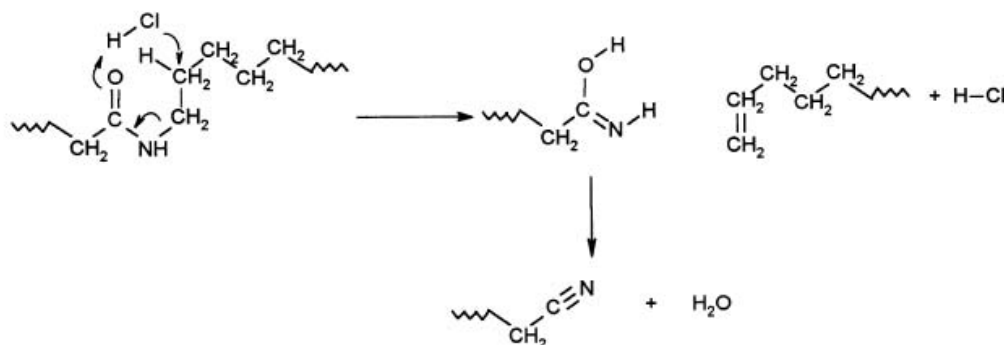


Figura 3.26 - Formação de nitrila do grupo amida com a ajuda de HCl (as setas indicam as direções das transferências de elétrons) (Czégény e Blazsó, 2001).

Czégény e Blazsó (2001) observaram, também, que a pirólise de PA-12 na presença de PVC produz maiores quantidades de cianeto de hidrogênio, quando realizada em elevadas temperaturas (900 °C). Contudo, os demais produtos gerados não são afetados significativamente, como demonstrado na Figura 3.27.

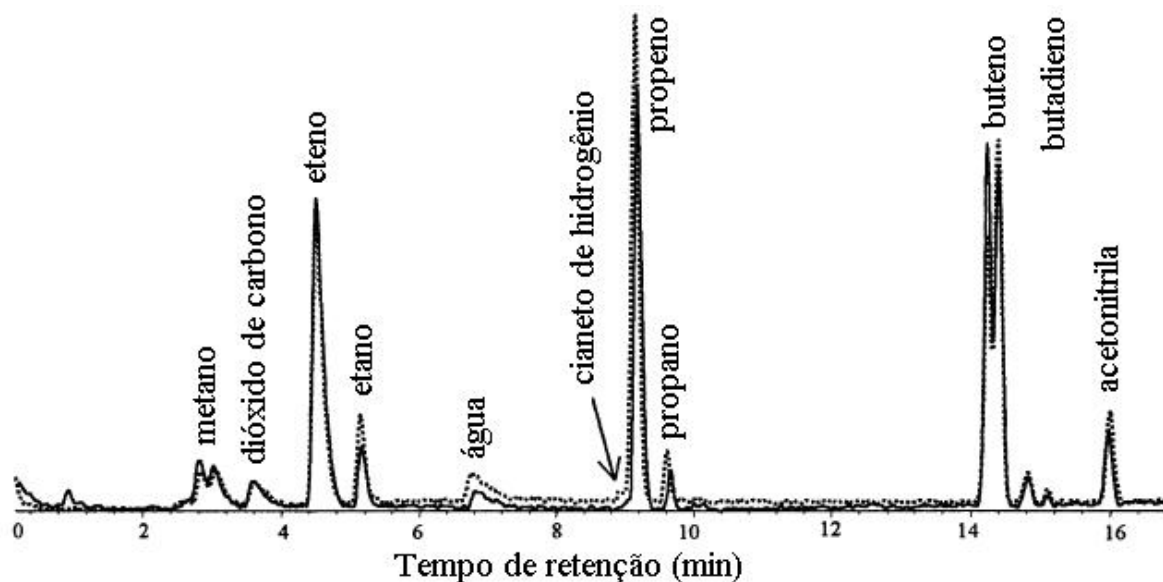


Figura 3.27 – Cromatogramas Py-GC/MS de PA-12 (linha sólida) e PA-12 com PVC (linha tracejada) com proporção mássica de 3:1 a 900 °C (Czégény e Blazsó, 2001).

Capítulo 4

Matérias e métodos

No presente trabalho foram utilizadas duas marcas de poliamida-12 obtidas como resíduo de máquinas de sinterização seletiva a laser, utilizadas em processos de prototipagem rápida no Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA):

- DuraForm[®] (DF12) – Fabricado pela empresa 3D Systems;
- Poliamida Fina PA2200[®] (PA2200) – Fabricada pela empresa EOS GmbH.

Ambas as empresas disponibilizam catálogos contendo as características específicas do material e sua aplicabilidade (Apêndices A e B). A Figura 4.1 apresenta uma foto da poliamida aplicada no processo.



Figura 4.1 – Foto da poliamida-12 utilizada.

4.1 - Caracterização do Material

É preciso conhecer outras propriedades das poliamidas antes de realizar os ensaios em leito fluidizado borbulhante. Essas propriedades consistem no poder calorífico, diâmetro de partícula, análise imediata, análise elementar e ensaios em balança termogravimétrica para obtenção de parâmetros de decomposição térmica.

A obtenção desses resultados permite otimizar os parâmetros de operação do processo, quantificar e qualificar os produtos gerados, estabelecer relações com outros trabalhos existentes e sanar eventuais problemas que ocorram durante a realização prática dos ensaios.

4.1.1 - Análise Granulométrica

A poliamida-12 é em um material extremamente homogêneo. A análise granulométrica consistiu no peneiramento da PA em um conjunto de cinco peneiras da série *Tyler-Mesh* (com abertura de malha de 88 μm , 75 μm , 63 μm , 53 μm e 45 μm), utilizando um equipamento vibratório de 60 Hz e ½ HP, da marca Produtest. As análises foram realizadas em temperatura ambiente.

Limitou-se o número de peneiras em cinco, pois foi observado que peneiras com aberturas de malha superiores a 88 μm , ou com valores intermediários entre as demais, não eram capazes de reter frações significativas do material.

A realização do ensaio consistiu na pesagem das peneiras em balança analítica. Em seguida, aproximadamente 50 gramas do material eram peneirados durante 60 minutos no equipamento. Ao término do tempo, as peneiras eram pesadas novamente e calculava-se a fração retida em cada peneira por diferença. Foram realizados três ensaios para cada tipo de poliamida.

Para o cálculo do diâmetro médio de partícula (d_p) utilizou-se a expressão descrita por Howard (1989) a seguir:

$$d_p = \left[\sum_{m=1}^N \frac{x_p}{d_{p,m}} \right]^{-1} \quad (4.1)$$

Onde:

N : número de peneiras utilizadas;

$d_{p,m} = \frac{d_{pi} + d_{pi-1}}{2}$: diâmetro médio de Sauter das partículas retidas entre uma peneira e sua subsequente (μm);

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

4.1.2 - Análise de Microscopia Eletrônica

O material foi submetido à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho JEOL JXA-840A, após receber uma camada em pó de ouro.

4.1.3 - Análise Imediata

A análise imediata consiste em submeter amostras a serem analisadas a uma sequência de etapas que fornecerá as frações em massa de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo.

Os ensaios foram realizados segundo normas da ASTM. Para a determinação do teor de umidade (ASTM D-3173), as amostras eram pesadas inicialmente em balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g e submetidas à secagem em estufa (110°C) por uma hora e posterior resfriamento em dessecador por mais meia hora. Em seguida as amostras eram pesadas novamente até que não apresentassem variação de massa.

Para a determinação da fração volátil (ASTM D-3175), as amostras eram submetidas à temperatura de 950 °C em forno mufla por 6 minutos e pesadas, após o resfriamento.

A determinação do teor de cinzas (ASTM D-3174) ocorreu aquecendo-se as amostras até 750 °C durante 2 horas e posterior pesagem. A fração de carbono fixo (ASTM D-3172) é obtida pela diferença da massa de fração volátil e da massa de cinzas produzida.

4.1.4 - Análise Elementar

A análise elementar da Poliamida-12 fornece os valores mássicos dos elementos químicos que compõem o combustível (carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, sendo que este último elemento é determinado por diferença).

As análises foram realizadas pelo Grupo de Química Ambiental do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer – Series II 2400 e o procedimento foi realizado conforme manual de operação do equipamento.

4.1.5 - Determinação do Poder Calorífico Superior

A determinação do PCS das amostras foi realizada através de ensaios em bomba calorimétrica, segundo a norma ASTM D-2015. Os ensaios consistem em avaliar a variação de temperatura da água do calorímetro antes e após a combustão de uma quantidade de amostra contida em um recipiente com oxigênio sob alta pressão (3000 kPa).

A análise fornece o resultado de poder calorífico superior do combustível, o qual pode ser convertido em poder calorífico inferior através de métodos analíticos.

Foi utilizado um equipamento ANALIS, número 36862, de fabricação belga, construído segundo a norma ASTM D-240.

Para a determinação do PCS das poliamidas foram realizados 3 ensaios para cada tipo de material. Nos ensaios, aproximadamente 0,6 g de amostra foram comprimidas em forma de pastilha juntamente com um pedaço de fio de algodão. Em seguida a pastilha foi colocada em um cadinho e inserida no interior do corpo da bomba juntamente com 1,0 mL de água deionizada. Após o ajuste do fio de ignição, o corpo da bomba é lacrado e pressurizado com oxigênio até 30 atm.

O corpo da bomba foi então mergulhado na camisa do calorímetro que continha 2,7 kg de água sob agitação. Após a ignição, a elevação de temperatura foi registrada em intervalos de tempo pré-determinados, antes e após a ignição.

Ao término do processo de aquecimento, despressurizou-se o corpo da bomba e seu interior foi lavado com água deionizada. Finalmente, realizou-se a titulação da água de lavagem com solução de álcali padronizada (0,0725 N), utilizando alaranjado de metila como indicador.

4.1.6 - Ensaios em Balança Termogravimétrica

Os ensaios em balança termogravimétrica foram utilizados para determinação de parâmetros de decomposição – temperatura ótima de conversão (T_O) e faixa de temperatura de eliminação de voláteis (T_E) – das poliamidas. Tanto a balança como o sistema de aquisição de dados foi desenvolvido pela empresa BP Engenharia. A balança utilizada no respectivo trabalho pode ser visualizada na Figura 4.2.

A balança termogravimétrica consiste em um sistema que integra uma balança digital com precisão de 0,01 g e um compartimento de aquecimento controlado onde a amostra fica contida. A balança registra a perda (ou ganho) de massa no material em função do aquecimento. Ao término do ensaio é obtida uma curva de degradação térmica através da qual é possível obter os parâmetros de decomposição do material.

Foram realizados 3 ensaios para cada marca de poliamida. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 5,0 g de amostra e atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 7,0 L min⁻¹. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Figura 4.2 – Foto da balança termogravimétrica utilizada.

4.2 - Ensaios em Leito Fluidizado Borbulhante

Para a realização dos testes optou-se por variar em 3 diferentes temperaturas de operação do leito (450 °C, 550 °C e 650 °C), além de duas variáveis para a velocidade de fluidização (0,4 m/s e 0,6 m/s) e altura do leito de inerte (10 cm e 12 cm). A opção por essas variáveis foi baseada em estudos realizados por Da Silva (2005) que, analisando a influência desses parâmetros na geração de gás, sólido e produto líquido, concluiu que a temperatura é o fator que mais influencia a produção de gás e produto líquido, sendo esses dois produtos objetos de pesquisa do presente trabalho, tendo em vista que aproximadamente 99 % da PA-12 é composta por material volátil.

Portanto, a relação de ensaios ficou distribuída da seguinte maneira apresentada na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Distribuição de ensaios de degradação térmica da PA-12 em leito fluidizado borbulhante.

ENSAIO	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDADE DE FLUIDIZAÇÃO (m/s)	ALTURA DO LEITO FIXO (cm)
1 – T1V1H1	450	0,4	10
2 – T1V1H2	450	0,4	12
3 – T1V2H1	450	0,6	10
4 – T1V2H2	450	0,6	12
5 – T2V1H1	550	0,4	10
6 – T2V1H2	550	0,4	12
7 – T2V2H1	550	0,6	10
8 – T2V2H2	550	0,6	12
9 – T3V1H1	650	0,4	10
10 – T3V1H2	650	0,4	12
11 – T3V2H1	650	0,6	10
12 – T3V2H2	650	0,6	12

4.2.1 - Reator de Leito Fluidizado

O reator de leito fluidizado (Fig. 4.3) consiste em um tubo de aço inoxidável ANSI 316 vertical com 95 mm de diâmetro interno e 2,2 m de altura. A fluidização do leito é feita por N₂, CO₂ e H₂O, produzidos após a queima de ar (fornecido por um compressor) e GLP (fornecido por botijões industriais de 90 kg) no plenum. Os níveis de O₂ e CO eram monitorados on line através de um equipamento detector da marca Testo (modelo 325-2) que era acoplado à saída de tomada de pressão no final do leito.

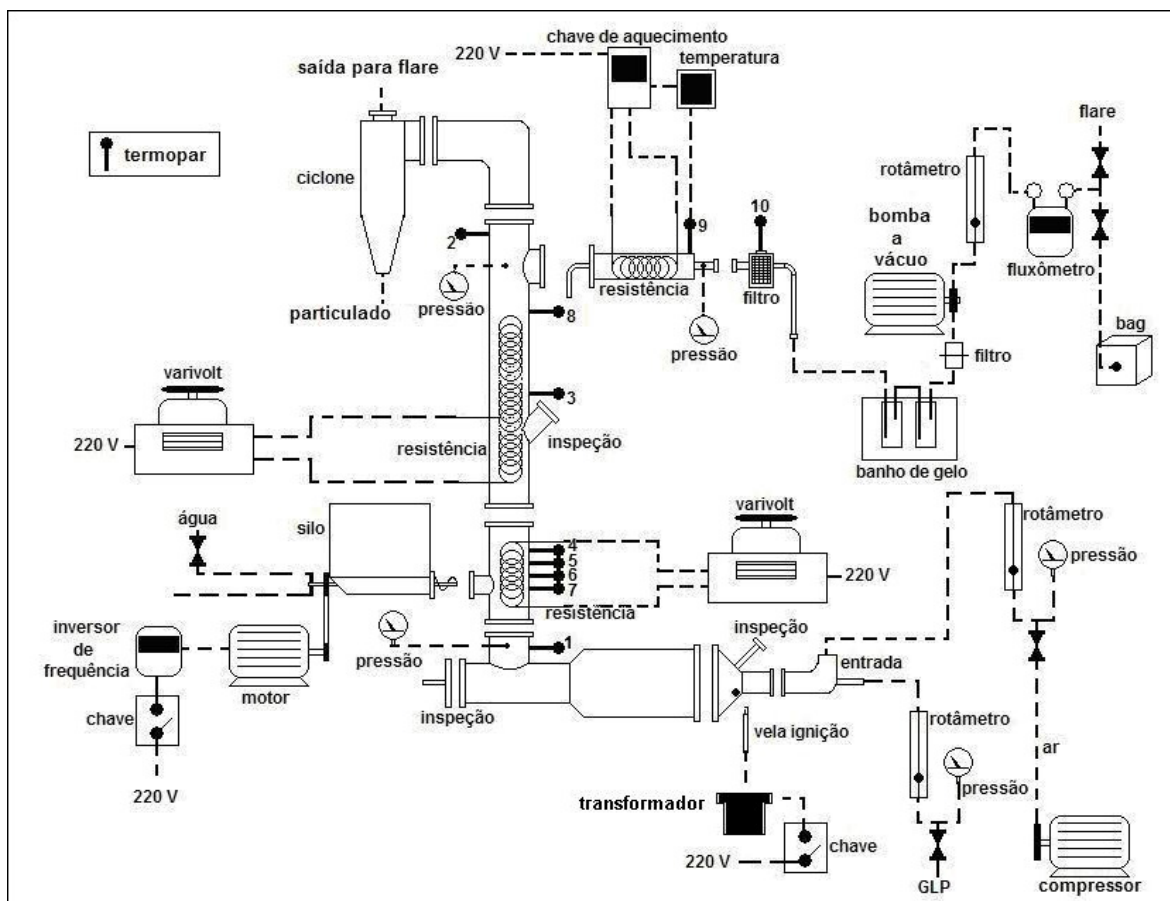


Figura 4.3 – Representação esquemática do reator de leito fluidizado.

No início do leito fluidizado ocorre a alimentação da poliamida por meio do silo alimentador. Após a pirólise do material, os gases gerados são conduzidos para o ciclone, onde ocorre a separação do material particulado ao mesmo tempo em que parte desses gases é recolhida através de uma sonda que também separa o material particulado por meio de um filtro. Em seguida, os gases coletados pela sonda são condensados em recipientes próprios. Todo o sistema é succionado por uma bomba de vácuo. Os gases não condensados passam por um rotâmetro e um fluxômetro antes de serem coletados, ou conduzidos para o *flare*.

O reator possui três partes distintas (plenum, leito fluidizado e free board) unidas entre si por tubos flangeados, parafusados e vedados com juntas de amianto. A placa injetora possui sete bicos injetores também feitos de aço inoxidável. Ao longo do reator estão distribuídos dez termopares do tipo K de 3 mm de diâmetro, com as leituras sendo registradas pelo sistema de aquisição de dados WorkBench, da marca Strawberry Tree. O reator utilizado pode ser observado na Figura 4.4.



Figura 4.4 – Reator de leito fluidizado utilizado.

4.2.2 - Sistema de Aquecimento

O sistema de aquecimento do reator consiste na queima estequiométrica de ar comprimido e GLP em uma câmara de combustão parcialmente isolada, visando a geração de N_2 , CO_2 e H_2O . Essa relação é fundamental, pois a ausência de oxigênio no leito fluidizado é o que caracteriza a pirólise do processo. O ar e o GLP são introduzidos no sistema e após passarem por um misturador recebem a centelha, que é fornecida por uma vela ligada a um transformador de alta tensão (de 220 V para 11.000 V).

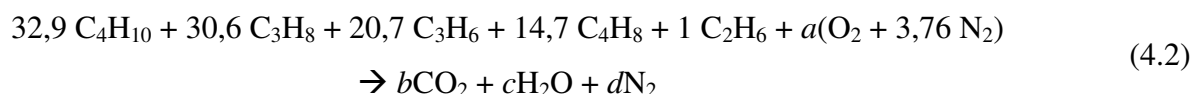
A câmara de combustão é constituída de um cilindro de aço inoxidável ANSI 316 com 160 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. O isolamento externo parcial permite manter a temperatura dos gases na entrada do leito na ordem de 450 °C após a combustão do GLP e ar atmosférico.

Em função do tipo de isolamento empregado e de perdas de calor ao longo do corpo do reator, foram instalados dois conjuntos de resistências elétricas independentes entre si ao redor do reator, controladas por dois varivolts. Uma das resistências aquece a entrada do sistema de alimentação, onde a perda de temperatura é maior durante a operação do sistema, enquanto a outra resistência aquece o corpo do leito fluidizado, auxiliando a manutenção constante do gradiente de temperaturas ao longo do reator e permitindo trabalhar em temperaturas superiores a 450 °C.

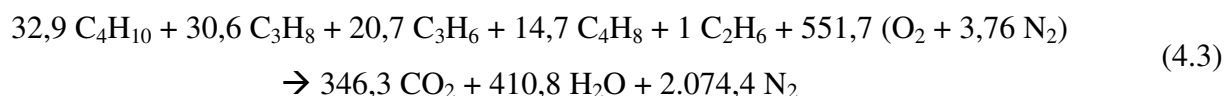
4.2.3 - Relação Ar/Combustível

O gás de fluidização do leito consiste em uma mistura de N₂, H₂O e CO₂ em massa (aproximadamente 71,9 % de nitrogênio, 9,2 % de vapor de água e 18,9 % de dióxido de carbono). Em base seca, assume-se uma composição de 79 % de N₂ e 21 % de CO₂. Essa composição é ideal para criar um meio inerte onde a pirólise possa ocorrer. Para o cálculo da relação estequiométrica de ar/combustível necessária para a combustão completa do O₂ presente no ar, assume-se que a composição do ar atmosférico é de 79 % de N₂ e 21 % de O₂. Segundo Da Silva (2005), a composição do GLP é mistura de 32,9 % de butano (C₄H₁₀); 30,6 % de propano (C₃H₈); 20,7 % de propeno (C₃H₆); 14,7 % de buteno (C₄H₈) e 1 % de etano (C₂H₆).

A quantidade de O₂ presente no ar em comparação com o N₂ é uma relação de 79/21, resultando em 3,76 mols de N₂ para cada mol de O₂ presente. Para facilitar o cálculo da relação ar/combustível utiliza-se 100 mols de GLP como base do equacionamento:



Assim, encontrando os valores de a, b, c e d, tem-se uma nova equação balanceada:



Logo, calculando-se a massa equivalente a 100 mols de GLP e de ar, é possível encontrar a relação ar/combustível que será dada por:

$$AC = \frac{m_{AR}}{m_{GLP}} \quad (4.4)$$

$$AC = 15,2$$

Portanto, para que todo oxigênio existente no ar seja consumido, é necessário que essa relação se mantenha constante independentemente das vazões a serem utilizadas. Se esse valor for menor, o GLP poderia estar sendo arrastado para dentro do reator, assim como poderia ocorrer a formação de maiores quantidades de CO. Caso a relação ar/combustível seja superior àquela encontrada, o oxigênio não estaria sendo totalmente consumido, gerando um gás de fluidização não inerte.

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

$$Q_r = \frac{\pi U_0 D^2}{4} \quad (4.5)$$

O gás de fluidização após combustão gera N₂, H₂O e CO₂, portanto:

$$Q_{N_2} + Q_{H_2O} + Q_{CO_2} = \frac{\pi U_0 D^2}{4} \quad (4.6)$$

A massa específica dos produtos envolvidos é uma função da temperatura no leito. Portanto, a equação 4.6 pode ser reescrita como:

$$\frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} = \frac{\pi U_0 D^2}{4} \quad (4.7)$$

De acordo com a equação 4.3, para cada mol de CO₂ formado, também são gerados 1,186 mols de H₂O e 5,990 mols de N₂ no gás de fluidização. Utilizando termos mássicos, tem-se que para cada grama de CO₂ gerado, existem 0,4852 g de H₂O e 3,8118 g de N₂. Portanto, M_{N_2} , M_{H_2O} e M_{CO_2} estão relacionados:

$$M_{N_2} = 3,8 \cdot M_{CO_2} \quad (4.8)$$

$$M_{H_2O} = 0,48 \cdot M_{CO_2} \quad (4.9)$$

Para obter-se o valor mássico de CO₂, substituem-se as equações 4.8 e 4.9 na equação 4.10:

$$M_{CO_2} = \frac{\pi U_0 D^2}{4} \left(\frac{3,8}{\rho_{N_2}} + \frac{0,48}{\rho_{H_2O}} + \frac{1}{\rho_{CO_2}} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

M_{N_2} e M_{H_2O} são calculados por substituição da equação 4.10 nas equações 4.8 e 4.9, respectivamente. O balanço de massas é dado por:

$$M_{AR} + M_{GLP} = M_{N_2} + M_{H_2O} + M_{CO_2} \quad (4.11)$$

Utilizando a relação conhecida de AC para relacionar M_{AR} e M_{GLP} , é possível encontrar a massa de GLP a ser utilizada e, conseqüentemente, a massa de ar:

$$M_{GLP} = \frac{M_{N_2} + M_{H_2O} + M_{CO_2}}{AC + 1} \quad (4.12)$$

$$M_{AR} = AC \cdot M_{GLP} \quad (4.13)$$

Finalmente, a relação entra as vazões mássicas e volumétricas é obtida através da Lei dos Gases Ideais:

$$Q_{AR} = \frac{M_{AR} \cdot R \cdot T_{AR}}{mol_{AR} \cdot P_{AR}} \cdot 3,6 \quad (4.14)$$

$$Q_{GLP} = \frac{M_{GLP} \cdot R \cdot T_{GLP}}{mol_{GLP} \cdot P_{GLP}} \cdot 3,6 \quad (4.15)$$

A Tabela 4.2 apresenta as vazões encontradas de ar e GLP. Os valores foram calculados para diversas temperaturas, contudo, o leito fluidizado operou apenas nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C.

Tabela 4.2 – Vazões de ar e combustível calculadas.

Temperatura (°C)	V = 0,4 m/s		V = 0,6 m/s	
	Q _{AR} (Nm ³ /h)	Q _{GLP} (NI/min)	Q _{AR} (Nm ³ /h)	Q _{GLP} (NI/min)
350	4,2	2,7	6,4	4,0
400	4,0	2,6	6,1	3,9
450	3,8	2,4	5,8	3,7
500	3,6	2,3	5,5	3,5
550	3,5	2,2	5,2	3,3
600	3,3	2,1	4,9	3,1
650	3,1	1,9	4,6	2,9
700	2,9	1,8	4,3	2,7
750	2,7	1,7	4,0	2,5
800	2,5	1,6	3,7	2,4
850	2,3	1,4	3,4	2,2
900	2,1	1,3	3,1	2,0

4.2.4 - Sistema de Alimentação de Sólidos

O reator é alimentado continuamente por um silo de alimentação flangeado que é parafusado à entrada do leito. O silo consiste em um reservatório cúbico de ferro acoplado a uma rosca refrigerada internamente por água. A rosca é girada por um motor Motovar de 0,5 – 20 Cv, controlado por um inversor de frequência que ajusta a velocidade da rosca e permite alimentar o leito fluidizado em diferentes taxas.

Foi feita a calibração do sistema antes de iniciarem os ensaios. Para a calibração do conjunto, alternou-se a faixa de rotação da rosca (entre 10 e 65 rpm), pesando o material alimentado durante 1 minuto. Foram feitos 3 ensaios para cada faixa de rotação e obteve-se uma

curva de calibração onde foi possível obter uma equação que representasse a taxa de alimentação em função da velocidade da rosca, conforme Figura 4.5.

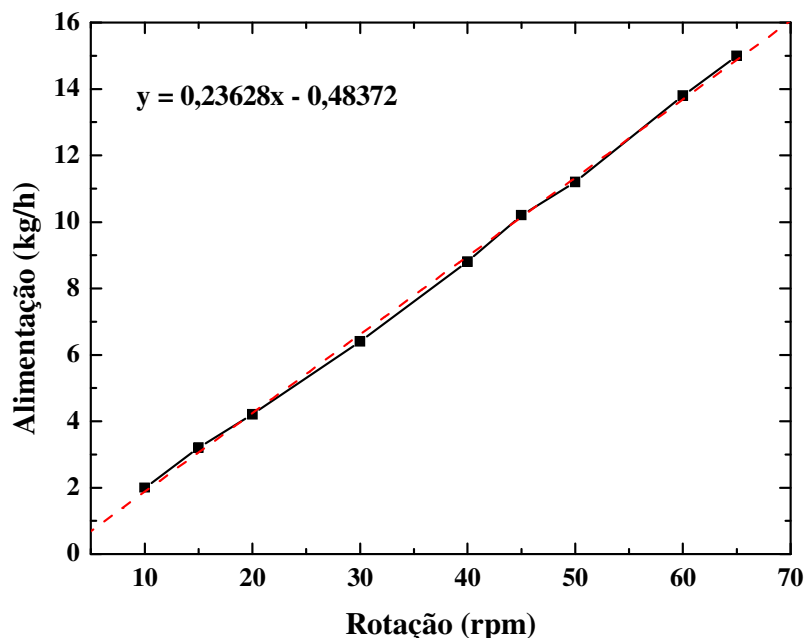


Figura 4.5 – Curva de calibração do sistema de alimentação.

4.2.5 - Sistema de Amostragem dos Produtos de Pirólise

O sistema de amostragem dos produtos de pirólise (Fig. 4.6) consiste em uma sonda construída em aço inoxidável ANSI 316 com 20 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento. A finalidade da sonda é captar o gás que está sendo produzido durante a pirólise e encaminha-lo para os sistemas de coleta de produto líquido (banho de gelo) e de gases (bag).

Para isso, é necessário que a bomba de vácuo proporcione ao sistema de coleta uma velocidade idêntica àquela existente dentro do reator, garantindo que seja coletada apenas frações do gás produzido. Portanto, foram instalados dois manômetros para registrar a pressão local no freeboard do reator e na haste da sonda. Os manômetros foram colocados à mesma altura, assim, considerando que o gás está na mesma temperatura em ambos os locais, se a pressão for idêntica, a velocidade também será. O gás produzido pela pirólise cria uma pressão no manômetro localizado no freeboard e através da regulagem de um by-pass localizado na linha da bomba de vácuo, era possível igualar a pressão na haste da sonda com aquela registrada no reator.

O funcionamento do sistema de coleta é o seguinte: o gás (1) é captado pelo bocal da sonda. Em seguida o gás é conduzido por um tubo mantido à 400 °C (2) para evitar a condensação dos produtos até um filtro (3) onde o material particulado é separado. Em seguida ocorre a refrigeração dos condensáveis em recipientes (4) mantidos à temperaturas inferiores a 0 °C por um banho de gelo (5). O sistema é succionado por uma bomba de vácuo (6) que, após o banho de gelo, bombeia o gás para um rotômetro (7) e um gasômetro (8) que registram a vazão e o volume da amostra que, finalmente, é coletada na bag ou direcionada para o flare para sua queima.

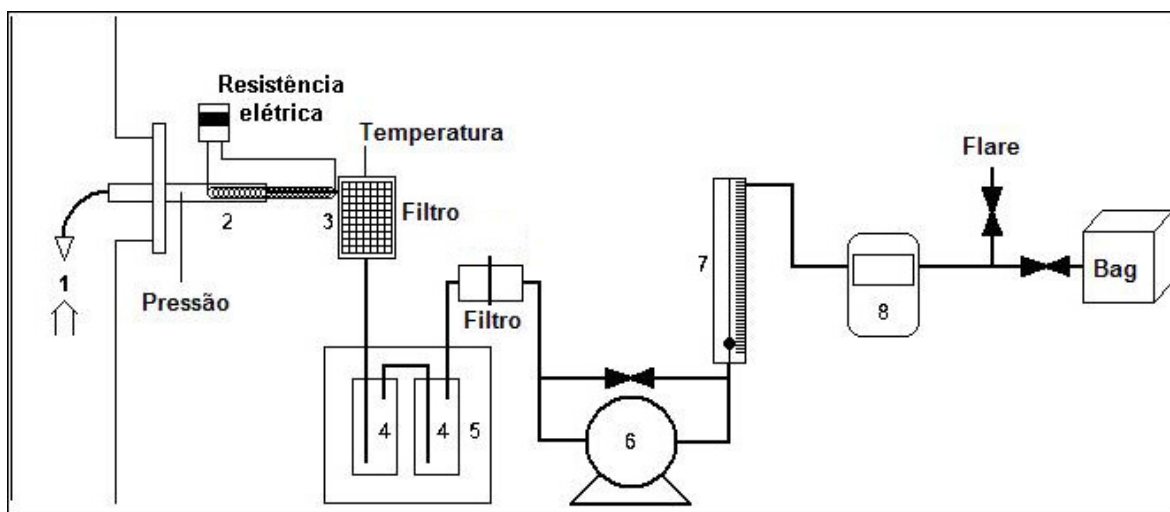


Figura 4.6 – Sonda para amostragem dos produtos de pirólise.

4.2.6 - Análise dos Gases de Pirólise

Os gases, após coletados, foram analisados por cromatografia em um cromatógrafo marca CG-90 (Fig. 4.7) com detector de condutividade térmica que utiliza argônio como gás de arraste. O cromatógrafo possui colunas do tipo Peneira Molecular 5 Å, de $3,15 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 2 m de comprimento, Porapak N, com $3,175 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 6 m de comprimento e Chromosorb, com $1,18 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 1 m de comprimento. O cromatógrafo foi calibrado com gás padrão composto volumetricamente por N₂ (60 %), H₂ (10 %), CH₄ (10 %), CO (10 %) e CO₂ (10 %). Segundo o fabricante, a faixa de incerteza é de $\pm 0,5$ %. A análise dos dados foi realizada através do programa *PeakSimple* 2.83, desenvolvido pela *SRI Instruments*, USA.

As peneiras utilizadas permitem analisar gases como H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 . A possível presença de outros gases não foi analisada por esses compostos possuírem frações inferiores às detectadas pelo equipamento, abaixo do limite de precisão e por não ser objeto desta pesquisa. Os picos registrados pelo cromatógrafo durante as análises foram utilizados comparativamente com os picos de calibração, após o cálculo das áreas registradas.



Figura 4.7 – Foto do cromatógrafo utilizado nos ensaios de pirólise de PA-12.

4.3 - Metodologia de Utilização e Coleta

O objetivo da utilização de poliamida em leito fluidizado consistiu em analisar os produtos gerados durante o processo e o balanço de massa do sistema. Para tal, após a obtenção das características da poliamida e conhecimento do funcionamento do reator, utilizou-se alimentação contínua do sistema e coleta do material gerado, descritos especificamente a seguir:

- a) Antes de iniciar os experimentos, pesa-se o recipiente coletor de particulado, o filtro da sonda, os frascos borbulhadores (todos vazios e tampados, com exceção do último frasco que continha 150 ml de isopropanol) e anota-se a leitura inicial do gasômetro.

- b) Pesa-se a massa de areia que seria utilizada durante o experimento (equivalente à altura do leito na qual se pretendia trabalhar) e a mantém em um recipiente apropriado para depois ser inserida no reator.
- c) Acopla-se o recipiente coletor de particulados e abre-se a válvula que libera o fluxo de gás entre o ciclone e o recipiente. O filtro da sonda é colocado na linha de coleta de condensáveis. O sistema de coleta de alcatrão é mantido desconectado do reator a fim de não condensar gases enquanto não houver alimentação com a PA-12.
- d) O silo de alimentação é acoplado ao reator e liga-se o sistema de refrigeração para evitar o aquecimento da rosca transportadora e o possível derretimento da PA-12 na mesma.
- e) Com a inspeção do plenum aberta, liga-se o compressor de ar. Em seguida o reator é alimentado apenas por ar comprimido a uma vazão de aproximadamente $4,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$, controlado por um rotâmetro.
- f) A vela de ignição é introduzida no reator e abrem-se os registros da linha secundária de GLP (as válvulas dos botijões que alimentam a linha principal são previamente abertas). O rotâmetro responsável por controlar a vazão de GLP é mantido fechado.
- g) Enquanto o botão de ignição é pressionado, abre-se o rotâmetro de GLP até uma vazão máxima de $3,0 \text{ NL/min}$. A ignição deve ocorrer no máximo 10 segundos após a liberação do GLP. Caso isso não ocorra, a centelha é interrompida e corta-se o abastecimento de GLP, deixando apenas o ar comprimido passando pelo sistema por cerca de 1 minuto (através de um tubo de inspeção com tampa transparente acoplado ao sistema de ignição é possível observar a presença de chama caso a ignição ocorra, além do ruído característico de uma pequena explosão).
- h) Após verificar a presença de chama, a vela é removida e o bocal é lacrado com uma tampa de ferro. Fecha-se a inspeção do plenum e as vazões de ar e GLP são ajustadas.
- i) Então, com o auxílio de um funil, a areia é inserida lentamente dentro do reator através de uma inspeção localizada na lateral do freeboard e fechada logo em seguida (a presença de chama e a pressão no reator são acompanhadas a todo instante nessa etapa).
- j) Ligam-se os varivolts e as tensões são ajustadas de maneira que o corpo superior do reator aqueça mais rapidamente do que o leito, a fim de iniciar os testes num período menor de tempo, economizando GLP e energia.
- k) Enquanto o sistema é aquecido, o banho de gelo é montado e o flare é aceso.

- l) Ao atingir a temperatura de trabalho, diminuem-se as tensões aplicadas pelos varivolts (mantendo a temperatura constante) e o sistema de coleta de condensáveis é acoplado à sonda.
- m) Inicia-se a alimentação do leito com PA-12 e, ao mesmo, tempo a bomba de vácuo do sistema coletor de condensáveis é ligada e sua respectiva vazão é ajustada.
- n) Durante a alimentação, é necessário variar as tensões aplicadas pelos varivolts para manter a temperatura constante.
- o) Coletam-se amostras de gás nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, sendo levadas logo em seguida para análise no cromatógrafo.
- p) Após a última coleta é interrompida a alimentação de PA-12, desliga-se a bomba de vácuo e a válvula do recipiente coletor de particulado é fechada. Mantém-se o reator aquecido para degradar qualquer material que permaneça no leito.
- q) O sistema de coleta de condensáveis é desacoplado do reator novamente e a entrada do tubo é vedada, mantendo os borbulhadores no banho de gelo (essa etapa tem como finalidade assegurar a condensação dos gases dentro dos borbulhadores).
- r) Aproximadamente 15 minutos após a última coleta, os varivolts são desligados e as válvulas dos botijões de GLP são fechadas até que seja consumido todo o gás na linha (através da chama do reator e pelo flare) e o leito volta a ser alimentado apenas por ar comprimido. Ao cessar a chama (do reator e do flare), fecha-se o rotâmetro de GLP e o registro do flare.
- s) O filtro da sonda e o recipiente coletor de particulado são removidos e os frascos borbulhadores são retirados do banho de gelo. Pesam-se os mesmos e é anotada a leitura do gasômetro. Os líquidos condensados nos borbulhadores são armazenados em frascos hermeticamente fechados e mantidos sob refrigeração a 5 °C (os líquidos coletados nos borbulhadores vazios e aqueles coletados no borbulhador contendo isopropanol são armazenados em recipientes distintos).
- t) Aproximadamente meia hora após a última coleta, desliga-se o compressor de ar. Em seguida o silo de alimentação é cuidadosamente desacoplado do reator, coletando a areia que, eventualmente, saia pelo orifício destinado à entrada da rosca alimentadora. Desliga-se, então, o sistema de refrigeração da rosca.

- u) Um recipiente metálico é colocado no orifício de entrada da rosca e o reator é alimentado por ar comprimido novamente à uma vazão relativamente superior à vazão de operação do leito. Essa etapa tem como finalidade coletar a areia utilizada durante o experimento (a areia é expelida do reator através do bocal de alimentação do silo). Pesa-se a areia após seu resfriamento.
- v) Após resfriar, ocorre a limpeza do reator, aspirando o plenum, a sonda, o corpo do reator, os bicos injetores e o tubo de descarga de particulados (acoplado na parte inferior do ciclone).

4.4 - Problemas Ocorridos durante a Realização dos Experimentos

Durante a realização dos experimentos ocorreram problemas pontuais que precisaram ser corrigidos para que fosse dado o andamento do projeto. Alguns problemas foram solucionados de maneira simples ou com medidas paliativas, enquanto outros implicaram na paralisação total do reator por algum período até que fossem solucionados.

O reator foi construído por outros pesquisadores e utilizado anteriormente para os mais diversificados estudos de pirólise e também gaseificação, portanto, era esperado que algumas peças precisassem ser trocadas em virtude de desgaste ou quebra repentina. Outras modificações já haviam sido feitas, tornando a sua configuração diferente da original.

Os problemas encontrados e as respectivas soluções estão descritas a seguir.

4.4.1 - Alteração no Sistema de Ignição

O sistema de ignição existente originalmente no reator consistia em uma peça cônica onde, na extremidade menor estavam inseridas a entrada de ar, GLP e os eletrodos do sistema de ignição (Fig. 4.8). Os polos eram fixados por um suporte que mantinha as pontas dos eletrodos diretamente na frente do bocal de saída de GLP, após o misturador. Contudo, a fixação dos eletrodos dentro do reator ocasionou diversos problemas.

Por estar exposto à chama, com o passar do tempo os eletrodos eram cobertos por uma camada de cinzas que incrustava nas peças e comprometia a geração de faísca nas pontas. Outro problema causado pela fixação dos eletrodos dentro da peça consistia em aumentar ou diminuir a

distância entre as pontas dos eletrodos. Como não era possível observá-los após parafusar a peça ao reator, para que fosse realizada a limpeza dos eletrodos, ou ajuste da distância das pontas, era necessária a remoção de toda a peça (desde a flange), comprometendo a vedação do local e aumentando a mão de obra.

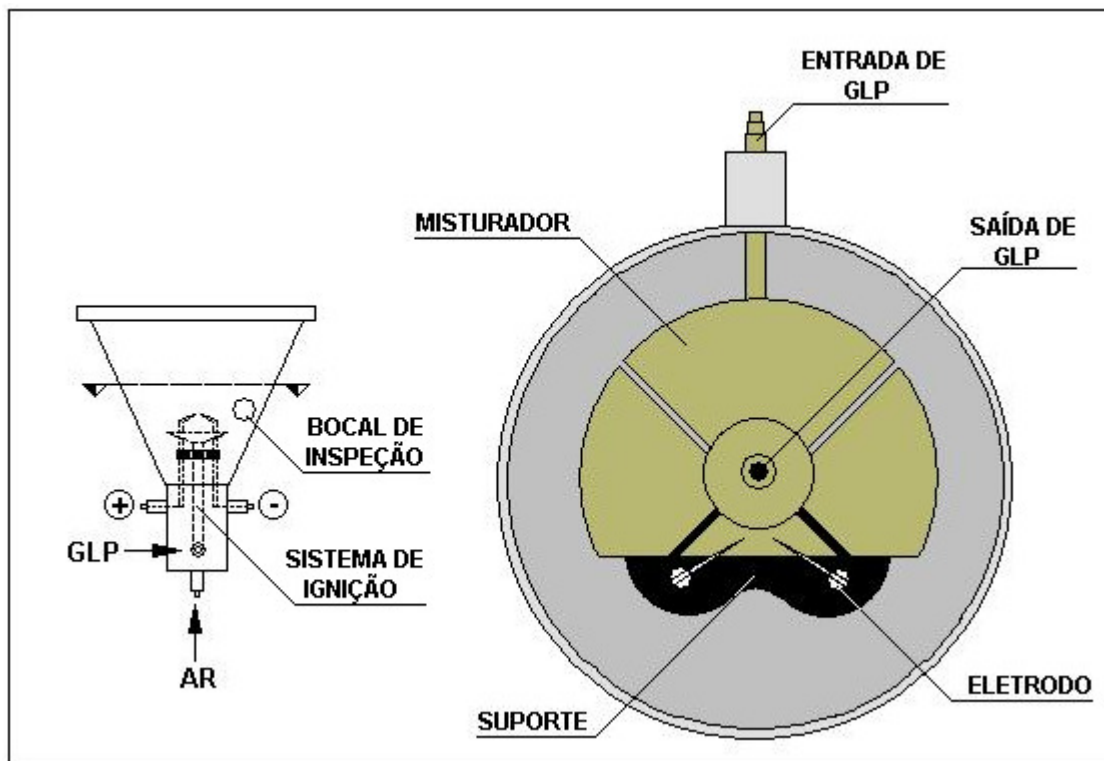


Figura 4.8 – Sistema de ignição original do reator.

A solução encontrada foi refazer toda a peça, removendo o suporte da parte interna e construindo uma nova vela de ignição externa, que pudesse ser removida facilmente para limpeza e mudança da distância das pontas dos eletrodos. Uma nova camisa cônica foi construída e um bocal foi soldado à lateral da peça, por onde a vela era inserida e removida do sistema após a combustão dos gases, sendo vedado o bocal logo em seguida (Fig. 4.9). Foi necessário realizar um bom isolamento no corpo da vela, pois muitas vezes ocorria fuga da faísca quando o corpo da vela tocava em alguma região do bocal durante a ignição.

As entradas de ar e GLP também foram alteradas. Uma nova peça contendo o sistema misturador de gases foi construída e parafusada anteriormente ao tubo de inspeção de chama. No lado oposto da flange foi soldada uma curva de 90° e conectada uma espiga de latão no final da

curva por onde o ar era inserido. Outra espiga foi soldada na ponta de um prolongamento que saia perpendicularmente à curva, na qual estava conectada a mangueira que abastecia o leito com GLP.

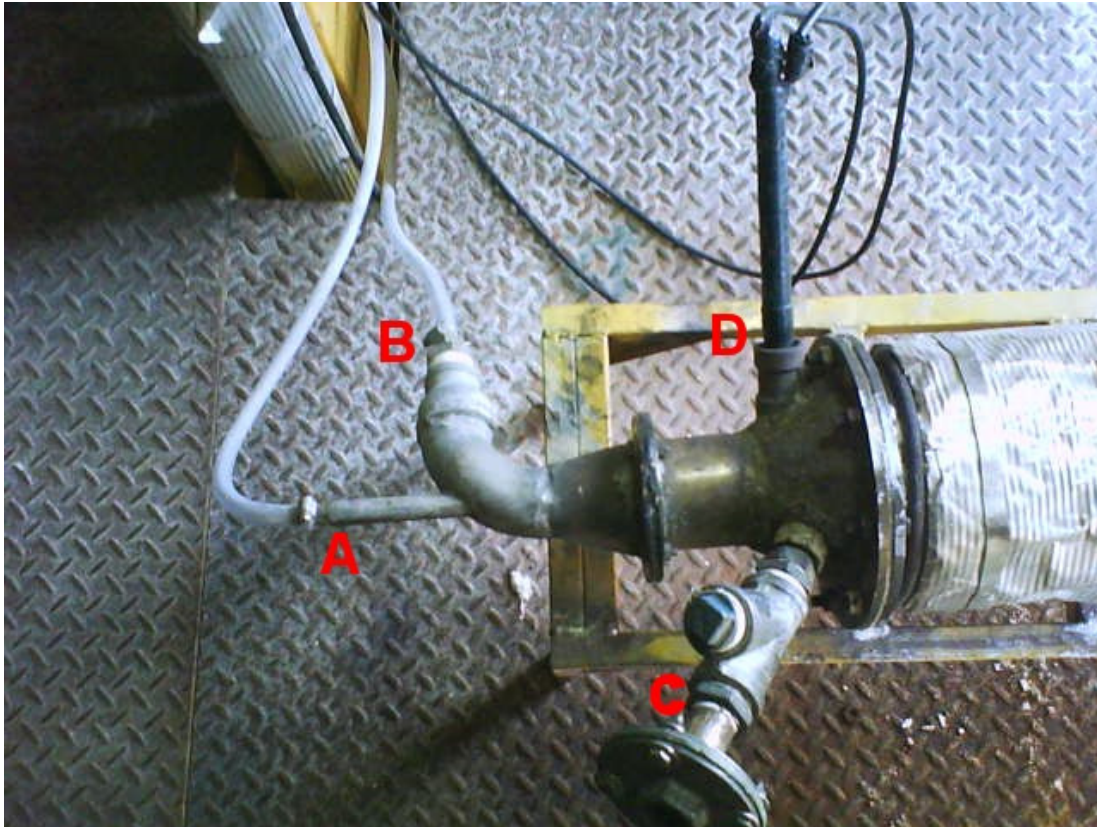


Figura 4.9 – Sistema de ignição construído para o reator. A) entrada de GLP; B) entrada de ar; C) inspeção de chama e D) bocal e vela conectada.

Durante a realização dos ensaios o sistema de ignição do flare também apresentou problemas. O transformador utilizado para gerar faísca foi instalado exposto ao ambiente e, com isso, alguns componentes apresentaram oxidação e incrustações. Em dias de vento intenso, também, era praticamente impossível o acendimento remoto do flare.

A solução encontrada foi o acendimento manual do sistema através de uma tocha. Um pedaço de estopa era preso à ponta de uma haste metálica e embebido em álcool. Em seguida, uma pessoa mantinha a haste acesa próximo aos bocais do flare, enquanto outra pessoa liberava o GLP que alimentava o sistema.

4.4.2 - Sistema de Alimentação de Ar Comprimido

Durante a remontagem de alguns componentes do reator de leito fluidizado, foram testados diferentes sistemas de fornecimento de ar comprimido. Primeiramente, tentou-se conectar o reator à tubulação de ar comprimido que abastece os laboratórios. O ar da tubulação é fornecido por um compressor do tipo roots operando a 2.500 rpm. O primeiro empecilho para a utilização desse sistema foi a necessidade de ajustes constantes de dois by-pass existentes na linha: o primeiro está conectado à tubulação que abastece laboratório onde se encontrava o reator e o segundo à tubulação que abastece um outro laboratório com diferentes equipamentos que utilizam grandes vazões de ar comprimido. No caso da utilização simultânea do compressor roots pelo reator e por qualquer outro equipamento, seria preciso ajustar os by-passes antes, durante e após o funcionamento dos equipamentos.

Após o ajuste do by-pass, verificou-se que ao fechar o tubo de inspeção do plenum, após a combustão do ar e GLP, ocorria sobrepressão na linha e a chama se apagava. Caso o by-pass fosse regulado de maneira inadequada durante o funcionamento do compressor, a sobrepressão ocorria em toda tubulação e o compressor parava de funcionar em virtude da sua configuração de segurança, o que poderia comprometer outros experimentos que estivessem sendo realizados simultaneamente. Então, a hipótese de utilização do roots foi descartada.

Optou-se por trabalhar com um compressor de ar comprimido marca Schulz de 2 Hp e 180 litros. A faixa de operação do compressor está situada entre 6,9 bar e 9,7 bar. Com isso, observou-se que a vazão de ar diminuía lentamente quando a pressão no reservatório do compressor se reduzia, da mesma forma que aumentava gradualmente quando o motor estava funcionando para elevar a pressão. Era necessário o ajuste constante da vazão de ar no rotâmetro para evitar que a relação ar/combustível fosse alterada em função desse problema.

4.4.3 - Vazamentos

Durante a realização dos testes preliminares e dos experimentos, ocorreram problemas de vazamento em algumas partes do leito fluidizado: nas juntas de amianto do reator e nas conexões do tubo de escape após o ciclone.

O primeiro vazamento detectado, e considerado mais crítico, foi localizado nas juntas de amianto do reator logo nos primeiros testes experimentais. Durante a realização dos ensaios, foi observada a presença de uma fumaça preta e densa saindo de dentro do isolamento (Fig.4.10). O problema exigiu a remoção de todo o isolamento do reator (composta por lã de vidro, tubos de silicato de cálcio e alumínio corrugado) até que se encontrasse o vazamento.



Figura 4.10 – Lã de vidro tingida pela fumaça que vazou do reator.

As juntas estavam totalmente ressecadas e quebradas (Fig. 4.11), sem condições de uso. Assim, foi necessário desmontar, também, todo o reator (sistemas de resistências elétricas, termopares e tubos) para troca de todas as juntas e também dos parafusos das flanges.



Figura 4.11 – Imagens das juntas de amianto sem condições de utilização.

Outro vazamento foi encontrado ao verificar que durante os testes, logo após a alimentação do leito com PA-12, um líquido escuro e viscoso escorria das conexões existentes após o ciclone (Fig. 4.12). Esse material consistia em alcatrão que estava condensando no sistema de escape do reator. Foi necessário vedar melhor as juntas e apertá-las mais firmemente para cessar o vazamento.



Figura 4.12 – Vazamento localizado nas conexões do sistema de escape do reator.

4.4.4 - Superaquecimento das Placas de Celeron

Um dos fatores que limitaram a temperatura máxima dos experimentos em 650 °C foi o superaquecimento do leito. Durante os testes preliminares elevou-se a temperatura no leito até 900 °C. Aproximadamente cinco minutos após alcançar essa temperatura, as placas de celeron (material sólido para aplicação em altas temperaturas) utilizadas como suportes das conexões das resistências não resistiram à elevada temperatura e entraram em combustão (Fig. 4.13).

Foi feita a substituição das partes, contudo, optou-se por trabalhar em temperaturas inferiores para não correr o risco de danificar as peças novamente, levando-se em conta o elevado valor do material no mercado e a dificuldade de obtenção.



Figura 4.13 – Imagem das placas de celeron danificadas.

4.4.5 - Superalimentação do Leito Fluidizado

Na realização do primeiro teste utilizando a PA-12, optou-se por uma taxa de alimentação muito elevada (3,0 kg/h). Com isso o leito foi superalimentado e o sistema não conseguiu processar a poliamida que estava sendo alimentada.

O primeiro sinal de superalimentação foi a variação anormal das temperaturas nos termopares do leito. As leituras entre dois termopares chegaram a variar mais de 150 °C (em uma distância inferior à 5 centímetros). Logo, notou-se o cessar da vibração do leito (essa vibração que pode ser percebida externamente caracteriza a fluidização do mesmo), seguido pela elevação

abrupta da pressão no plenum (o reator operava com pressões que variavam entre 300 e 650 mmca, contudo, na ocasião a pressão estava beirando 1000 mmca).

A alimentação foi suspensa e o fornecimento de ar e GLP foi cortado. Ao remover o silo de alimentação do reator, a poliamida derretida misturada à areia começou a escorrer pelo bocal (Fig.4.14). Em virtude do resfriamento local, o material se solidificou no interior do reator, entupindo, inclusive, os bicos injetores de ar.

O reator permaneceu em repouso para resfriar de um dia para o outro. Para remover o material que havia solidificado no equipamento, utilizou-se primeiramente um martelo e uma broca para quebrar a poliamida que endureceu no lado externo do bocal. A limpeza do interior ocorreu aquecendo-se o leito apenas com as resistências elétricas e passando ar comprimido em baixas vazões. Parte da PA-12 foi eliminada pelo bocal de alimentação do silo, outra fração acabou volatilizada e quando a temperatura no local estava em torno de 450 °C o material incendiou-se. Aos poucos se aumentou a vazão de ar comprimido para desentupir os bicos injetores. Finalmente, quando não foi detectada a presença de chama dentro do leito fluidizado, o sistema foi alimentado com ar e GLP, mantendo a temperatura em 500 °C por três horas.



Figura 4.14 – Poliamida derretida misturada à areia no bocal de alimentação do reator.

4.4.6 - Saturação da Peneira Molecular

Uma das peneiras de separação do cromatógrafo, responsável por separar o CH₄, acabou saturando durante o andamento dos testes. Não houve tempo hábil para a aquisição de uma nova peneira, pois o problema só foi notado já no final dos experimentos. Assim, os resultados de cromatografia referentes à presença de metano nos gases produzidos durante a pirólise de PA-12 ficaram comprometidos.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 - Resultados da Análise Granulométrica

A Tabela 5.1 apresenta os valores de diâmetro médio de partícula e respectivo desvio padrão das poliamidas DF 12 e PA2200 antes e após sinterização. Os valores da PA-12 virgem não apresentam desvio padrão, pois foram obtidos dos manuais fornecidos pelas respectivas empresas. A Figura 5.1 apresenta as frações acumuladas dos materiais ensaiados (PA-12 após sinterização) por faixa de abertura das peneiras.

Tabela 5.1 – Diâmetro médio de partícula da PA2200, DF12 e material virgem.

Material	d_p	d_p material virgem
PA2200	$69,2 \pm 2,7 \mu\text{m}$	$60,0^{(1)} \mu\text{m}$
DF12	$68,3 \pm 4,6 \mu\text{m}$	$58,0^{(2)} \mu\text{m}$

⁽¹⁾: Fonte: EOS GmbH, 2007.

⁽²⁾: Fonte: 3D Systems, 2001.

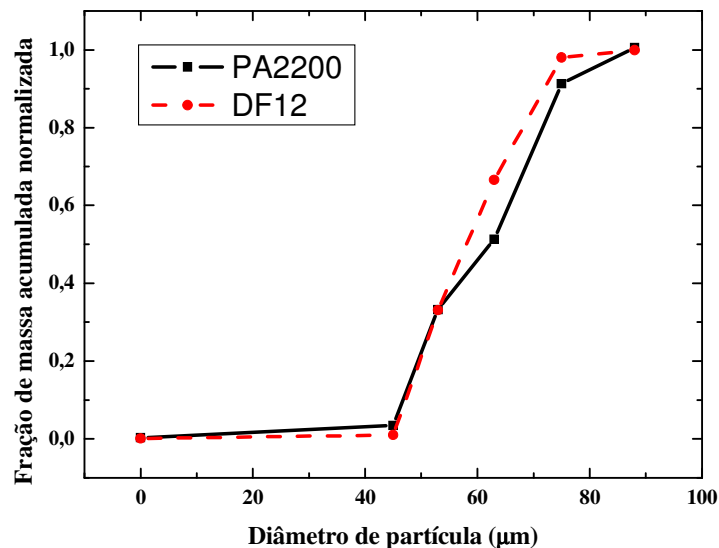


Figura 5.1 – Tamanho de partícula por faixa diâmetro da PA-12 após sinterização.

Os ensaios de análise granulométrica realizados demonstraram que a PA-12, após sinterização, sofre um aumento no seu diâmetro médio. Foram encontrados valores superiores àqueles informados pelos manuais das empresas fabricantes.

Uma possível explicação para o aumento médio do tamanho das partículas consiste no fato da PA-12 ter sido submetida a um processo de sinterização. Dieckens Jr. et al (1994) descreve que a poliamida, uma vez submetida à um aquecimento por laser em um leito de prototipagem, ainda que não seja sinterizada completamente, quando o leito é aquecido à uma temperatura próxima a temperatura de cristalização, as partículas podem sofrer um processo de união interpartículas. Essa união é desfavorável ao material, pois pode comprometer a qualidade final do produto alterando características como rugosidade superficial e densidade final.

5.2 - Resultados de Microscopia Eletrônica

A Figura 5.2 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica da poliamida-12 não sinterizada e a Figura 5.3 apresenta uma imagem do material após passar por processo de SLS.

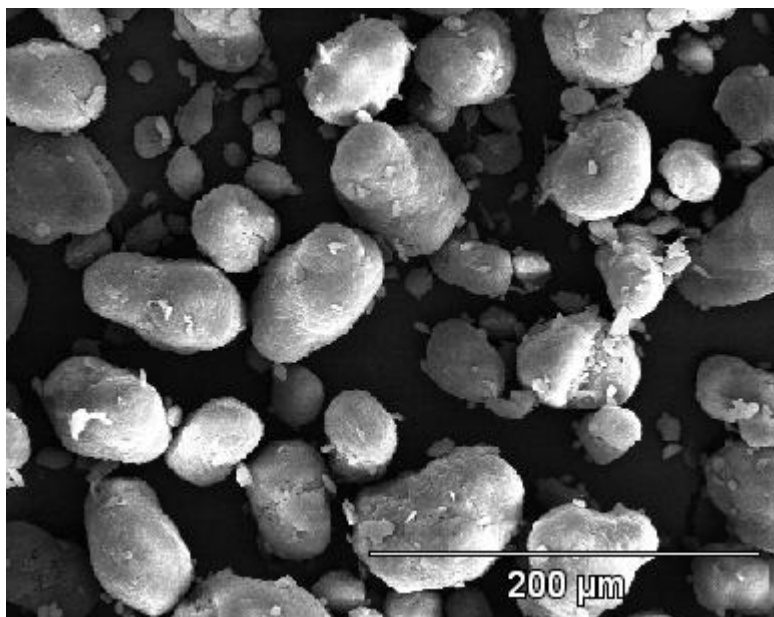


Figura 5.2 – Imagem de PA-12 virgem obtida por MEV.

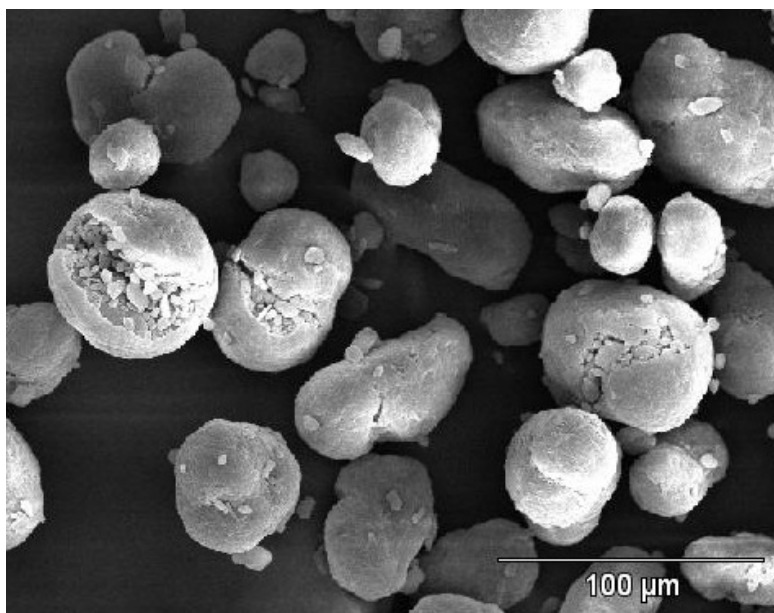


Figura 5.3 – Imagem de PA-12 sinterizada obtida por MEV.

Nas imagens obtidas pode ser observado que, após a sinterização, algumas partículas realmente sofrem um aumento no seu diâmetro médio em virtude da ruptura da sua camada superior e dilatação do seu interior. Contudo, não é possível observar a união interpartículas

nessas imagens, portanto, o aumento no diâmetro médio encontrado na análise de granulometria ocorre em função dessa dilatação do interior das partículas.

5.3 – Resultados de Análise Imediata

Os resultados obtidos para análise imediata da PA2200 e DF12 estão descritos na Tabela 5.2 a seguir. Os resultados são apresentados como porcentagem em massa.

Tabela 5.2 – Resultados de análise imediata da PA2200 e DF12.

Material	Umidade⁽¹⁾ (%)	Material volátil (% b.s.)	Carbono fixo (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)
PA2200	0,77 ± 0,48	99,47 ± 0,11	0,17 ± 0,04	0,36 ± 0,08
DF12	0,85 ± 0,59	99,47 ± 0,11	0,19 ± 0,04	0,34 ± 0,08

⁽¹⁾: Valores calculados em base úmida. Podem variar conforme umidade e temperatura local.

Os resultados das análises imediatas da PA2200 e DF12, descritos na Tabela 5.2, sinalizam para a aplicação da PA-12 em processos de degradação térmica. Essa afirmativa é justificada pelo elevado teor de material volátil e baixas porcentagens de cinzas, umidade e carbono fixo. Quando submetido a um processo de termoconversão, a fração residual sólida é praticamente nula, ou até mesmo inexistente.

Observa-se a homogeneidade existente entre os materiais, mesmo que produzidos por empresas distintas. Essa homogeneidade, contudo, não relaciona os aditivos presentes nas poliamidas, os quais conferem ao material uma melhor trabalhabilidade em máquinas de SLS.

5.4 - Resultados da Análise Elementar

A Tabela 5.3 apresenta os resultados de análise elementar obtidos para as poliamidas e respectivo desvio padrão.

Tabela 5.3 – Resultados e desvio padrão da análise elementar das poliamidas PA2200 e DF12.

Análise elementar da PA-12 (% em massa)				
Material	C	H	N	O ⁽¹⁾
PA2200	72,26 ± 0,08	12,08 ± 0,06	7,14 ± 0,07	8,53 ± 0,08
DF12	72,21 ± 0,15	12,22 ± 0,01	7,19 ± 0,13	8,40 ± 0,01

⁽¹⁾: Calculado por diferença.

A análise elementar das poliamidas-12 demonstrou que o material, mesmo depois de submetido ao processo de prototipagem, continua isento de substâncias contaminantes, prevalecendo a presença dos elementos básicos que constituem as poliamidas: carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Os resultados, também, comprovam a homogeneidade dos materiais, pois a discrepância de valores foi mínima.

A comparação dos resultados obtidos para a PA-12 com outro polímero sintético, como o Poliéster insaturado (UP), estudado por Da Silva (2005), demonstra que as poliamidas são constituídas em maior parte por carbono. Embora as outras frações elementares tenham valores inferiores, as poliamidas não possuem material inerte (cinzas) como ocorre com o UP e representado na Figura 5.4. Essa característica demonstra a aplicabilidade das poliamidas-12 em processos de degradação térmica, pois facilita o controle de poluentes emitidos durante a termoconversão do material.

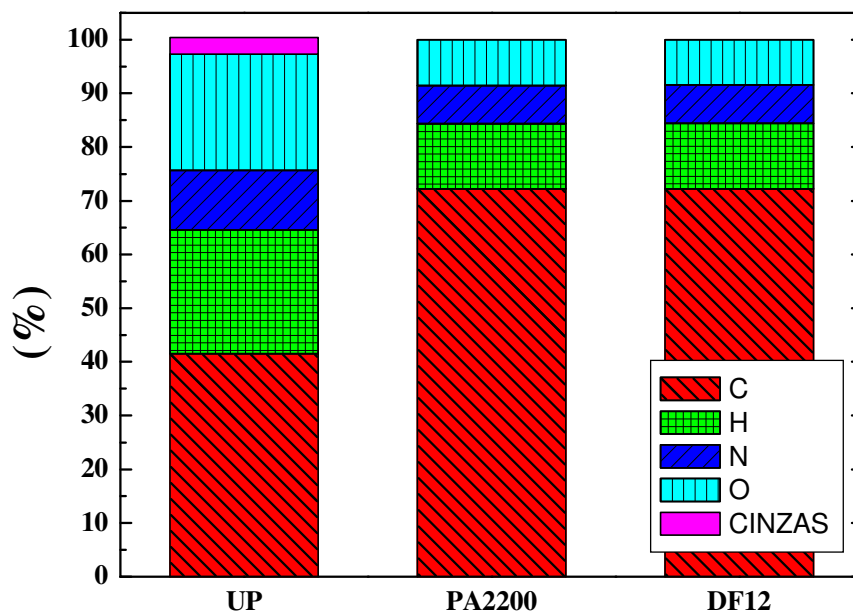


Figura 5.4 – Análises elementares de Poliéster insaturado e Poliamida-12.

5.5 - Resultados da Determinação do Poder Calorífico Superior

Os resultados de PCS obtidos foram de 10.500 kcal/kg $\pm$ 850 para a DF12 e 9.700 kcal/kg $\pm$ 110 para PA2200. Esses valores são substancialmente elevados e muito próximos àqueles encontrados por outros autores para diferentes tipos de materiais sintéticos, conforme representado na Figura 5.5.

Cabe salientar que, embora possua um ótimo poder calorífico superior, a decomposição térmica da poliamida-12 pode ocasionar a formação de gases tóxicos como NH₃, HCN, CO, CO₂, e N₂, segundo Nielsen et al (1995). A ocorrência dessas substâncias pode significar a necessidade de algum tipo de tratamento dos gases gerados durante o processo de termoconversão das poliamidas, caso fique comprovada a aplicabilidade do material em processos térmicos.

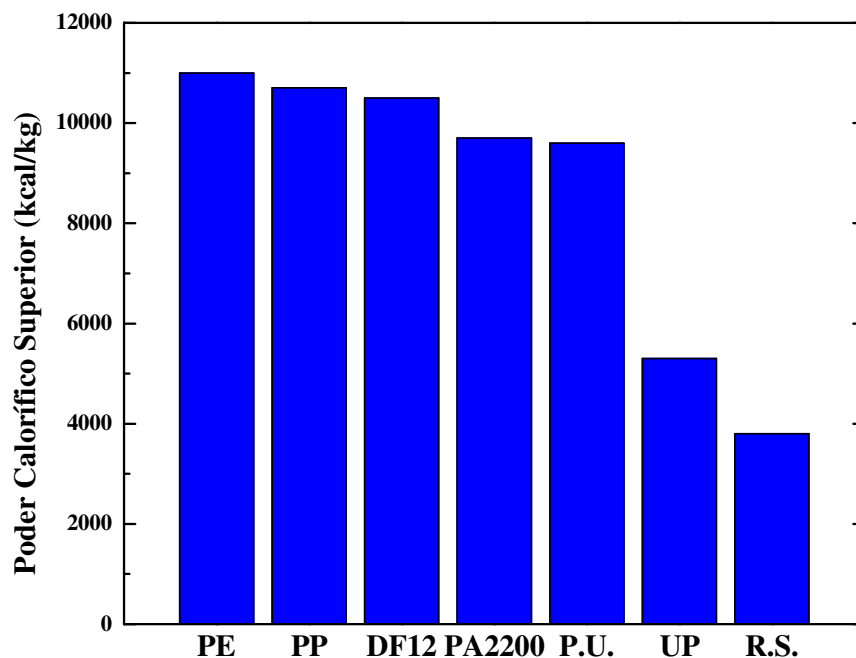


Figura 5.5 – PCS de diferentes materiais sintéticos: Polietileno (PE), Pinto et al (2002); Polipropileno (PP), Xiao et al (2007), Poliamidas DF12 e PA220; Pneus usados (P.U.), Cunliffe e Williams (1998); Poliéster insaturado (UP), Da Silva (2005); e Resíduos sólidos (R.S.), Matsuzawa et al (2007).

5.6 - Resultados de Análises Termogravimétricas

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam as curvas de TGA obtidas para as poliamidas PA2200 e DF12, respectivamente, assim como as Figuras 5.8 e 5.9 apresentam as curvas de DTA das poliamidas, obtidas através das curvas de TGA.

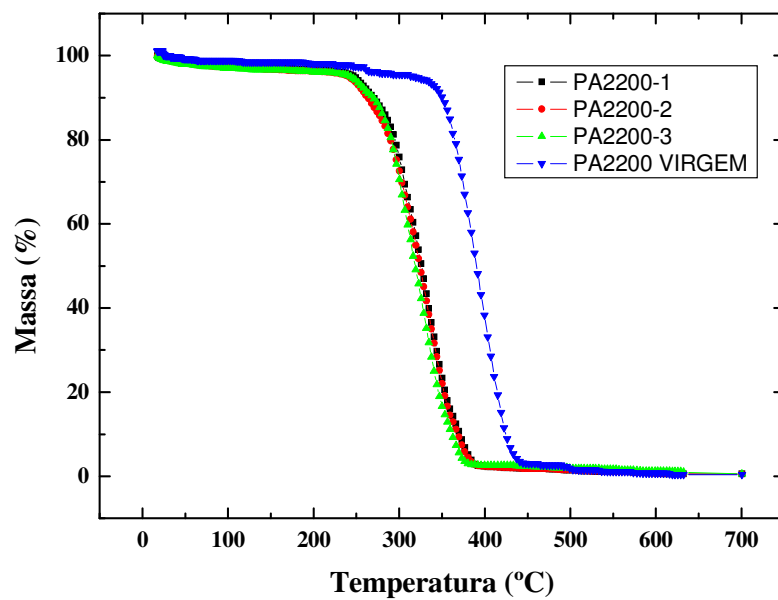


Figura 5.6 – Curvas de TGA da PA2200.

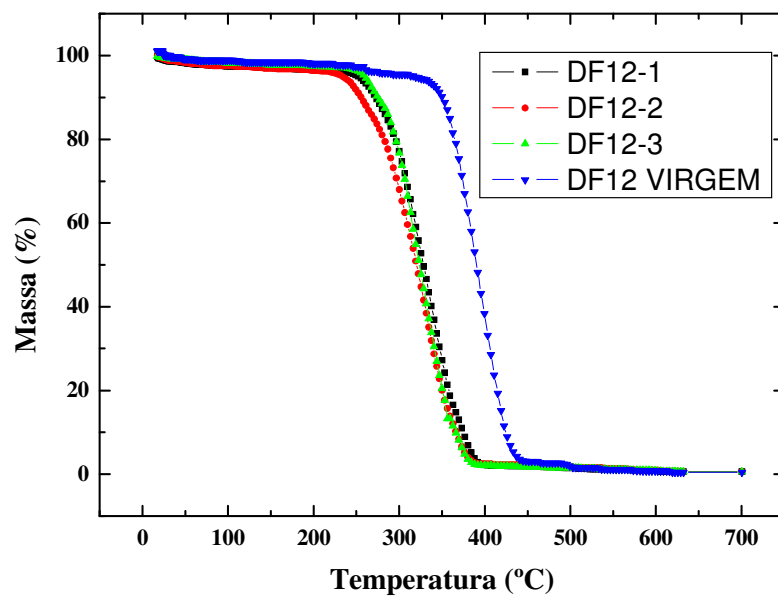


Figura 5.7 – Curvas de TGA da DF12.

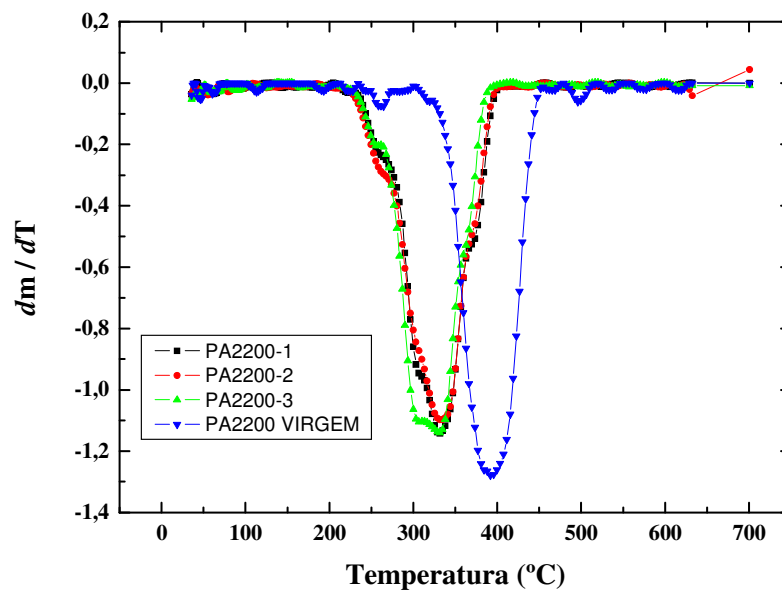


Figura 5.8 – Curvas de DTA da PA2200.

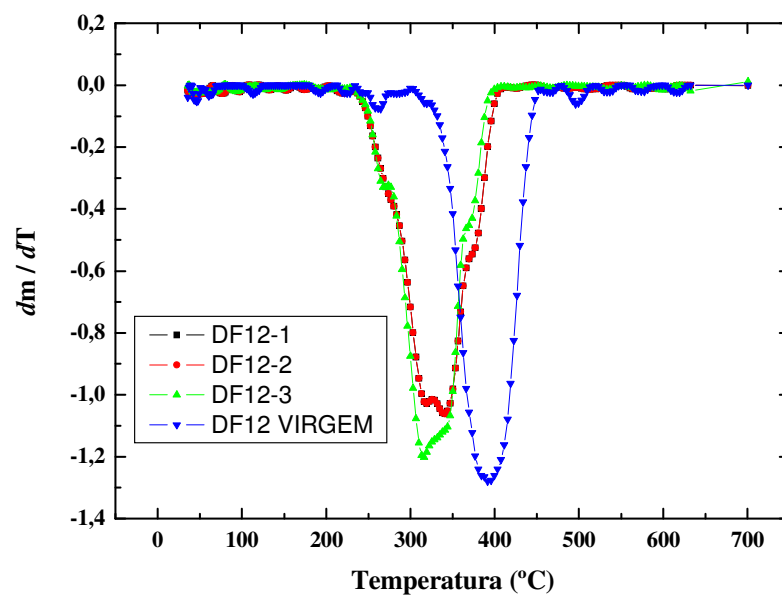


Figura 5.9 – Curvas de DTA da DF12.

O estudo termogravimétrico das amostras demonstrou um comportamento muito similar das poliamidas quando submetidas a um tratamento térmico. Primeiramente procurou-se

encontrar parâmetros como Temperatura de conversão ótima (T_O) – que consiste na temperatura onde a perda de material volátil ocorre com maior intensidade – e Temperatura de eliminação de voláteis (T_E) – que consiste na faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa do material.

As curvas de TGA, representadas nas Figuras 5.6 e 5.7, indicam que T_E tem início próximo à temperatura de 230 °C e fim próximo à temperatura de 390 °C, tanto para a PA2200 quanto para a DF12. Uma análise através das curvas de DTA (Fig. 5.8 e 5.9) indica T_O igual a 332 °C para a PA2200 e 333 °C para DF12.

Herrera et al (2001a) descreveram uma faixa de conversão entre 350 °C e 475 °C. Essa discrepância se dá, provavelmente, em decorrência das taxas de aquecimento utilizadas nos trabalhos. Os autores trabalharam com 1, 5 e 10 °C min⁻¹. Eles descrevem que sob atmosfera de ar, a degradação do material ocorre entre 400 e 480 °C e a perda mássica é cerca de 2% superior àquela realizada sob atmosfera de nitrogênio.

Da Silva (2005) avaliando a degradação térmica de poliéster insaturado com fibra de vidro através de TGA obteve T_O entre 270 e 380 °C, em função da taxa de aquecimento empregada. Para taxas de 10 °C min⁻¹ o autor obteve T_O igual a 300 °C, representando uma temperatura inferior àquelas encontradas para as poliamidas. Contudo, os limites de T_E são maiores, conforme representado na Tabela 5.4. Isso significa que, em comparação com o poliéster insaturado, a PA é degradada mais facilmente por processos que empregam calor, necessitando de menores temperaturas para realizar a sua termoconversão.

Tabela 5.4 – Temperatura de conversão ótima (T_O) e intervalo de emissão de voláteis (T_E) do poliéster insaturado e poliamidas PA2200 e DF12.

Material	T_O (°C)	T_E (°C)
Poliéster insaturado	300	177 – 527
Poliamida PA2200	332	227 – 386
PoliamidaDF12	333	237 – 395

5.7 - Dados Colhidos nos Ensaios de Pirólise

Os resultados estão dispostos na forma de tabelas, segundo o Apêndice C. Os produtos gerados durante a pirólise de poliamida-12 foram gás e líquido. Em nenhum dos ensaios foi registrada a presença de sólidos ao final dos experimentos. Em todos os testes a geração de gás

ocorreu de forma predominante. As temperaturas utilizadas foram $T_1 = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_3 = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. As velocidades de fluidização aplicadas foram $V_1 = 0,4\text{ m/s}$ e $V_2 = 0,6\text{ m/s}$, da mesma maneira que as alturas do leito fixo empregadas foram de $H_1 = 10\text{ cm}$ e $H_2 = 12\text{ cm}$.

Durante os experimentos, notou-se que a diferença de massa apresentada no filtro de material particulado era, na verdade, líquido condensado. Logo que esses compostos voláteis saíam da sonda à temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entravam em contato com o metal do filtro, eles se condensavam, ficando retidos no fundo do corpo cilíndrico que caracteriza o filtro. Portanto, a massa de líquido condensada no filtro da sonda foi descartada e considerou-se a massa de sólidos retidos como sendo igual a zero.

Para efeito de cálculos, também assumiu-se que o processo não gerou resíduo, pois a diferença de massa obtida na areia foi inexistente em todos os testes, assim como a diferença de massa obtida no recipiente coletor de particulado foi de 10^{-4} g e originou-se da presença de água condensada nos recipientes, sendo também desconsiderada.

5.8 - Perfil de Temperaturas no Leito Fluidizado

A Figura 5.10 demonstra o perfil médio de temperaturas do leito durante os ensaios. Nota-se que os testes realizados com DF12 apresentaram uma menor variação de temperatura após iniciada a alimentação com poliamida. Essa característica inicia uma discussão sobre o efeito do PCS na manutenção do gradiente de temperaturas durante o processo de pirólise em leito fluidizado, pois a poliamida DF12 possui um PCS mais elevado do que a PA2200, com isso, quando inserida no leito fluidizado a energia liberada é maior, auxiliando a elevação da temperatura local.

Contudo, observa-se que quanto maior a temperatura de operação torna-se mais difícil a manutenção constante da temperatura mesmo com o auxílio das resistências elétricas controladas pelos varivolts. Essa oscilação ocorre devido à grande diferença de temperatura entre o material alimentado e a temperatura do leito. Enquanto a temperatura de operação no leito variou entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, a poliamida era alimentada sem aquecimento prévio, ou seja, à temperatura ambiente.

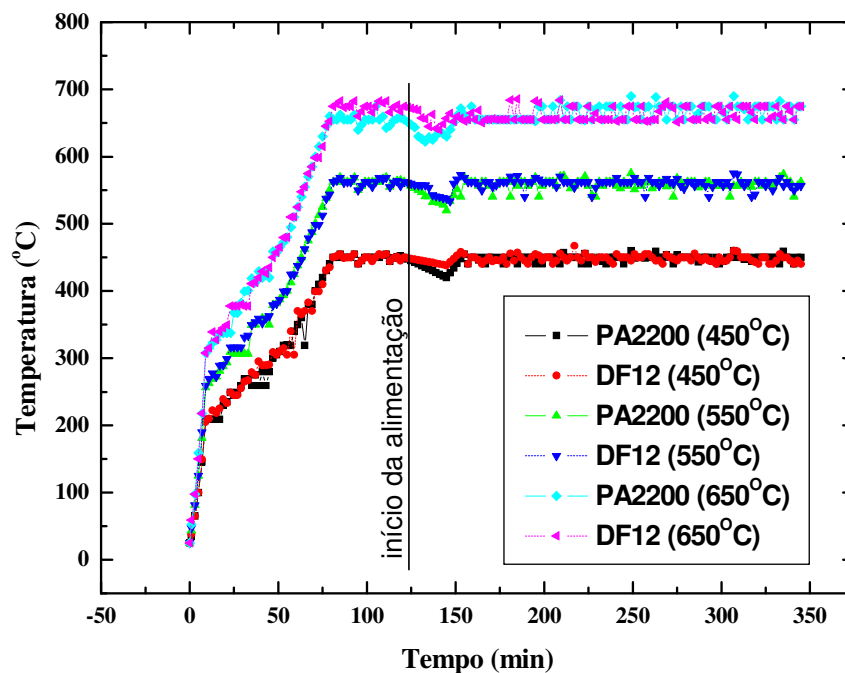


Figura 5.10 – Perfil de temperaturas médias do leito fluidizado durante os ensaios.

5.9 - Produtos Contidos nos Gases

Os gases gerados durante o processo de pirólise de poliamida em leito fluidizado foram analisados através de cromatografia gasosa. Os resultados das análises de CG estão expressos no Apêndice D. As análises buscavam identificar gases de interesse industrial: H_2 , N_2 , CH_4 , e CO . Foi também detectado CO_2 .

Comparativamente, os montantes de H_2 e N_2 produzidos pelas poliamidas PA2200 e DF12 foram razoavelmente próximos. Com exceção do teste T3V1H1, as análises de cromatografia não detectaram presença de CH_4 durante a degradação térmica da PA2200. Para ambas as poliamidas o gás produzido é composto em sua maior parte por N_2 , H_2 , CO_2 , CO e CH_4 , respectivamente. As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam as concentrações médias dos gases analisados para as poliamidas DF12 e PA2200 respectivamente.

Tabela 5.5 – Concentração média de H₂, N₂, CH₄, CO e CO₂ obtida através da pirólise de poliamida DF12.

Temperatura (°C)	Altura do leito fixo (cm)	Velocidade de fluidização (m/s)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
450	10	0,4	12,85	73,86	2,09	3,79	7,42
	10	0,6	5,82	76,98	3,93	10,42	2,84
	12	0,4	9,37	76,88	2,05	3,80	7,91
	12	0,6	7,62	79,70	2,83	4,42	5,42
550	10	0,4	8,94	70,29	2,49	5,50	12,79
	10	0,6	13,19	67,07	4,40	8,47	6,88
	12	0,4	6,61	79,71	1,99	3,40	8,31
	12	0,6	7,81	80,31	2,19	4,30	5,38
650	10	0,4	7,93	72,77	1,77	4,72	12,82
	10	0,6	9,80	84,37	1,10	4,23	0,50
	12	0,4	11,70	72,48	0,00	7,18	8,65
	12	0,6	8,58	85,75	0,00	5,18	0,49

Tabela 5.6 – Concentração média de H₂, N₂, CH₄, CO e CO₂ obtida através da pirólise de poliamida PA2200.

Temperatura (°C)	Altura do leito fixo (cm)	Velocidade de fluidização (m/s)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
450	10	0,4	6,80	85,11	0,00	1,65	6,44
	10	0,6	9,88	76,85	0,00	5,49	7,77
	12	0,4	6,01	84,76	0,00	2,06	7,17
	12	0,6	10,70	70,65	0,00	6,53	12,11
550	10	0,4	12,00	66,22	0,00	9,99	11,78
	10	0,6	4,82	88,79	0,00	2,42	3,98
	12	0,4	8,67	80,49	0,00	4,55	6,29
	12	0,6	7,89	77,44	0,00	6,59	8,08
650	10	0,4	9,18	78,57	1,10	5,46	5,70
	10	0,6	8,34	80,97	0,00	4,29	6,41
	12	0,4	9,12	74,63	0,00	7,65	8,60
	12	0,6	11,15	66,93	0,00	9,34	12,57

As Figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam de maneira gráfica as concentrações de H₂, N₂, CH₄, CO e CO₂, respectivamente, obtidas através da pirólise de poliamida DF12 em leito fluidizado borbulhante. No eixo da abscissa estão representadas as configurações de operação utilizadas no reator (velocidade de fluidização e temperatura). O eixo das ordenadas

apresenta os resultados de concentração obtidos para cada elemento analisado. As alturas do leito estão representadas pela diferença de cores das barras verticais. O gráfico foi analisado comparando a altura das barras em relação a diferentes velocidades, altura de leito fixo e temperatura.

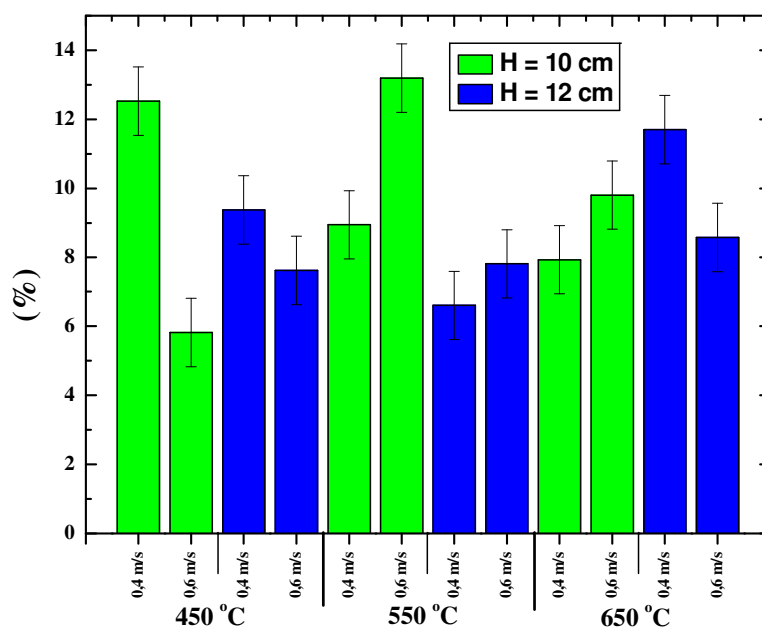


Figura 5.11 – Concentração de H₂ no gás de pirólise de DF12.

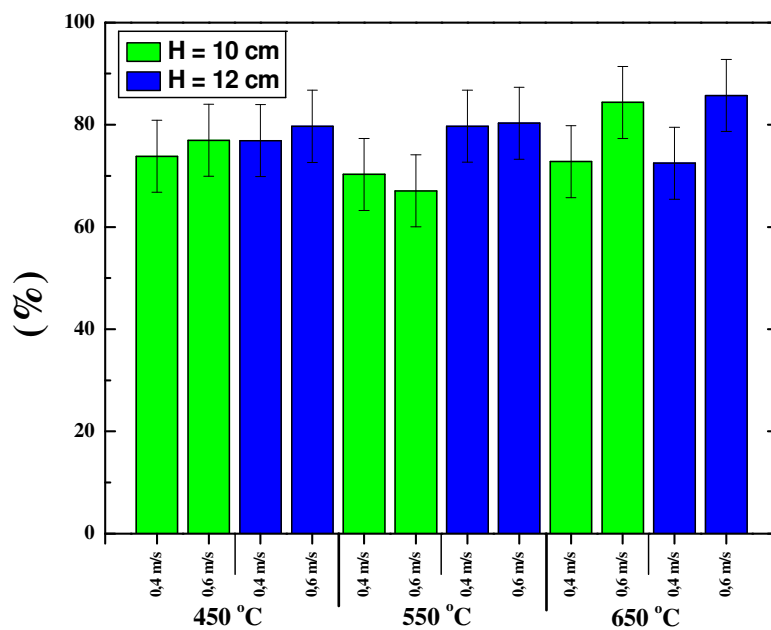


Figura 5.12 – Concentração de N_2 no gás de pirólise de DF12.

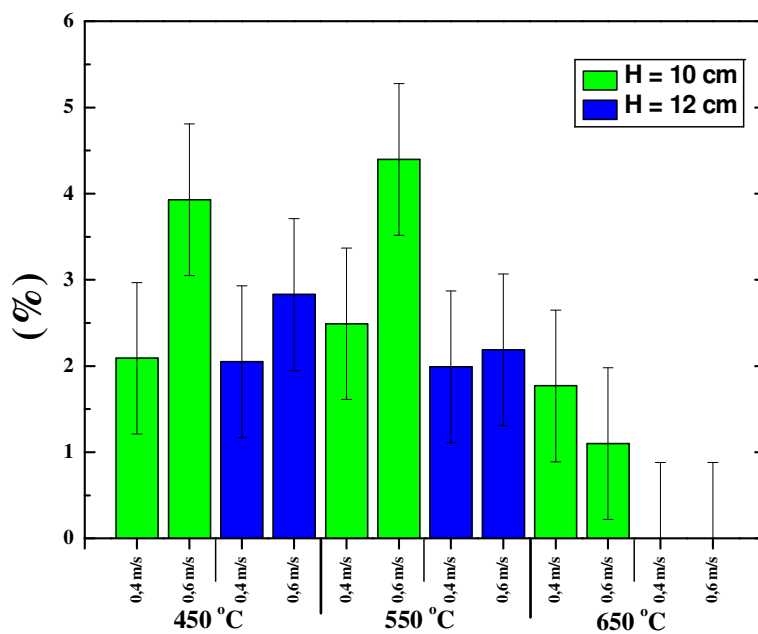


Figura 5.13 – Concentração de CH_4 no gás de pirólise de DF12.

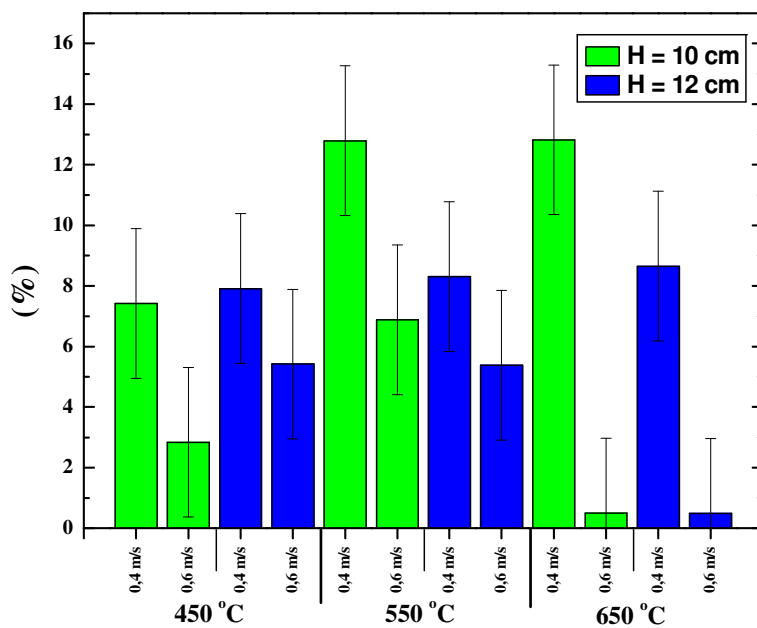


Figura 5.14 – Concentração de CO no gás de pirólise de DF12.

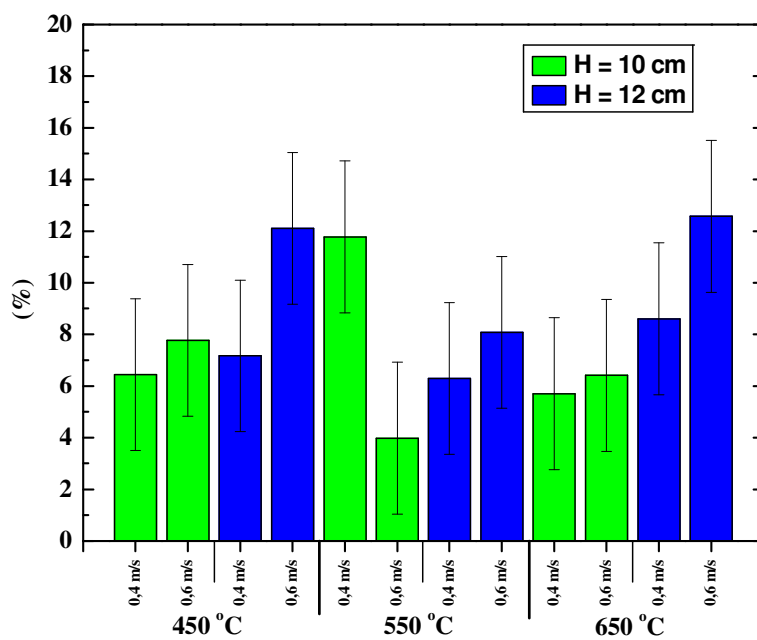


Figura 5.15 – Concentração de CO₂ no gás de pirólise de DF12.

De uma maneira geral, observa-se que existe um aumento na concentração dos gases que compõem o gás de pirólise da poliamida DF12 à medida que se eleva a velocidade de fluidização. Os outros parâmetros, temperatura e altura do leito fixo, não apresentaram influência significativa na concentração dos produtos. A exceção corresponde ao CO, visto que sua concentração diminuiu significativamente com o aumento da velocidade.

Os gases H_2 e CH_4 apresentam maiores concentrações quando a temperatura é de 550 °C, enquanto a concentração de N_2 aumenta ligeiramente durante os ensaios. Os dois últimos ensaios não acusaram a presença de metano no gás de pirólise. Esse comportamento ocorreu, também, em todos os ensaios da poliamida PA2200, onde apenas uma das análises (T3V2H1) acusou a ocorrência desse gás.

Não se pode afirmar que a pirólise da poliamida PA2200 não produza metano em quantidades significativas, pois foi constatado um problema em uma das peneiras de separação molecular do cromatógrafo, após o término dos experimentos. Foi observado que a peneira estava saturada e não conseguia separar adequadamente o CO do CH_4 , portanto, os gráficos de CG acusavam apenas um pico (entre o CO e o CH_4) que, mais tarde, foi caracterizado como sendo apenas o monóxido de carbono.

A concentração de H_2 nos testes com PA2200 não apresentaram uma relação na qual fosse possível confirmar quais as influências exercidas pela alteração dos parâmetros de operação, com exceção do CO que, ao contrário do ocorrido com a DF12, aumentou sua concentração com a elevação da velocidade. Outro gás que apresentou comportamento diferente entre é o N_2 , visto que os testes com DF12 apresentaram um ligeiro aumento da concentração desse gás quando eleva-se a velocidade de fluidização, contudo, os resultados obtidos para a PA2200 apontam uma diminuição na concentração.

As figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam a variação da concentração dos gases H_2 , N_2 , CO e CO_2 , respectivamente, em função do tipo de ensaio empregado para o material PA2200. As concentrações de CH_4 não foram plotadas em razão da falta de dados confiáveis para análise, visto que a separação do CH_4 não ocorreu de maneira satisfatória durante as análises de cromatografia.

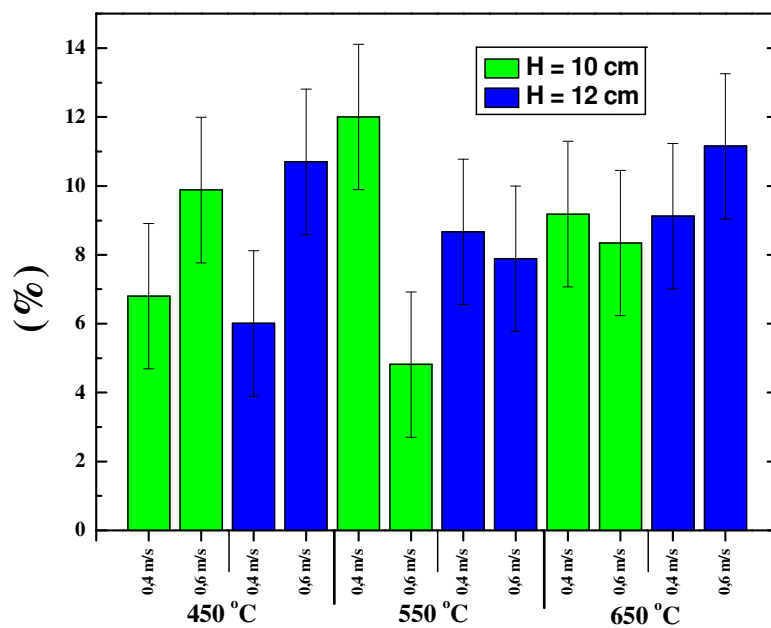


Figura 5.16 – Concentração de H_2 no gás de pirólise da PA2200.

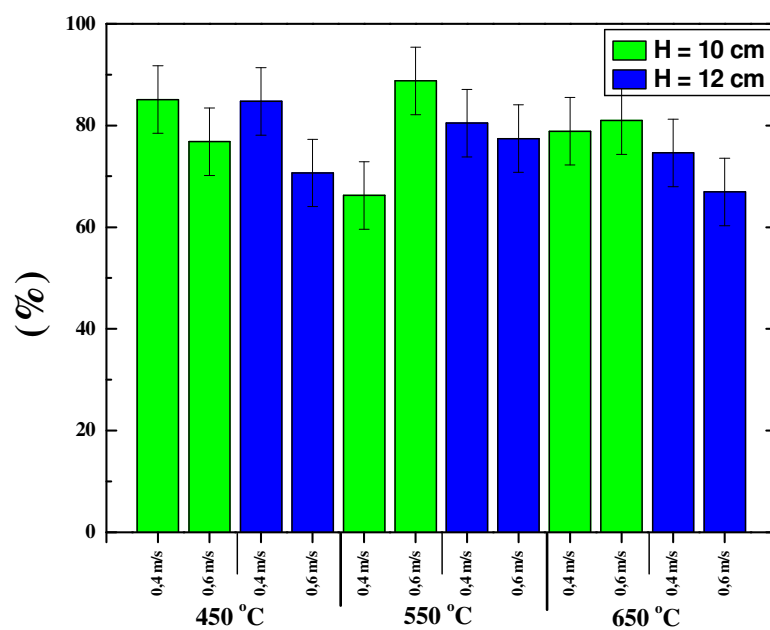


Figura 5.17 – Concentração de N_2 no gás de pirólise da PA2200.

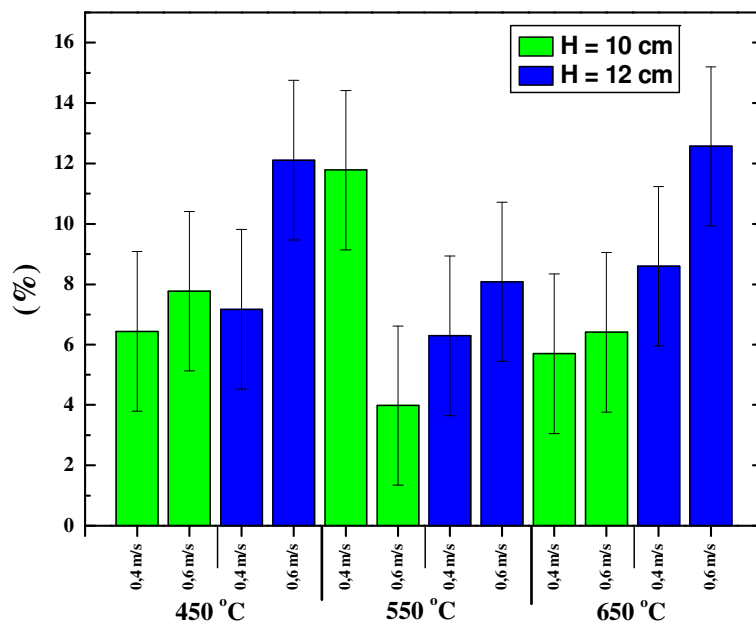


Figura 5.18 – Concentração de CO no gás de pirólise da PA2200.

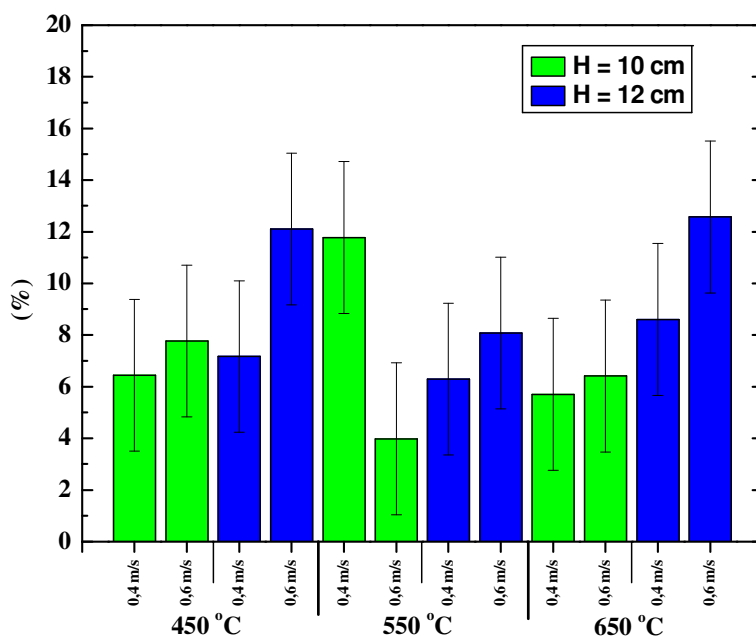


Figura 5.19 – Concentração de CO₂ no gás de pirólise da PA2200.

5.10 - Balanço de Carbono

Para o balanço de carbono presente na poliamida, foi necessária a realização da análise elementar dos materiais antes de serem pirolisados. Pela inexistência de cinzas ou resíduos sólidos no processo e por não haver possibilidade de quantificar todo o gás gerado durante os ensaios, foi feita a análise elementar do produto líquido coletado durante os ensaios (Tab. 5.7). Assim, sabe-se a quantidade de cada elemento no material antes de sua degradação e quanto desse elemento restou na forma de líquido. Admite-se que a diferença entre os valores consiste na quantidade elementar que se desprende na forma de gás, em virtude da ausência de cinzas.

Tabela 5.7 – Resultados da análise elementar dos produtos líquidos gerados.

C	H	N	O ⁽¹⁾
66,29 ± 0,87	8,56 ± 0,16	7,61 ± 0,20	17,55 ± 1,23

⁽¹⁾: Calculado por diferença.

O balanço de carbono é calculado em função da quantidade de carbono que entra no reator (GLP e poliamida) e sai na forma de alcatrão ou gás, ou seja:

$$C_{GLP} + C_{PA} = C_{TAR} + C_g \quad (5.1)$$

O cálculo da massa de carbono presente na poliamida e no produto líquido é calculado em função do resultado obtido através da análise elementar desses materiais, multiplicado pela respectiva massa desses produtos, ou seja, a massa de PA-12 alimentada e a massa de produto líquido formado.

$$C_{PA} = m_{PA} + C_{PA} \quad (5.2)$$

$$C_{TAR} = m_{TAR} + C_{TAR} \quad (5.3)$$

Para calcular a massa de carbono presente no GLP é necessário saber a vazão volumétrica de combustível que está alimentando o reator e encontrar a respectiva vazão molar. Esse valor é obtido em função do volume que 1 mol de qualquer gás ocupa na CNTP (22,4 litros). Portanto, a vazão molar de GLP será:

$$N_{GLP} \cdot 0,0224 = 1 \cdot Q_{GLP} \quad (5.4)$$

Assim, a massa de carbono presente no GLP será dada pela equação 5.5. A equação leva em conta a fração mássica correspondente à massa de carbono presente no GLP (83,47 %, descontando o percentual mássico originado pelos átomos de hidrogênio), a massa molar do carbono e o tempo de experimento no qual o GLP foi utilizado para fluidizar o leito e realizar a pirólise da poliamida (no caso dessa pesquisa, o leito era alimentado por PA-12 durante 30 minutos).

$$c_{GLP} = 0,8347 \cdot N_{GLP} \cdot mol_{GLP} \cdot t \quad (5.5)$$

Foram obtidos os seguintes resultados descritos na Tabela 5.8 e 5.9 para DF12 e PA2200, respectivamente.

Tabela 5.8 – Balanço de carbono da pirólise de poliamida DF12.

T (°C)	V (m/s)	H (cm)	MASSA DE CARBONO (g)				CONCENTRAÇÃO (%)			
			GLP	PA-12	Produto Líquido	Gás*	GLP	PA-12	Produto Líquido	Gás*
450	0,4	10	133,54	81,24	5,10	209,68	62,18	37,82	2,38	97,62
		10	205,87	81,24	7,42	279,69	71,70	28,30	2,59	97,41
	0,6	12	133,54	81,24	1,46	213,32	62,18	37,82	0,68	99,32
		12	205,87	81,24	8,82	278,29	71,70	28,30	3,07	96,93
550	0,4	10	122,41	81,24	4,31	199,34	60,11	39,89	2,12	97,88
		10	183,61	81,24	10,27	254,58	69,33	30,67	3,88	96,12
	0,6	12	122,41	81,24	0,33	203,32	60,11	39,89	0,16	99,84
		12	183,61	81,24	3,51	261,34	69,33	30,67	1,33	98,67
650	0,4	10	105,72	81,24	0,99	185,97	56,55	43,45	0,53	99,47
		10	161,36	81,24	2,85	239,75	66,51	33,49	1,17	98,83
	0,6	12	105,72	81,24	0,27	186,69	56,55	43,45	0,14	99,86
		12	161,36	81,24	0,27	242,33	66,51	33,49	0,11	99,89

*Valor calculado

Tabela 5.9 – Balanço de carbono da pirólise de poliamida PA2200.

T (°C)	V (m/s)	H (cm)	MASSA DE CARBONO (g)				CONCENTRAÇÃO (%)			
			GLP	PA-12	Produto Líquido	Gás*	GLP	PA-12	Produto Líquido	Gás*
450	0,4	10	133,54	81,29	2,65	212,18	62,16	37,84	1,23	98,77
		10	205,87	81,29	6,43	280,73	71,69	28,31	2,24	97,76
	0,6	12	133,54	81,29	0,00	214,83	62,16	37,84	0,00	100,00
		12	205,87	81,29	7,16	280,00	71,69	28,31	2,49	97,51
550	0,4	10	122,41	81,29	2,45	201,25	60,09	39,91	1,20	98,80
		10	183,61	81,29	6,76	258,14	69,31	30,69	2,55	97,45
	0,6	12	122,41	81,29	1,46	202,24	60,09	39,91	0,72	99,28
		12	183,61	81,29	2,25	262,65	69,31	30,69	0,85	99,15
650	0,4	10	105,72	81,29	0,00	187,01	56,53	43,47	0,00	100,00
		10	161,36	81,29	1,13	241,52	66,50	33,50	0,46	99,54
	0,6	12	105,72	81,29	1,92	185,09	56,53	43,47	1,03	98,97
		12	161,36	81,29	5,90	236,75	66,50	33,50	2,43	97,57

*Valor calculado

Nota-se que mais de 95 % de todo carbono existente nas poliamidas, tanto DF12 quanto PA2200, é eliminado na forma gasosa, sendo que um pequeno percentual permanece na forma

líquida. Analisando os valores da PA2200, observa-se que em dois casos 100 % do carbono presente foi eliminado na forma de gás (T1V1H2 e T3V1H1).

Através da análise das concentrações de carbono na fase líquida e gasosa das poliamidas DF12 e PA2200 (Fig. 5.20 e 5.21, respectivamente) é possível observar que a velocidade de fluidização é um parâmetro que influi diretamente na quantidade de carbono eliminado na forma gasosa. Segundo Camargo (2006), menores velocidades de fluidização aumentam o tempo de residência das partículas dentro do reator numa temperatura homogênea, favorecendo a volatilização das partículas, fator que auxilia no craqueamento dos voláteis não condensáveis para gás.

Essa afirmativa foi confirmada durante as análises, pois foi verificado que menores velocidades de fluidização implicam em maiores quantidades de gás gerado, embora a diferença seja pequena.

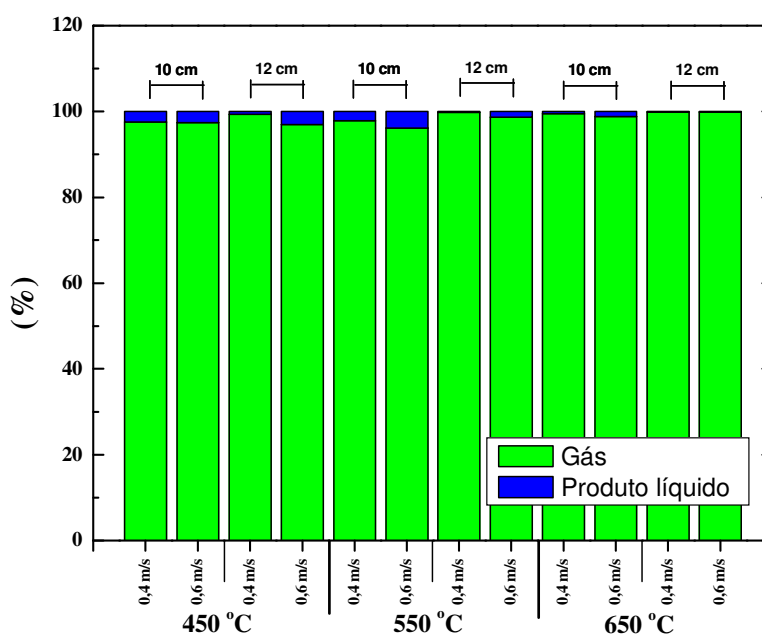


Figura 5.20 – Concentração de carbono eliminado como produto de pirólise da poliamida DF12.

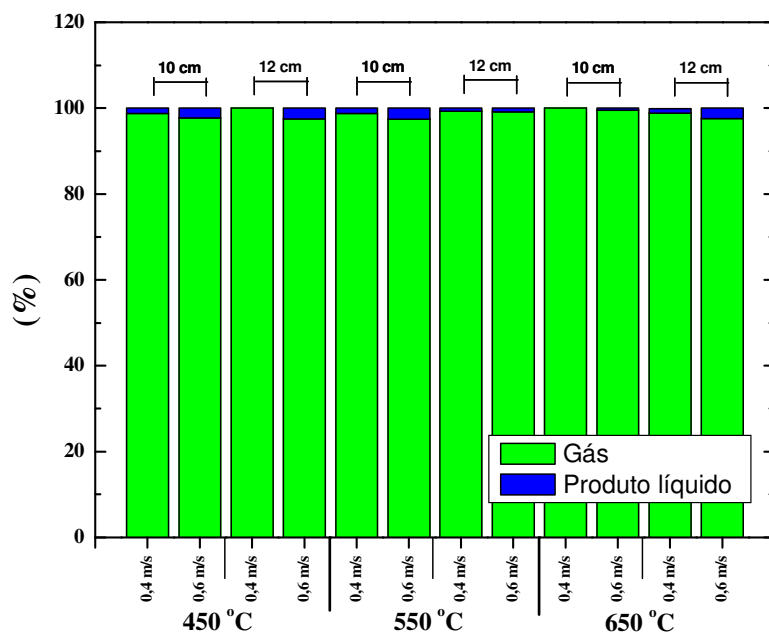


Figura 5.21 – Concentração de carbono eliminado como produto de pirólise da poliamida PA2200.

Através da fração mássica de carbono existente foi possível estimar a quantidade volumétrica de gás produzido durante os ensaios de pirólise, uma vez que os gases não condensáveis consistem em CO_2 , CO e CH_4 , portanto, através da fração molar desses elementos e das quantidades geradas detectadas através dos resultados de cromatografia, calcula-se o volume gerado na CNTP e estima-se esse valor para as demais temperaturas.

5.11 - Líquidos Condensáveis

A Tabela 5.10 apresenta os valores dos produtos líquidos condensados ao longo dos ensaios utilizando as poliamidas. As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os resultados da DF12 e PA2200, respectivamente, na forma de gráficos para uma melhor visualização dos rendimentos.

Tabela 5.10 – Massa de produto líquido gerado através da pirólise de poliamida DF12 e PA2200.

TEMPERATURA (°C)	ALTURA DO LEITO FIXO (cm)	VELOCIDADE DE FLUIDIZAÇÃO (m/s)	DF12 - MASSA DE PRODUTO LÍQUIDO (g)	PA2200 – MASSA DE PRODUTO LÍQUIDO (g)
450	10	0,4	7,7	4,0
		0,6	11,2	9,7
	12	0,4	2,2	0,0
		0,6	13,2	10,8
550	10	0,4	6,5	3,7
		0,6	15,5	10,2
	12	0,4	0,5	2,2
		0,6	5,3	3,4
650	10	0,4	1,5	0,0
		0,6	4,3	1,7
	12	0,4	0,4	2,9
		0,6	0,4	8,9

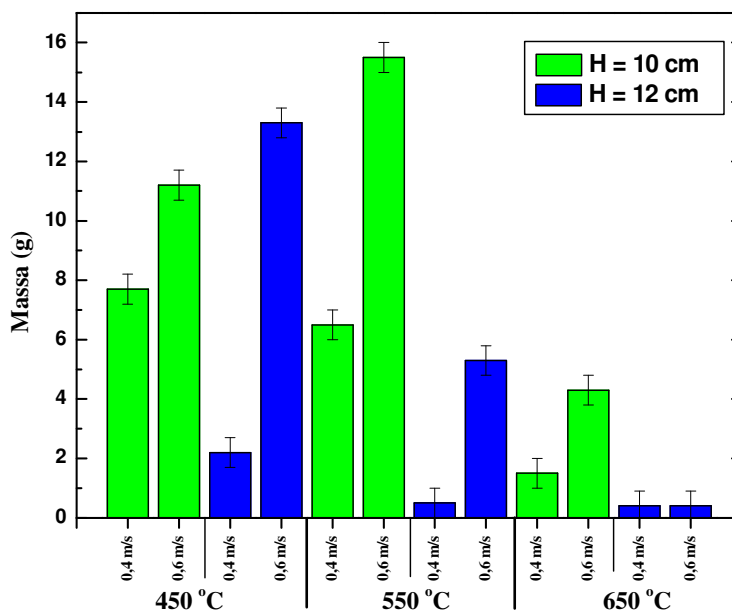


Figura 5.22 – Produto líquido obtido através da pirólise de poliamida DF12.

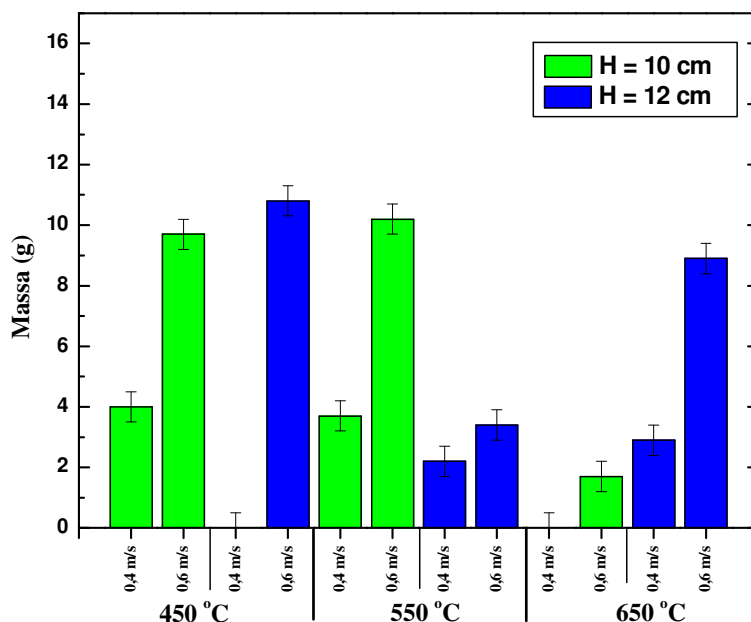


Figura 5.23 – Produto líquido obtido através da pirólise de poliamida PA2200.

A geração de produtos líquidos variou de maneira considerável durante a realização dos testes. A alteração de um ou mais parâmetros durante os ensaios influíram de maneira clara no rendimento dessa fração.

Observa-se que a geração de produto líquido da poliamida DF12 foi relativamente superior à PA220. Fica claro, também, que a velocidade de fluidização influi de maneira direta no rendimento do produto líquido, pois sempre que a velocidade eleva-se de 0,4 m/s para 0,6 m/s o rendimento aumenta. Isso ocorre, pois a elevação da velocidade de fluidização implica na diminuição do tempo de residência da partícula dentro do reator, reduzindo as reações de transferência de massa e calor. Logo, o tempo de residência é inferior àquele necessário para que a totalidade dos produtos voláteis seja aquecida e eliminada na forma de gás.

A temperatura foi outro fator que exerceu influência na geração de produto líquido, visto que a produção de líquido diminui em razão do aumento da temperatura. O calor existente dentro do leito favorece a eliminação dos produtos voláteis na forma de gás.

A altura do leito fixo apresenta certa influência na geração da fase líquida, contudo, ao analisarem-se os gráficos não é possível afirmar de maneira segura qual o grau de influência

desse fator, pois não foi encontrada nenhuma correlação explícita e a não repetição dos testes não permite uma análise estatística dos resultados. Contudo, ao comparar os valores mássicos dos produtos líquidos gerados com a altura do leito expandido e o tempo de residência do material dentro do reator, é possível estabelecer uma relação entre a altura do leito fixo e geração de produto líquido (Apêndice E).

Utilizando-se a configuração de velocidade superficial igual a 0,6 m/s e altura de leito fixo igual à 10 cm, a partícula de poliamida possui o menor tempo de residência (0,4 segundos). Ao utilizar-se a velocidade superficial de 0,4 m/s e altura de leito fixo de 12 cm, a partícula possui o maior tempo de residência (0,66 segundos). Como o tempo de residência é inversamente proporcional à massa de produto líquido gerada, fica explícito que nos ensaios cuja configuração proporciona um maior tempo de residência, a fração líquida foi menor. Da mesma maneira, configurações que proporcionavam tempos de residência menores obtiveram maior geração de produtos líquidos.

5.12 - Volume de Gases Gerados

Para calcular o volume de gases gerados, foi necessária a utilização da fração molar residual de carbono, nitrogênio e hidrogênio, após calcular a diferença molar desses elementos contidos inicialmente nas poliamidas e a fração eliminada na forma de líquido. A partir desse ponto foi calculada a quantidade correspondente aos gases contendo carbono (CO, CO₂ e CH₄) na fração total de gases produzidos e as frações de H₂ e N₂, obtidas por cromatografia. Finalmente, esses valores (quantidade de mols restantes no gás e concentração do respectivo gás) foram multiplicados pelo volume ocupado por um mol de cada gás na CNTP (22,4 litros) e somados. Os resultados estão representados na Tabela 5.11 para DF12 e Tabela 5.12 para PA2200.

Nota-se que em ambos os casos, o aumento da velocidade de fluidização implica num maior volume de gases produzidos, com exceção do teste T2V2H1 da poliamida PA2200. Esperava-se que o aumento da velocidade de fluidização diminuísse a quantidade de gases gerados, pois um menor tempo de residência das partículas implicaria numa maior produção de produtos líquidos e não de gás. Contudo, ao contrário do esperado, a produção de gases aumentou consideravelmente com a elevação da velocidade de fluidização, como pode ser visualizado nas

Figuras 5.24 e 5.25. Foi constatado que temperaturas mais elevadas também contribuem para a formação de gás.

Tabela 5.11 – Volume estimado de gases gerados durante a pirólise da poliamida DF12 em leito fluidizado.

Condição de operação			Concentração de CO + CO ₂ + CH ₄ (% gás)	Concentração de H ₂ (% gás)	Concentração de N ₂ (% gás)	Volume de gás (m ³)
450 °C	0,4 m/s	10 cm	13,30	12,85	73,86	4,85 ± 0,28
450 °C	0,6 m/s	10 cm	17,19	5,82	76,98	5,73 ± 0,38
450 °C	0,4 m/s	12 cm	13,76	9,37	76,88	4,43 ± 0,29
450 °C	0,6 m/s	12 cm	12,67	7,62	79,70	5,78 ± 0,38
550 °C	0,4 m/s	10 cm	20,78	8,94	70,29	5,37 ± 0,33
550 °C	0,6 m/s	10 cm	19,75	13,19	67,06	7,99 ± 0,42
550 °C	0,4 m/s	12 cm	13,70	6,61	79,71	4,67 ± 0,33
550 °C	0,6 m/s	12 cm	11,87	7,81	80,31	6,48 ± 0,43
650 °C	0,4 m/s	10 cm	19,31	7,93	72,77	5,56 ± 0,36
650 °C	0,6 m/s	10 cm	5,83	9,80	84,37	6,94 ± 0,47
650 °C	0,4 m/s	12 cm	15,83	11,70	72,48	6,02 ± 0,33
650 °C	0,6 m/s	12 cm	5,67	8,58	85,75	6,68 ± 0,43

Tabela 5.12 – Volume estimado de gases gerados durante a pirólise da poliamida PA2200 em leito fluidizado.

Condição de operação			Concentração de CO + CO ₂ + CH ₄ (% gás)	Concentração de H ₂ (% gás)	Concentração de N ₂ (% gás)	Volume de gás (m ³)
450 °C	0,4 m/s	10 cm	8,09	6,80	85,11	3,78 ± 0,26
450 °C	0,6 m/s	10 cm	13,26	9,88	76,85	6,22 ± 0,35
450 °C	0,4 m/s	12 cm	9,23	6,01	84,76	3,75 ± 0,26
450 °C	0,6 m/s	12 cm	18,64	10,70	70,65	6,67 ± 0,35
550 °C	0,4 m/s	10 cm	21,77	12,00	66,22	5,90 ± 0,30
550 °C	0,6 m/s	10 cm	6,40	4,82	88,49	5,45 ± 0,39
550 °C	0,4 m/s	12 cm	10,84	8,67	80,49	4,80 ± 0,30
550 °C	0,6 m/s	12 cm	14,67	7,89	77,44	6,68 ± 0,39
650 °C	0,4 m/s	10 cm	12,26	9,18	78,87	5,34 ± 0,36
650 °C	0,6 m/s	10 cm	10,70	8,34	80,97	6,96 ± 0,43
650 °C	0,4 m/s	12 cm	16,25	9,12	74,63	5,53 ± 0,32
650 °C	0,6 m/s	12 cm	21,91	11,15	66,93	8,31 ± 0,42

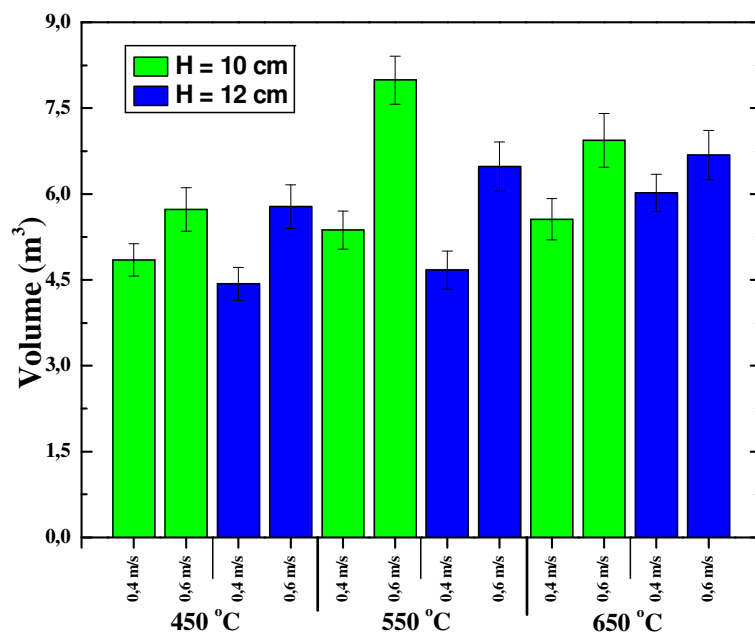


Figura 5.24 – Gráfico do volume estimado de gases gerados durante a pirólise de poliamida DF12.

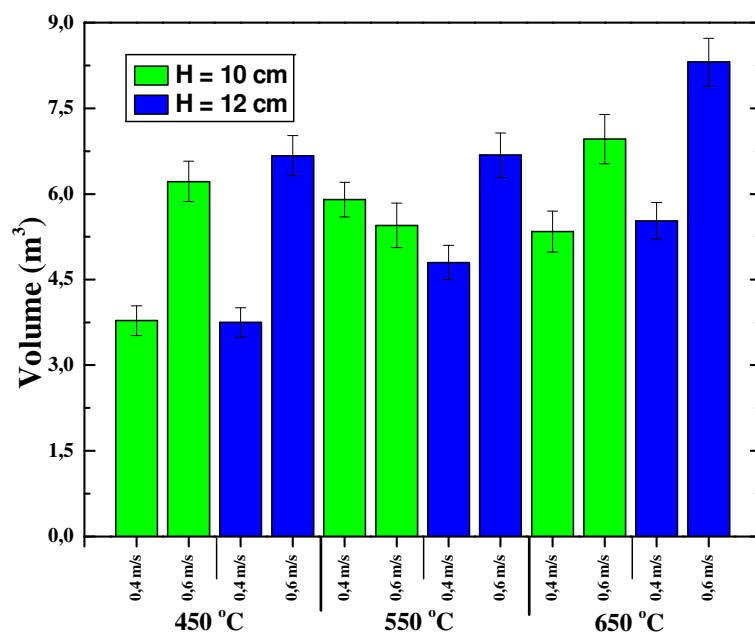


Figura 5.25 – Gráfico do volume estimado de gases gerados durante a pirólise de poliamida PA2200.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1 - Conclusões

As poliamidas DF12 e PA2200 oriundas de processos de prototipagem rápida podem ser recicladas através de processos de pirólise, gerando basicamente gás de síntese e uma pequena fração de líquidos.

A caracterização do material apontou a empregabilidade da PA-12 em processos de degradação que utilizam calor, em virtude do elevado poder calorífico superior e teor de material volátil, além de baixos teores de umidade.

O gás produzido pela pirólise de poliamida apresenta quantidades significativas de hidrogênio que poderia ser recuperado e utilizado no setor industrial.

Não há fração sólida representativa após a degradação térmica do material por via pirolítica, havendo total conversão em líquido e gás, podendo eliminar a fração líquida utilizando elevadas temperaturas (650 °C).

Dos parâmetros empregados, a velocidade de fluidização mostrou-se como o fator que exerce maior influência na geração dos produtos e concentração dos gases. As outras variáveis (altura do leito fixo e temperatura) não demonstraram exercer muita influência nos resultados, nas faixas empregadas.

Os resultados obtidos para DF12 (tamanho de partícula, temperatura ótima de conversão, temperatura de eliminação de voláteis, massa de produtos líquidos gerados) foram, no geral, superiores aos resultados da PA2200. Com isso, conclui-se que a degradação térmica da poliamida PA2200 é relativamente mais simples do que a degradação da DF12, pois necessita de uma menor quantidade de energia para esse propósito. Contudo, os dados da pirólise da poliamida DF12 se apresentaram mais constantes, o que favorece a precisão e confiabilidade dos resultados;

A discrepância de resultados entre ambas as marcas de poliamida-12 ocorre, provavelmente, em função dos aditivos empregados em cada produto.

6.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, com o intuito de realizar uma melhor compreensão da degradação térmica de poliamida-12 em processos de pirólise, seria interessante que se realizassem:

- Novos ensaios com caracterização da fração líquida on line;
- Número maior de repetições dos testes;
- Medição da vazão de todo o gás gerado durante o processo;
- Separação do hidrogênio, metano e nitrogênio do gás de pirólise;
- Verificar a existência de precursores ou monômeros dos materiais originais na fração líquida e gasosa;
- Ampliar as faixas de trabalho das variáveis empregadas (temperatura, altura do leito fixo e velocidade de fluidização);
- Realizar testes utilizando uma mistura dos materiais;
- Realizar a pirólise de PA-12 utilizando as partes sólidas conformadas durante os processos de prototipagem rápida ao invés da PA em pó;
- Melhorias no sistema de coleta de produtos a fim de evitar a condensação de líquidos na sonda.

Capítulo 7

Referências Utilizadas

3D Systems. *DuraForm PA and GF, Materials for SLS systems*. Documento eletrônico acessado em 18/01/2008, disponível em http://www.3dsystems.com/products/datafiles/lasersintering/datasheets/DuraForm_uk.pdf

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. NBR 10.004; Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2007.

Aires, Raquel Dias, et al. *Pirólise*. Artigo apresentado no III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, São Paulo, Brasil, 2003.

Alfrey, Turner; Gurnee, Edward F. *Polímeros orgânicos*. São Paulo : E. Blucher : Ed. da USP, c1971, 134p.

Alper, Joe. *Polymeric material: chemistry for the future*. Joseph Alper and based on an American Chemical Society President's Select Conference organized by Gordon L. Nelson. – Washington, D. C. : ACS, c1989. 110p.

Andrade, Thales de. A questão tecnológica na sociologia ambiental: a necessidade de incorporar a dimensão da inovação. *Humanitas*, Jan/Dez, Campinas, 2002, pp.79-90.

Angyal, András, et al. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.79, 2007, pp.409-414.

Associação Brasileira da Indústria de Artefatos de Borracha (ABIARB). *Dados do setor*. Documento eletrônico acessado em 16/01/2008, disponível em <http://www.abiarb.com.br/setor.asp>

Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). *Perfil da indústria brasileira de transformação de material plástico 2006*. Data da publicação: Maio/2006. Documento eletrônico acessado em 16/01/2008, disponível em <http://www.abiplast.org.br/upload/File/Perfil2006/Perfil2006.pdf>

Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas (ABRAFAS). *Estatística anual 2006*. Documento eletrônico acessado em 16/01/2008, disponível em <http://www.abrafas.org.br/estatisticas/index.html>

ASTM Standard D2015. Test method for gross calorific value of coal and coke by adiabatic bomb calorimeter. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM Standard D3172-07a. Standard practice for proximate analysis of coal and coke. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM Standard D3173-03. Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM Standard D3174-04. Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM Standard D3175-07. Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM Standard D5033-00. Standard guide for the development of ASTM standards relating to recycling and use of recycled plastics. ASTM international, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, United States, 2000.

Babu, S. P. et al. Fluidization correlations for coal gasification materials – minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio, *AIChE Symposium Series*, v.74, pp.176-186, 1978.

Bak, David. Rapid prototyping or rapid production? *Assembly Automation*, vol.23, (4), 2003, pp.340-345.

Baron, J. et al. The combustion of polymer pellets in a bubbling fluidised bed. *Fuel*, vol.85, 2006, pp.2494-2508.

Becidan, Michaël, et al. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.78, 2007, pp.207-213.

Berry, E. et al. Preliminary experience with medical applications of rapid prototyping by selective laser sintering. *Medical Engineering and Physics*, vol.19, (1), 1997, pp.90-96.

Blazek, Antonin. *Thermal Analysis*. London : Van Nostrand Reinhold, c1973, 286p.

Blazsó, Marianne. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.39, 1997, pp.1-25.

Blazsó, Marianne. In situ modification of pyrolysis products of macromolecules in an analytical pyrolyser. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.74, 2005, pp.344-352.

Bockhorn, H. et al. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.46, 1998, pp.1-13.

- Bridgwater, A. V., Bridge, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*. Edited by A. V. Bridgwater and G. Grassi. London ; New York : Elsevier, c1991, 377p.
- Broadhurst, T. E., Becker, H. A. Onset of fluidization in slugging beds of uniform particles, *AIChE J.*, v.21, pp.238-247, 1975.
- Buzeto, Fabricio André. *Recycling of polyolefins by pyrolysis in a fluidized bed reactor*. Università Degli Studi di Ferrara. 2004. 75p. Tese (Mestrado).
- Calderoni, Sabetai. *Os bilhões perdidos no lixo*. São Paulo : Humanitas Publicações, c1999, 346p.
- Camargo, Fernando de Lima. *Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em leito fluidizado borbulhante*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 262p. Tese (Doutorado).
- Campbell, R. I. et al. Surface roughness visualization for rapid prototyping models. *Computer-Aided Design*, vol.34, (10), 2002, pp.717-725.
- Caulfield, B. et al. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process. *Journal of Materials Processing Technology*, vol.182, 2007, pp.477-488.
- CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. *Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado*. Coordenação: Maria Luiza Otero D’Almeida, André Vilhena – 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, c2000, 370p.
- Chockalingam, K. et al. Influence of layer thickness on mechanical properties in stereolithography. *Rapid Prototyping Journal*, vol.12, (2), 2006, pp.106-113.

- Collin, G. et al. Co-coking of coal with pitches and waste plastics. *Fuel Processing Technology*, vol.50, 1997, pp.179-184.
- Cunliffe, Adrian M., Williams, Paul T. Composition of oils derived from the batch of pyrolysis tyres. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, vol.44, 1998, pp. 131-152.
- Czégény, Zs., Blazsó, M. Thermal decomposition of polyamides in the presence of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.58-59, 2001, pp.95-104.
- Daniels, Thomas Cedric. *Thermal Analysis*. New York : John Wiley and Sons, c1973, 272p.
- Da Rosa, Everton L. S. et al. Rapid prototyping in maxillofacial surgery and traumatology: case report. *Brazilian Dental Journal*, vol.15, (3), 2004, pp.243-247.
- Da Silva, Giovanilton Ferreira. *Estudo da pirólise de poliéster insaturado com fibra de vidro em balança termogravimétrica e leito fluidizado borbulhante*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 188p. Tese (Doutorado).
- Demajorovic, Jacques. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos – As novas prioridades. *Revista de Administração de Empresas*, vol.35, (3), Mai/Jun, 1995, pp.88-93.
- Dieckens Jr., et al., 1994. *Method of Recovering Recyclable Unsintered Powder from the Part Bed of a Selective Laser-Sintering Machine*. U.S. Patent, No. 5,304,329.
- Dimov, S. S. et al. Rapid tooling applications of the selective laser sintering process. *Assembly Automation*, vol.21, (4), 2001, pp.296-302.
- Duval, Clement. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*; Transled from the french manuscript by Ralph E. Oesper. Amsterdam : Elsevier, c1963, 722p.

- EOS GmbH. *Fine Polyamide PA 2200 for EOSINT P*. Material Data Sheet, acessado em 18/01/2008, disponível em www.eos-gmbh-de, sob requisição da empresa.
- Galvagno, S. et al. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste Management*, vol.22, 2002, pp.917-923.
- Gibson, Ian; Shi, Dongping. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process. *Rapid Prototyping Journal*, vol.3, (4), 1997, pp.129-136.
- Gibson, Ian. et al. The use of rapid prototyping to assist medical applications. *Rapid Prototyping Journal*, vol.12, (1), 2006, pp.53-58.
- Goulart, Eduardo A. et al. A utilização da gaseificação de pneus usados em leito fluidizado para produção de energéticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Dez 1999, vol.9, (4), pp.123-128.
- Guimarães, Roberto P. Modernidad, medio ambiente y ética: un nuevo paradigma de desarrollo. *Ambiente & Sociedade*, Ano I, (2), 1º Semestre, 1998.
- Herculano, Selene Carvalho. *Do desenvolvimento (in)sustentável à sociedade feliz. Ecologia, ciência e política: participação social, interesses em jogos e luta de idéias no movimento ecológico*. Coordenadora: Mirian Goldenberg – Rio de Janeiro : Revan, c1992.
- Herrera, M. et al. Main products and kinetics of thermal degradation of polyamides. *Chemosphere*, vol.42, 2001a, pp.601-607.
- Herrera, M. et al. Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.58-59, 2001b, pp.173-188.
- Hogan, Daniel Joseph. et al. *Migração e ambiente em São Paulo: Aspectos relevantes da dinâmica recente*. Campinas: Núcleo de Estudos de População/UNICAMP, c2000, 510p.

- Howard, J. R. *Fluidized bed technology – principles and applications*. J. R. Howard Bristol ; New York : A. Hilger, c1989, 214p.
- Irwin, William J. Analytical pyrolysis – an overview. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.1, 1979, pp.3-25.
- Irwin, William J. *Analytical pyrolysis: a comprehensive guide*. New York : M. Dekker, c1982, 591p.
- Jauhiainen, Jaakko, et al. Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.74, 2005, pp.512-517.
- Jensen, James W. et al. Recycling and disposal of waste plastics. *Recycling and Disposal of Solid Wastes: Industrial, agricultural, domestic*. / T. F. Yen, editor. Ann Arbor : Ann Arbor Sci. 2nd ed, c1975, 372p.
- Kang, B.-S. et al. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidised bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.81, 2008, pp.7-13.
- Keatch, C. J., Dollimore, D. *An Introduction to Thermogravimetry*. London : Heyden, c1975, 164p.
- Kohan, M. I. *Nylon plastics handbook*. Munich, Vienna, New York : Hanser, c1995, 631p.
- Kruth, J. P. et al. Laser and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, vol.23, (4), 2003, pp.357-371.
- Kruth, J. P. et al. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, vol.11, (1), 2005, pp.26-36.

- Laresgoiti, M. F. et al. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.71, 2004, pp.917-934.
- Lima, Luiz Mário Queiroz. *Tratamento de lixo*. São Paulo : Hemus, c1991, 240p.
- Lima, Luiz Mário Queiroz. *Lixo, tratamento e biorremediação*. São Paulo : Hemus Editora Ltda., 3ª ed., c1995, 266p.
- Lohfeld, S. et al. Biomodels of bone: a review. *Annals of Biomedical Engineering*, Biomedical Engineering Society, vol.33, (10), 2005, pp.1295-1311.
- Luik, Hans, et al. Parallels between slow pyrolysis of Estonian oil shale and forest biomass residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.79, 2007, pp.205-209.
- Mano, Eloisa Biasotto; Mendes, Luíz Cláudio. *Identificação de plásticos, borrachas e fibras* – 1. ed. – São Paulo : Edgard Blücher, c2000, 224p.
- Mano, Eloisa Biasotto; Mendes, Luíz Cláudio. *Introdução a polímeros* – 2. ed. rev. e ampl. – São Paulo : Edgard Blücher, c2004, 191p.
- Matsuzawa, Y. et al. Characterization of carbonized municipal waste as substitute for coal fuel. *Fuel*, Vol.86, 2007, pp. 264-272.
- McIntyre, J. E. *The chemistry of fibres*. London : Edward Arnold Limited, c1971, 68p.
- Mei, Lucia Helena Innocentni; Mariani, Pilar Drummond Sampaio Corrêa. *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs*. Campinas, Outubro de 2005.
- Miskolczi, N. et al. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, vol.86, 2004, pp.357-366.

- Nicholson, John W. *The chemistry of polymers*. 2. ed. The Royal Society of Chemistry, c1997, 190p.
- Nielsen, M. et al. Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.35, 1995, pp. 43-51.
- Organização das Nações Unidas. *World Population Prospects: The 2006 revision population database*. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2007. Disponível em <http://esa.un.org/unpp/> , acessado em 23/10/2007.
- Pham, D. T., Gault, R. S. A comparison of rapid prototyping technologies. *International of Machine Tools & Manufacture*, vol.38, 1998, pp.1257-1287.
- Phan, Anh N. et al. Characterization of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.81, 2008, pp.65-71.
- Pinto, F. et al. Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes. *Fuel*, vol.81, 2002, pp. 291-297.
- Pinto, Mario da Silva. *A coleta e disposição final de lixo no Brasil*. Rio de Janeiro : Fundação Getúlio Vargas, c1979, 227p.
- Pizzolito, Emerson Alexandre. *Enquadramento da prototipagem rápida na metodologia de projetos de grandes empresas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 174p. Dissertação (Mestrado).
- Rodriguez, Isabel de Marco, et al. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology*, vol.72, 2001, pp.9-22.

- Saura, Carlos Eduardo. *Aplicação da prototipagem rápida na melhoria do processo de desenvolvimento de produtos em pequenas e médias empresas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 105p. Dissertação (Mestrado).
- Scott, Gerald. *Polymers and the environment*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, c1999, 132p.
- Seymour, Raymond B., Carraher, Charles E. *Structure-property relationships in polymers*. New York : Plenum, c1984, 232p.
- Sharma, V. K. et al. Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment. *Applied Energy*, vol.65, 2000, pp.381-394.
- Smith, Richard. Cubital rapid prototyping shortens time-to-market. *Assembly Automation*, vol.14, (2), 1994, pp.29-31.
- Sonmez, Fazil O; Hahn, H. Thomas. Thermomechanical analysis of the LOM process. *Rapid Prototyping Journal*, vol.4, (1), 1998, pp.26-36.
- Upcraft, Steve; Fletcher, Richard. The rapid prototyping technologies. *Assembly Automation*, vol.23, (4), 2003, pp.318-330.
- Uzun, B. B. et al. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residues: Effect of pyrolysis temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.79, 2007, pp.147-153.
- Xiao, R. et al. Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. *Energy Conversion and Management*, vol.48, 2007, pp. 778-786.

Welgos, R. J. Polyamides, plastics. In: Herman, F. M. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2 ed. New York : John Willey and Sons, c1985, vol. 11. pp. 445-475.

Yan, Xue; Gu, P. A review of rapid prototyping technologies and systems. *Computer-Aided Design*, vol.28, (4), 1996, pp.307-318.

Zarringhalam, H. et al. Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12. *Materials Science and Engineering*, vol. 435-436, 2006, pp.172-180.

Zerlaut, G. A., Stake, A. M. Chemical aspects of plastic waste management. *Recycling and Disposal of Solid Wastes: Industrial, agricultural, domestic.* / T. F. Yen, editor. Ann Arbor : Ann Arbor Sci. 2nd ed, c1975, 372p.

Zimmerman, Joseph. Polyamides. In: Herman, F. M. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2 ed. New York : John Willey and Sons, c1985, vol. 11. pp. 315-381.

Apêndice A

Manual da Poliamida-12 DuraForm

DURAForm™ PA AND GF

MATERIALS FOR SLS® SYSTEMS

Technology:	Selective Laser Sintering, SLS
Material Class:	Powder; Thermoplastic

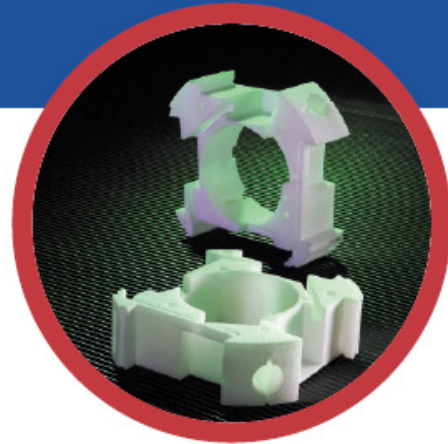
Create durable, high-quality, fully testable parts with your SLS® system

DuraForm™ polyamide (PA) and DuraForm™ glass-filled (GF), next-generation nylon materials, were developed specifically for creating rugged engineering thermoplastic parts that withstand aggressive functional testing.

Shorten product testing and development cycles. DuraForm materials trim days, even weeks from your product development times by letting you create high-quality, fully-testable parts in the SLS system, directly from CAD files — no tooling required.

Choose DuraForm PA material for detailed parts and medical applications. DuraForm PA material is ideal for parts with superior surface quality, fine details, and functional features such as living hinges and snap fit connections. Plus DuraForm PA material is USP Level VI certified for brief *in-vivo* exposure; it can be used for modeling and testing surgical devices, and can be sterilized with an autoclave.

Use DuraForm GF material for adverse testing conditions. DuraForm GF material's increased stiffness, heat resistance, and mechanical integrity (relative to PA) make it a perfect material for extreme testing conditions. As an example, a DuraForm material connector with snap fits, hinges and locking cams recently withstood temperatures up to 100°C and an electrical charge of 460 Amps (twice the amperage withstood by the final production part).



Science Cup
Courtesy of NASA Jet Propulsion Lab

Use DuraForm materials for:

- Form, fit/snap-fit, and functional testing
- *In vivo* testing
- Durable patterns for sandcasting & silicone tooling
- Production parts

Benefits

- Durable parts without tooling
- Heat and chemical resistant
- Machinable, weldable, readily-joined — mechanically or with other adhesives
- Excellent surface quality
- High feature definition and detail
- High durability and stability
- USP Level VI certified; sterilized in an autoclave (PA only)



DuraForm PA & GF Materials Typical Properties for the SLS systems

Powder Properties	UNITS	TEST METHOD	PA	GF
Density Tap	g/cm ³	ASTM D4164	0.59	0.84
Particle Size Average ⁽¹⁾	μm	Laser Diffraction	58	48
Particle Size Range ⁽¹⁾ 90%	μm	Laser Diffraction	25-92	10-96
Specific Gravity 20°C		ASTM D792	0.97	1.40
Moisture Absorption 23°C	%	ASTM D570	0.41	0.30

Thermal Properties	UNITS	TEST METHOD	PA	GF
Melting Point: T _m	°C	DSC	184	185
DTUL, 0.45 MPa	°C	ASTM D648	177	175
DTUL, 1.82 MPa	°C	ASTM D648	96	110

Mechanical Properties	UNITS	TEST METHOD	PA	GF
Tensile Strength	MPa	ASTM D638	44	38.1
Tensile Modulus	MPa	ASTM D638	1600	5910
Tensile Elongation at Break	%	ASTM D638	9	2
Flexural Modulus	MPa	ASTM D790	1285	3300
Impact Strength				
Notched Izod	J/m	ASTM D256	214	96
Unnotched Izod	J/m	ASTM D256	428	101

Surface Finish	UNITS	PA	GF
Upper Facing			
As Processed, Ra	μm	8.5	6.2
After Finishing, Ra	μm	0.13	1.0

Chemical Resistance

Alkalines, hydrocarbons, fuels & solvents

Electrical Properties	UNITS	TEST METHOD	PA	GF
Volume Resistivity 22°C, 50% RH, 500V	ohm x cm	ASTM D257-93	3.1x10 ¹⁴	2.0Ex10 ¹⁴
Surface Resistivity 22°C, 50% RH, 500V	ohm x cm	ASTM D257-93	3.0x10 ¹⁴	2.3Ex10 ¹⁴
Dielectric Constant 22°C, 50% RV, 5V 1000Hz		D150-95	2.9	3.7
Dielectric Strength 22°C, 50% RV, in air, 5V V/sec	v/mm	D149-95a	1.6x10 ⁴	1.5Ex10 ⁴
Comparative Tracking Index	V	D5288-92 and/or IEC Standard 112	585, TI-Cu <1mmdepth	TBD

(1) Results are based upon volume distribution of particles.

Data was generated from the testing of parts produced with the DuraForm materials under typical processing conditions. (New materials processed at 4 watts laser power, 165mm/sec scan speed, 0.1 mm scan spacing, 0.1 mm layer thickness on a Sinterstation® 2500 system. Expected shelf life of this material is at least twelve months, when stored in dry conditions at ambient temperatures. Warranty/Disclaimer: The performance characteristics of these products may vary according to product application, operating conditions, material combined with, or with end use. 3D Systems makes no warranties of any type, express or implied, including, but not limited to, the warranties of merchantability or fitness for a particular use.



3D Systems

26081 Avenue Hall
Valencia, CA 91355 USA
telephone 661.295.5600, ext. 281
fax 661.294.8406
toll free 888.337.9786
email moreinfo@3dsystems.com

www.3dsystems.com

Nasdaq: TDSC

FRANCE

telephone +33 1 69 35 17 17

GERMANY

telephone +49 6151 357 303

HONG KONG

telephone +852 2923 5077

ITALY

telephone +39 039 68 904 00

JAPAN

telephone +03 5288 5951

SPAIN

telephone +34 93 751 49 49

UK

telephone +44 1442 282600

© Copyright 2001 by 3D Systems Inc. All rights reserved. Specifications subject to change without notice. The 3D logo, Sinterstation and SLS are registered trademarks and 3D Systems, si2, and DuraForm are trademarks of 3D Systems. All other product names or services mentioned are trademarks or registered trademarks of their respective companies.

P/N 70455

Apêndice B

Manual da Poliamida-12 PA 2200

Material Data Sheet

Fine Polyamide PA 2200 for EOSINT P

Application:

PA 2200 is suitable for use in all EOSINT P systems with fine polyamide option.

The recommended layer thickness is 0.15 mm. Unexposed powder can be reused. Depending on building time it has to be mixed with fresh powder by a ratio of 2:1 to 1:1 (old : new) in order to guarantee constant process parameters and persisting part quality.

Typical applications of the material are fully functional prototypes with high end finish right from the process. They easily withstand high mechanical and thermal load.

Material Properties:

Average grain size	Laser diffraction	60	µm
Bulk density	DIN 53466	0,435 - 0,445	g/cm ³
Density of laser-sintered part	EOS-Method	0,9 - 0,95	g/cm ³

Mechanical Properties:*

Tensile Modulus	DIN EN ISO 527	1700 ± 150	N/mm ²
Tensile strength	DIN EN ISO 527	45 ± 3	N/mm ²
Elongation at break	DIN EN ISO 527	20 ± 5	%
Flexural Modulus	DIN EN ISO 178	1240 ± 130	N/mm ²
Charpy - Impact strength	DIN EN ISO 179	53 ± 3,8	kJ/m ²
Charpy - Notched impact	DIN EN ISO 179	4,8 ± 0,3	kJ/m ²
Izod – Impact Strength	DIN EN ISO 180	32,8 ± 3,4	kJ/m ²
Izod – Notched Impact Strength	DIN EN ISO 180	4,4 ± 0,4	kJ/m ²
Ball indentation hardness	DIN EN ISO 2039	77,6 ± 2	
Shore D - hardness	DIN 53505	75 ± 2	

Material Data Sheet

Thermal Properties:

Melting point	DIN 53736	172 - 180	°C
Vicat softening temperature B/50	DIN EN ISO 306	163	°C
Vicat softening temperature A/50	DIN EN ISO 306	181	°C

* The mechanical properties depend on the x-, y-, z-position and on the exposure parameters used.

The data are based on our latest knowledge and are subject to changes without notice. They do not guarantee properties for a particular part and in a particular application.

Apêndice C

Tabelas de Dados Colhidos durante a Pirólise de Poliamida-12

Tabela C.1 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 450 °C.

MATERIAL: DF12 ENSAIO: T1V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,4	10	0,225	3,8	2,4	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4869	0,8118	1,90	36,2028	7,850	0
Final	2,4946	0,8120	1,90	42,3030	8,107	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T1V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,4	12	0,225	3,8	2,4	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4861	0,8118	2,30	36,1514	8,136	0
Final	2,4883	0,8119	2,30	39,2240	8,237	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T1V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,6	10	0,225	5,8	3,7	20
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4865	0,8118	1,90	36,1378	6,366	0
Final	2,4977	0,8120	1,90	36,4960	6,494	75
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T1V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,6	12	0,225	5,8	3,7	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4829	0,8118	2,30	36,5423	6,731	0
Final	2,4962	0,8121	2,30	36,7925	6,927	112,5

Tabela C.2 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 550 °C.

MATERIAL: DF12 ENSAIO: T2V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,4	10	0,225	3,5	2,2	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4936	0,8118	1,90	36,8834	8,258	0
Final	2,5001	0,8118	1,90	38,3730	8,353	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T2V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,4	12	0,225	3,5	2,2	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5059	0,8118	2,30	36,0397	8,375	0
Final	2,5064	0,8118	2,30	37,1038	8,482	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T2V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,6	10	0,225	5,2	3,3	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4852	0,8118	1,90	36,1414	6,494	0
Final	2,5007	0,8119	1,90	36,5261	6,726	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T2V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,6	12	0,225	5,2	3,3	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4908	0,8118	2,30	36,2163	7,213	0
Final	2,4961	0,8119	2,30	36,5210	7,411	112,5

Tabela C.3 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida DF12 e temperatura de 650 °C.

MATERIAL: DF12 ENSAIO: T3V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,4	10	0,225	3,1	1,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5080	0,8192	1,90	36,6034	8,511	0
Final	2,5095	0,8192	1,90	37,1038	8,625	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T3V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,4	12	0,225	3,1	1,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5053	0,8146	2,30	36,0265	8,656	0
Final	2,5057	0,8146	2,30	36,6087	8,745	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T3V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,6	10	0,225	4,6	2,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4829	0,8110	1,90	36,3524	8,656	0
Final	2,4872	0,8115	1,90	36,4872	8,745	112,5
MATERIAL: DF12 ENSAIO: T3V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,6	12	0,225	4,6	2,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4856	0,8118	2,30	36,3807	7,575	0
Final	2,4860	0,8118	2,30	36,824	7,722	112,5

Tabela C.4 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 450 °C.

MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T1V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,4	10	0,225	3,8	2,4	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5096	0,8146	1,90	36,4220	8,755	0
Final	2,5136	0,8146	1,90	40,0160	8,859	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T1V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,4	12	0,225	3,8	2,4	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5029	0,8146	2,30	36,5900	8,876	0
Final	2,5029	0,8146	2,30	36,8297	8,963	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T1V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,6	10	0,225	5,8	3,7	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5077	0,8204	1,90	36,0278	9,436	0
Final	2,5174	0,8204	1,90	43,7100	9,589	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T1V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
450	0,6	12	0,225	5,8	3,7	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5080	0,8175	2,30	36,7225	9,616	0
Final	2,5188	0,8175	2,30	37,2560	9,780	112,5

Tabela C.5 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 550 °C.

MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T2V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,4	10	0,225	3,5	2,2	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5035	0,8167	1,90	36,0886	9,104	0
Final	2,5072	0,8184	1,90	37,3980	9,218	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T2V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,4	12	0,225	3,5	2,2	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5031	0,8465	2,30	35,5031	8,980	0
Final	2,5053	0,8467	2,30	36,6220	9,074	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T2V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,6	10	0,225	5,2	3,3	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5037	0,8240	1,90	36,2710	9,796	0
Final	2,5739	0,8249	1,90	38,2297	9,886	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T2V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
550	0,6	12	0,225	5,2	3,3	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4983	0,8249	2,30	36,3342	9,904	0
Final	2,5017	0,8249	2,30	39,2070	9,989	112,5

Tabela C.6 – Condições de operação e resultados colhidos para poliamida PA2200 e temperatura de 650 °C.

MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T3V1H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,4	10	0,225	3,1	1,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4980	0,8180	1,90	36,0530	9,242	0
Final	2,4980	0,8184	1,90	37,4847	9,332	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T3V1H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,4	12	0,225	3,1	1,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5002	0,8184	2,30	36,1110	9,359	0
Final	2,5031	0,8184	2,30	36,5056	9,437	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T3V2H1						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,6	10	0,225	4,6	2,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,4978	0,8270	1,90	36,2692	10,006	0
Final	2,4995	0,8272	1,90	38,1472	10,098	112,5
MATERIAL: PA2200 ENSAIO: T3V2H2						
T (°C)	V (m/s)	H (cm)	Alimentação (kg/h)	Q_{AR} (Nm³/h)	Q_{GLP} (NI/min)	Tempo (min)
650	0,6	12	0,225	4,6	2,9	30
	Borbulhadores (kg)	Coletor de particulado (kg)	Areia (kg)	Filtro sonda (g)	Fluxômetro (m³)	Massa alimentada (g)
Inicial	2,5209	0,8230	2,30	36,2893	10,123	0
Final	2,5298	0,8237	2,30	37,6858	10,224	112,5

Apêndice D

Gráficos de Cromatografia Gasosa Obtidos

No presente apêndice não estão apresentados os gráficos que foram descartados durante a pesquisa em virtude de problemas no cromatógrafo, problemas com o sistema de aquisição ou gráficos irregulares.

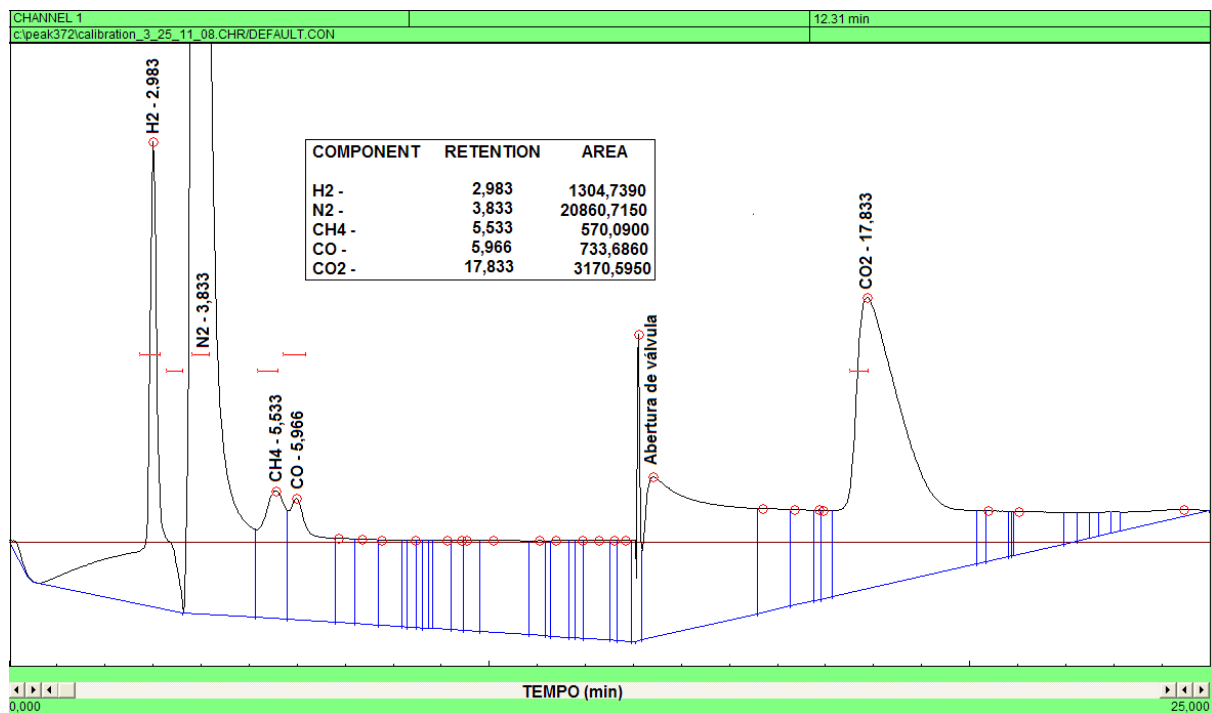


Figura D.1 – Cromatograma de calibração

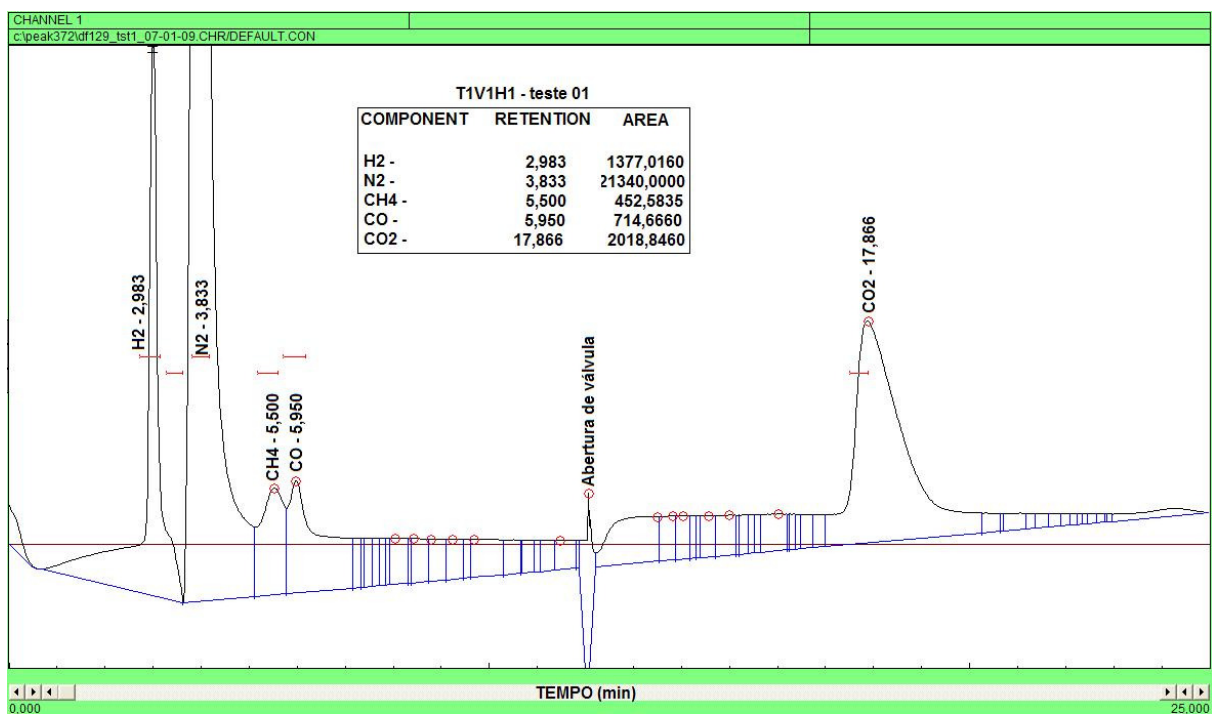


Figura D.2 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 1.

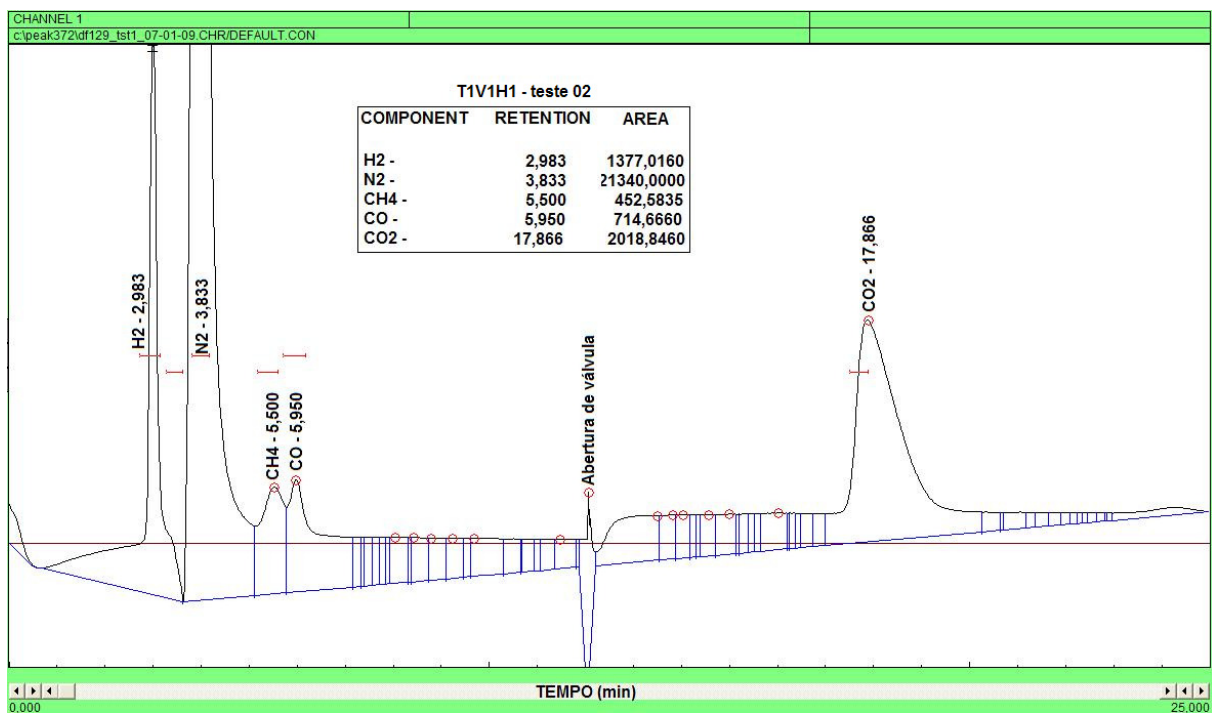


Figura D.3 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 2.

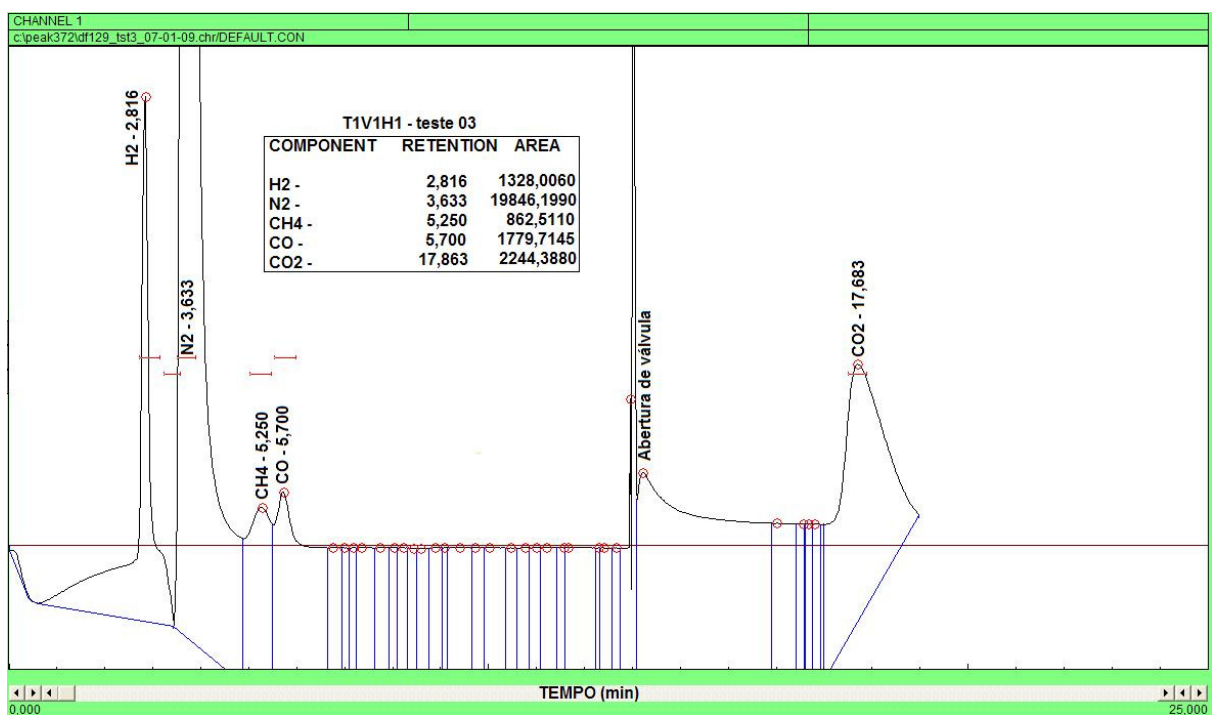


Figura D.4 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H1, teste 3.

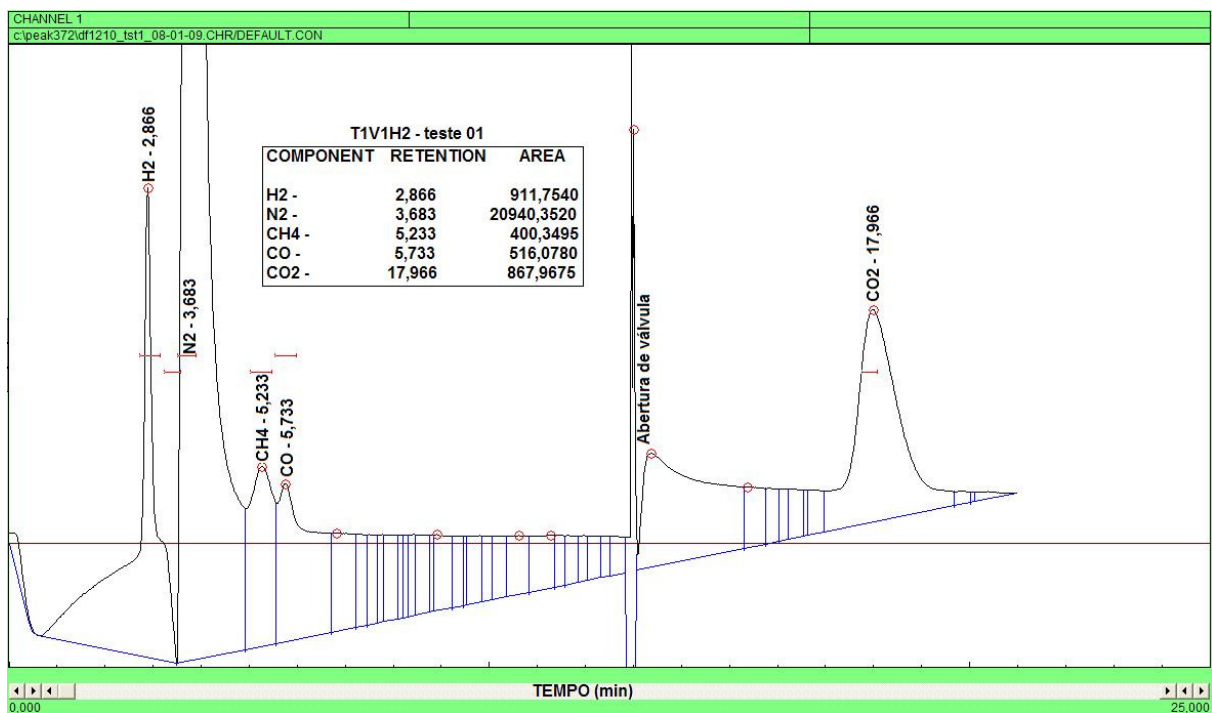


Figura D.5 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 1.

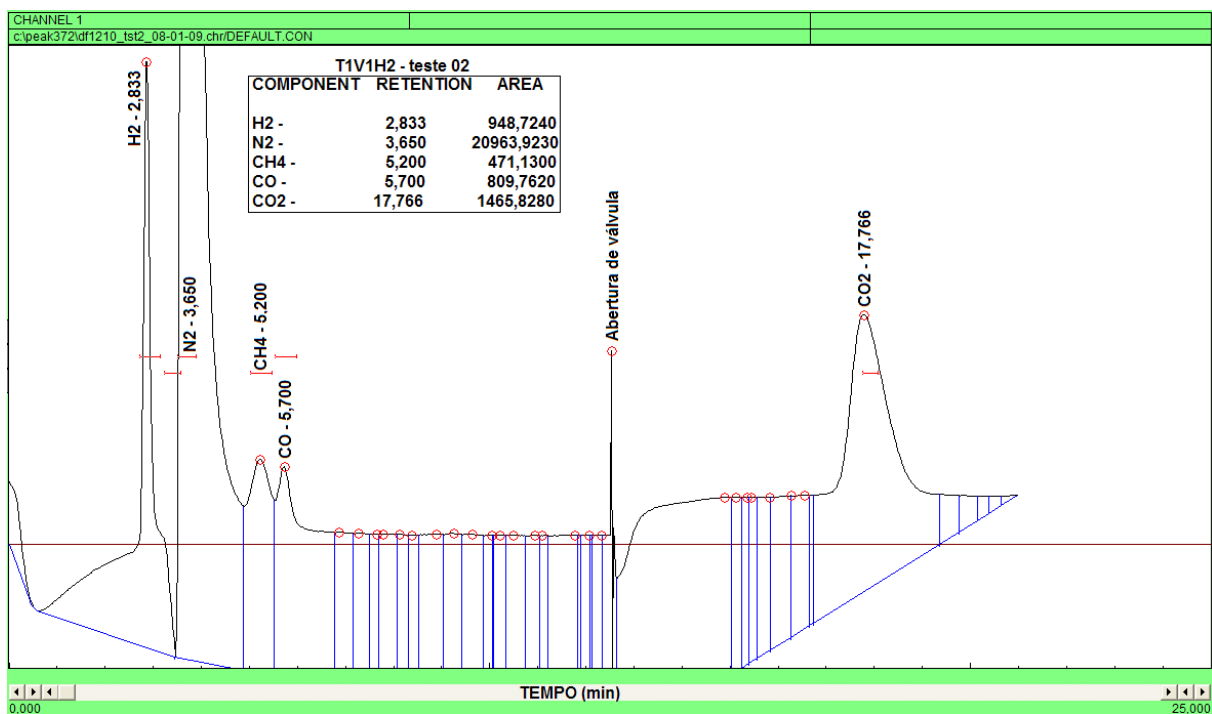


Figura D.6 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 2.

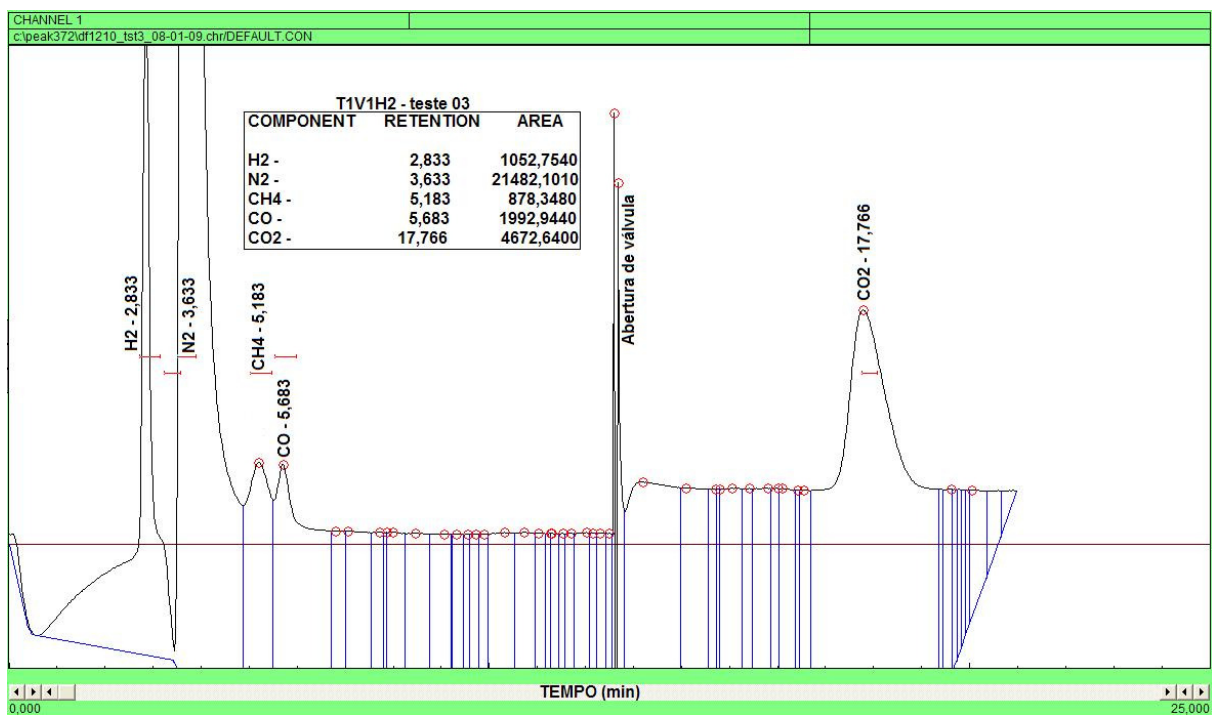


Figura D.7 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V1H2, teste 3.

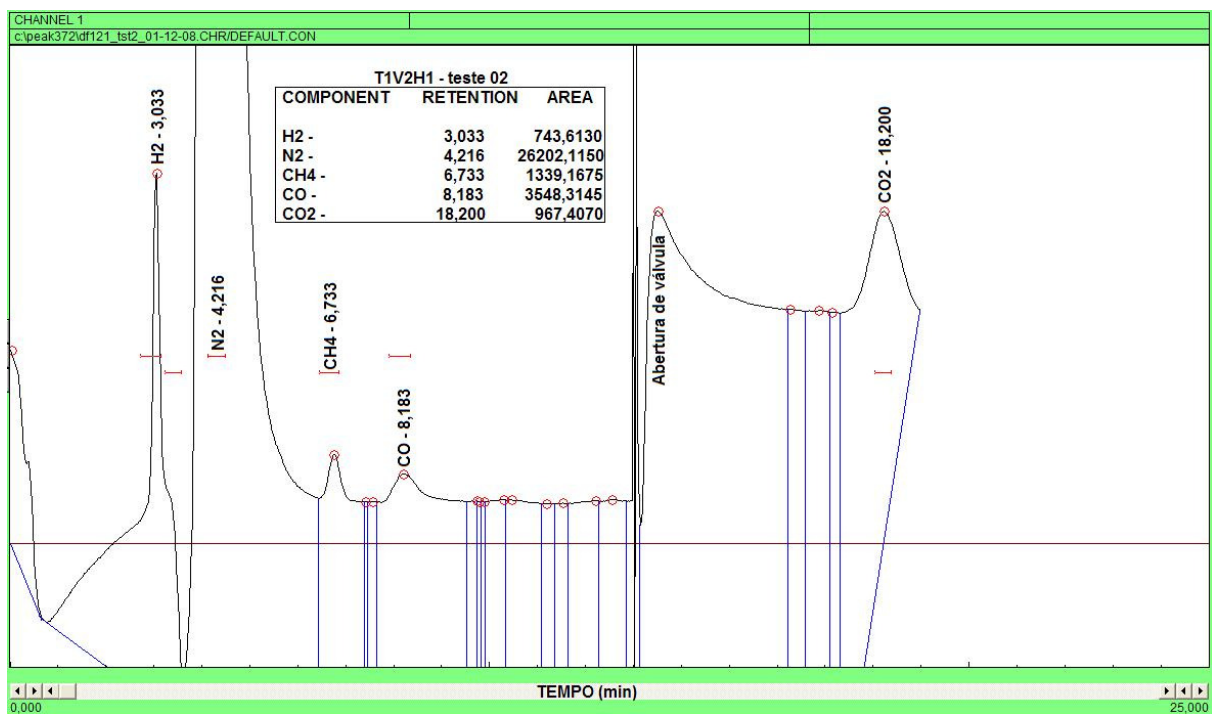


Figura D.8 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H1, teste 2.

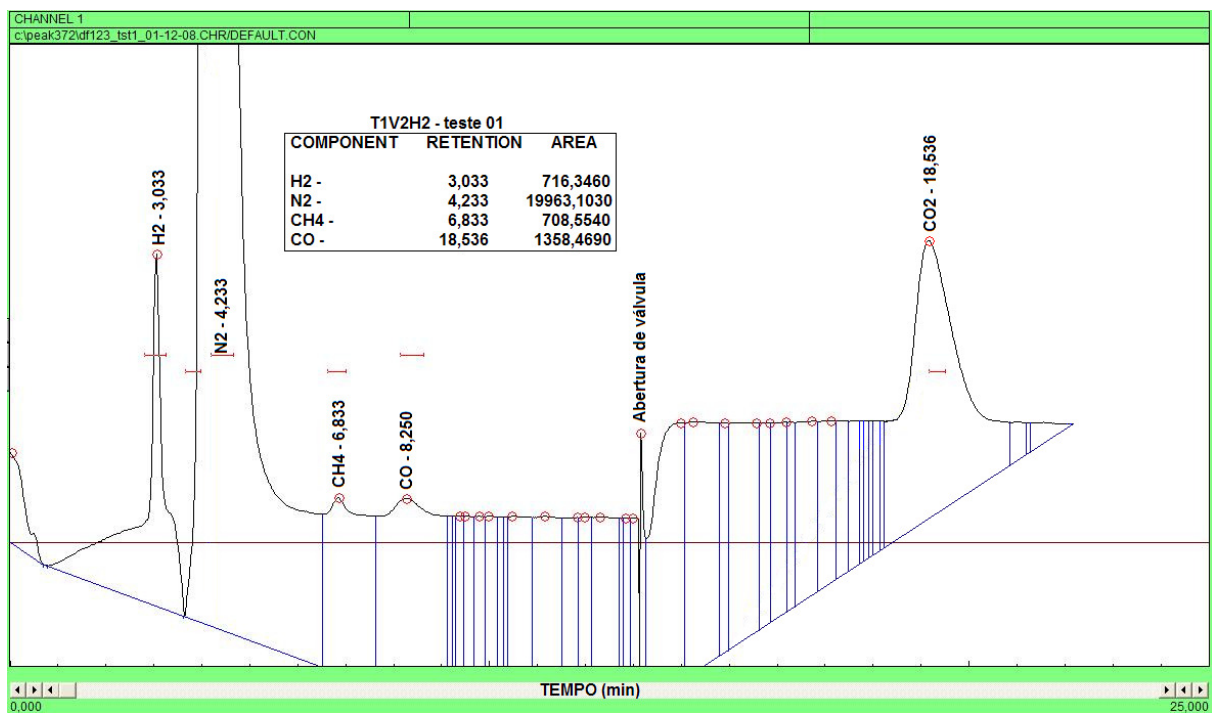


Figura D.9 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H2, teste 1.

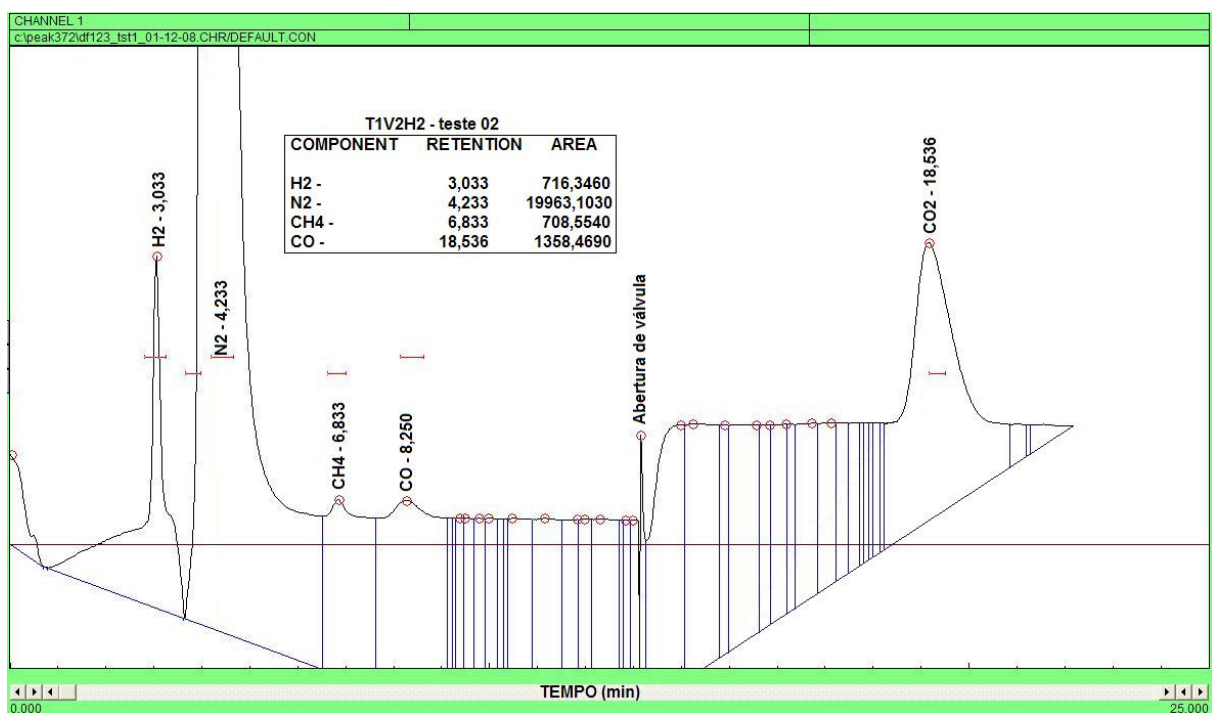


Figura D.10 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T1V2H2, teste 2.

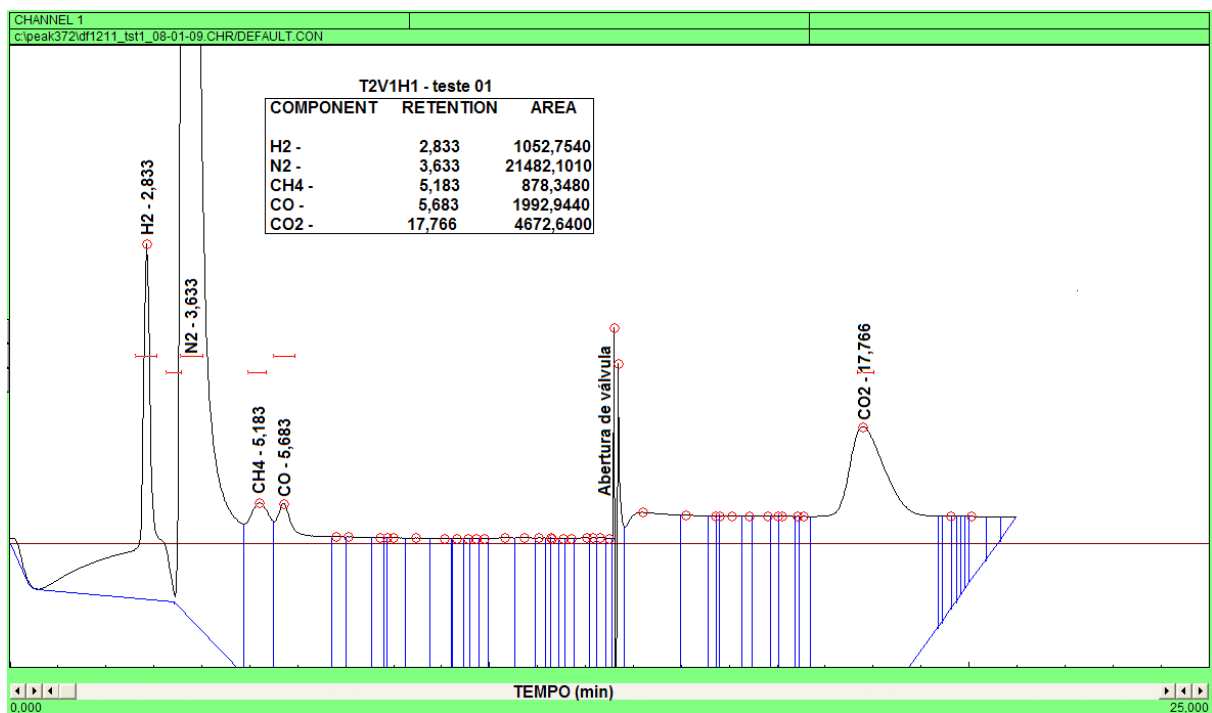


Figura D.11 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 1.

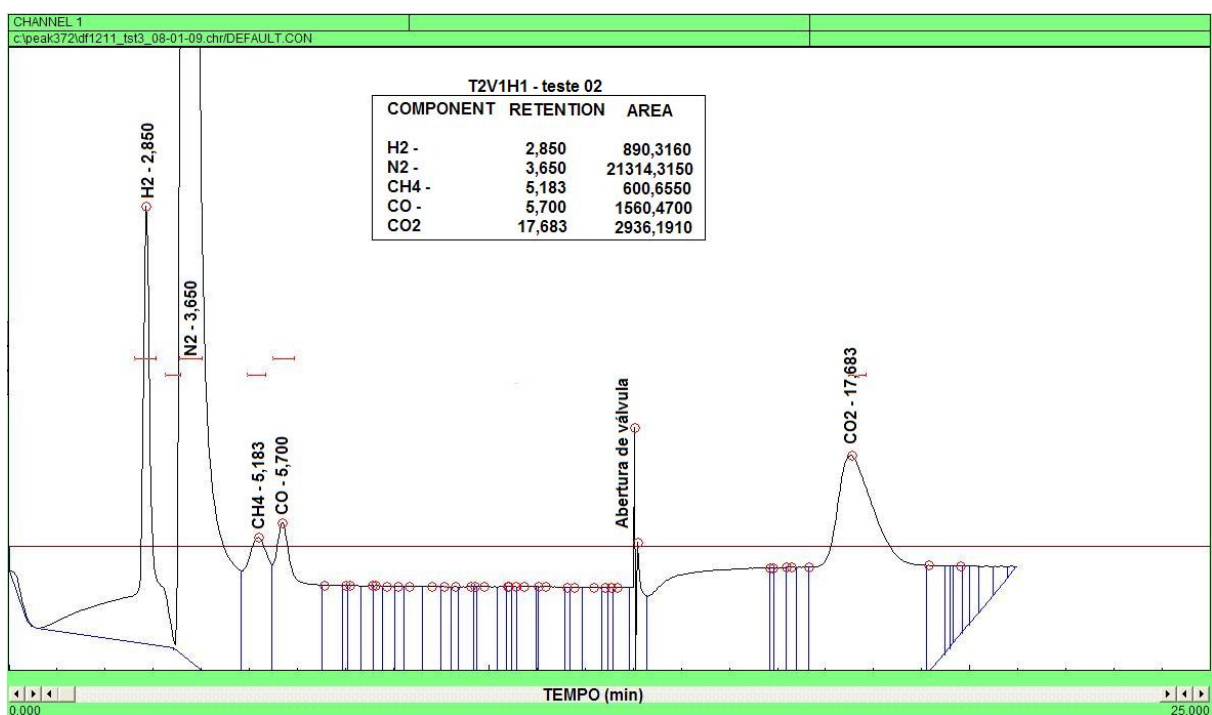


Figura D.12 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 2.

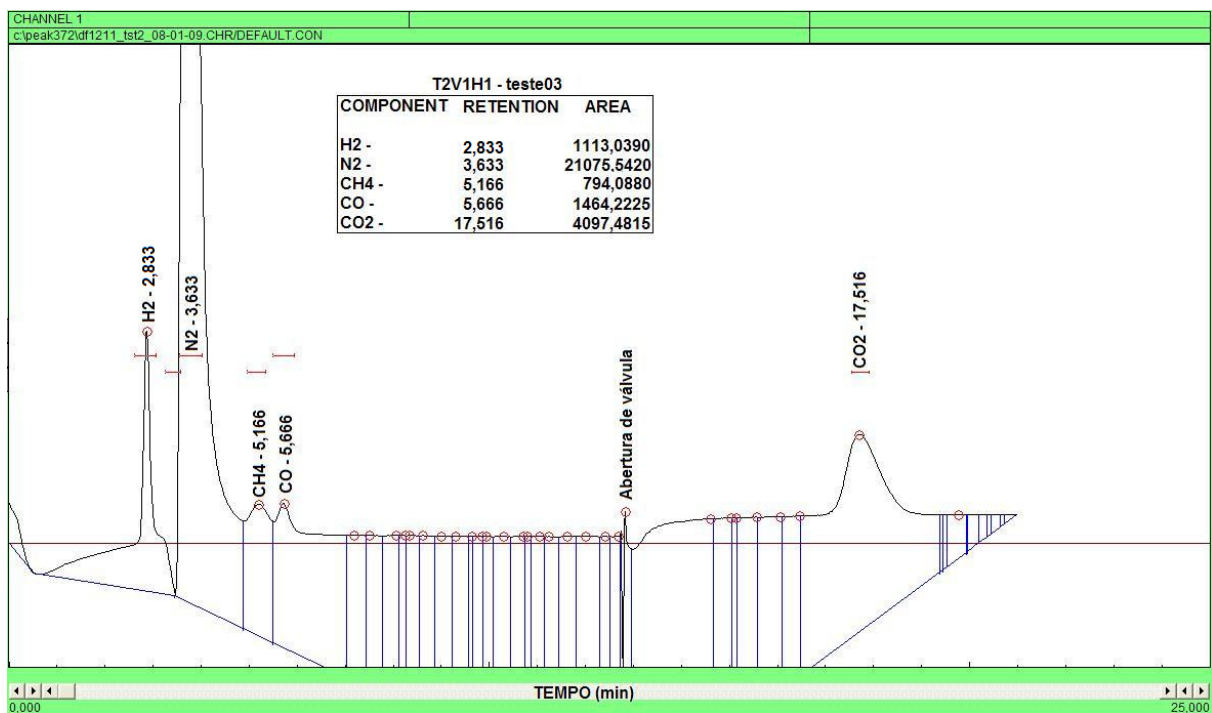


Figura D.13 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H1, teste 3.

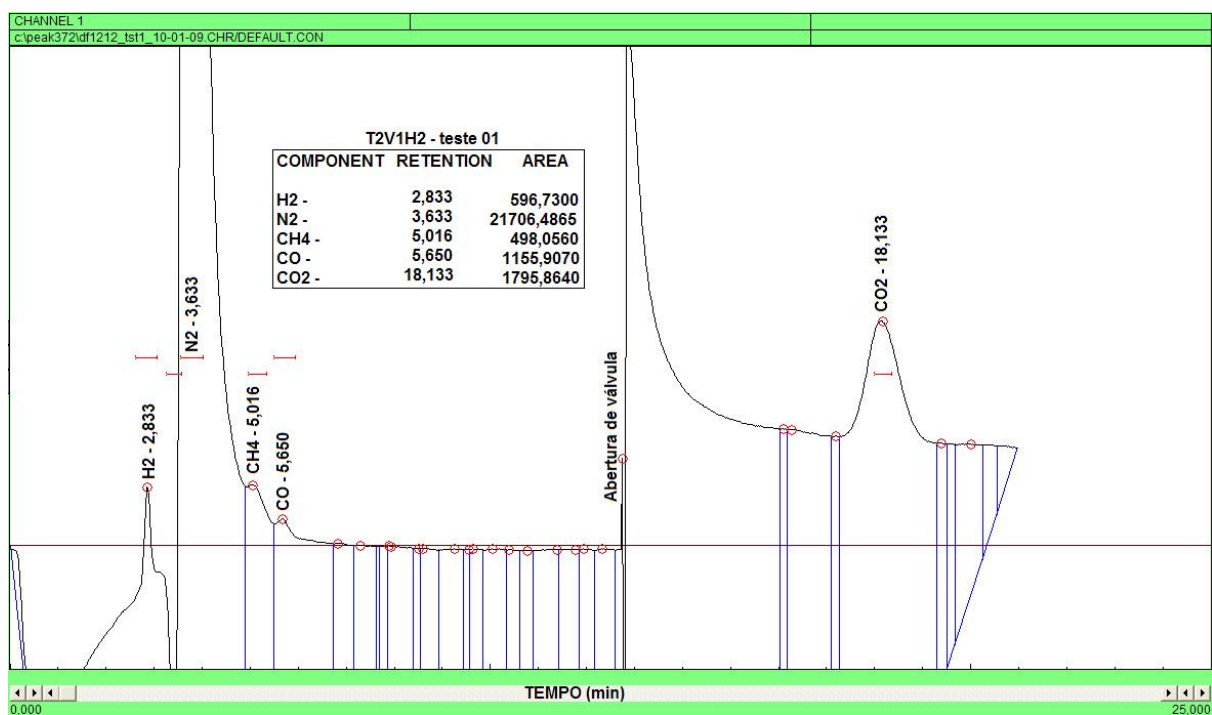


Figura D.14 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 1.

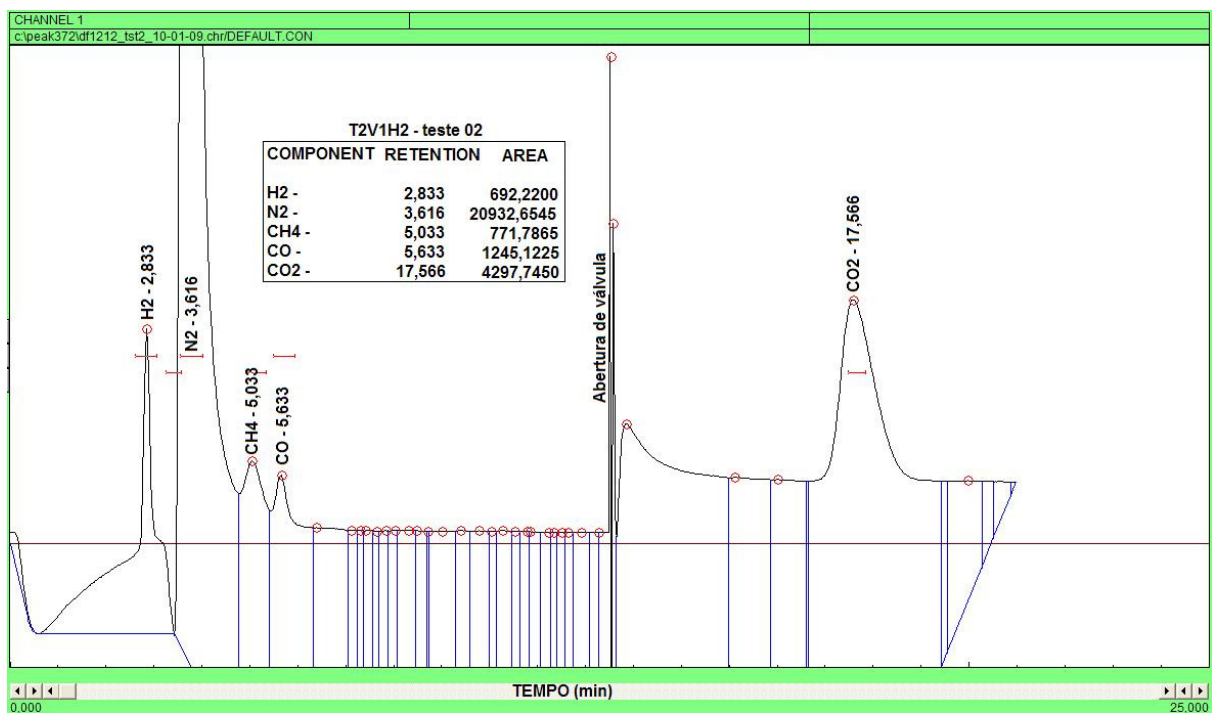


Figura D.15 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 2.

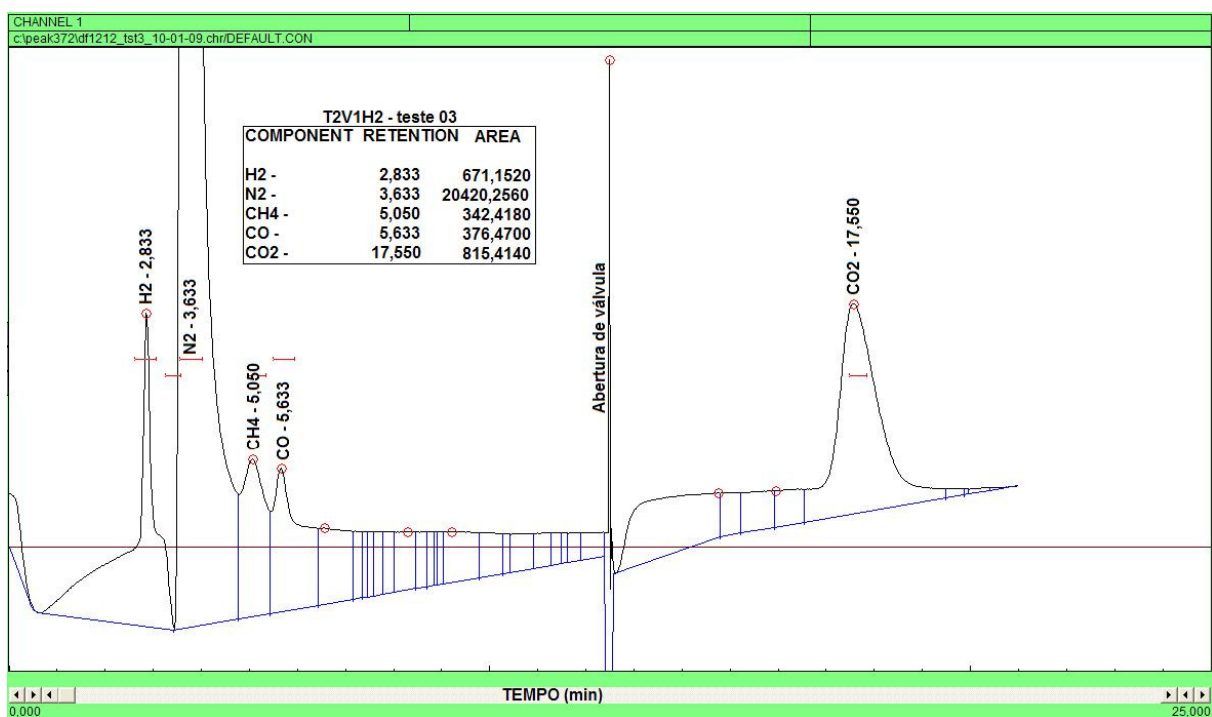


Figura D.16 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V1H2, teste 3.

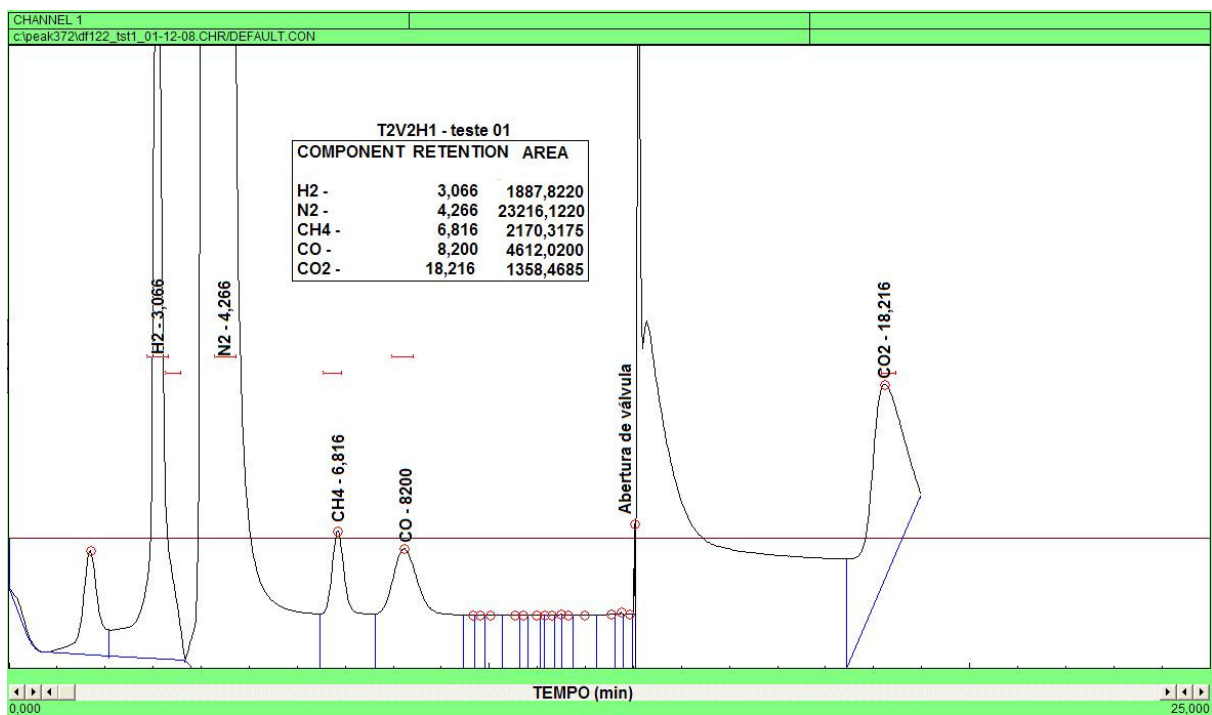


Figura D.17 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H1, teste 1.

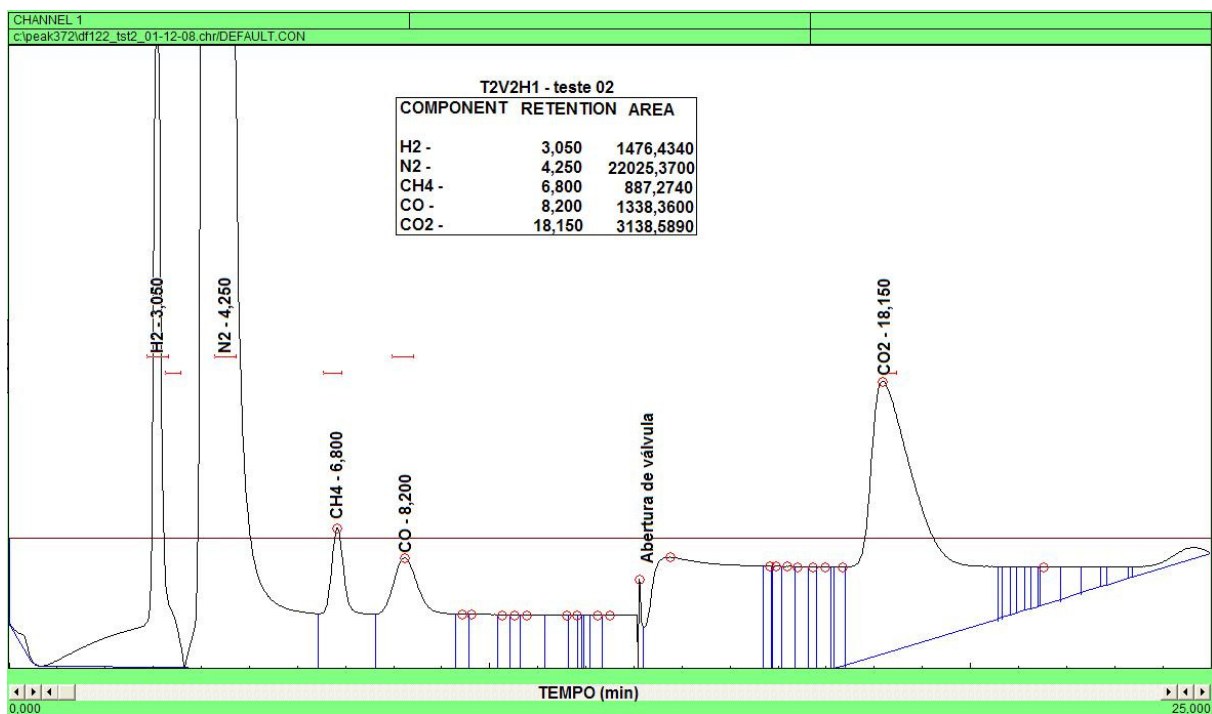


Figura D.18 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H1, teste 2.

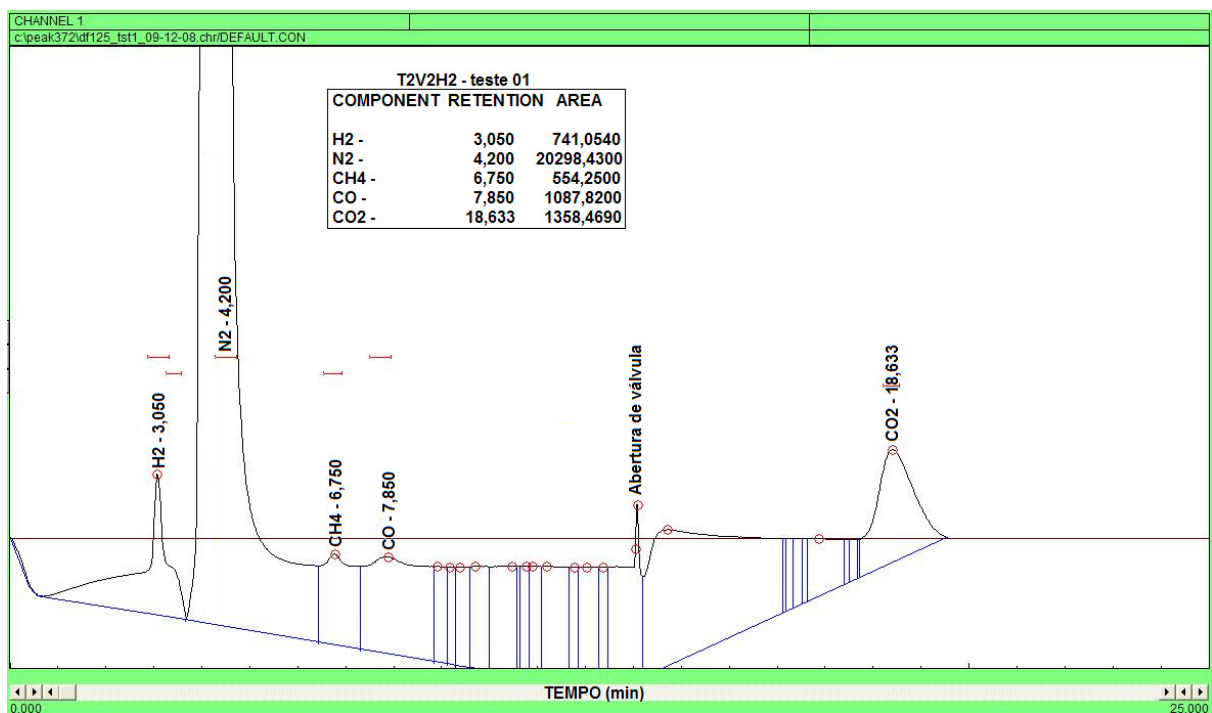


Figura D.19 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H2, teste 1.

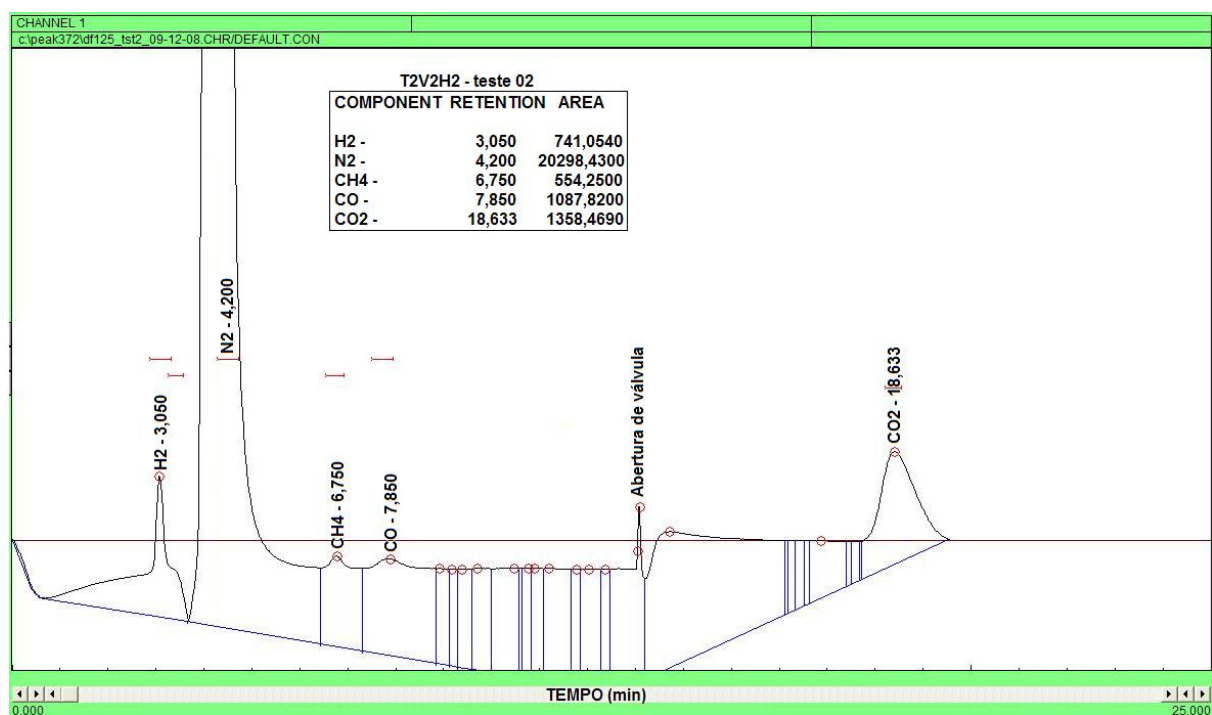


Figura D.20 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T2V2H2, teste 2.

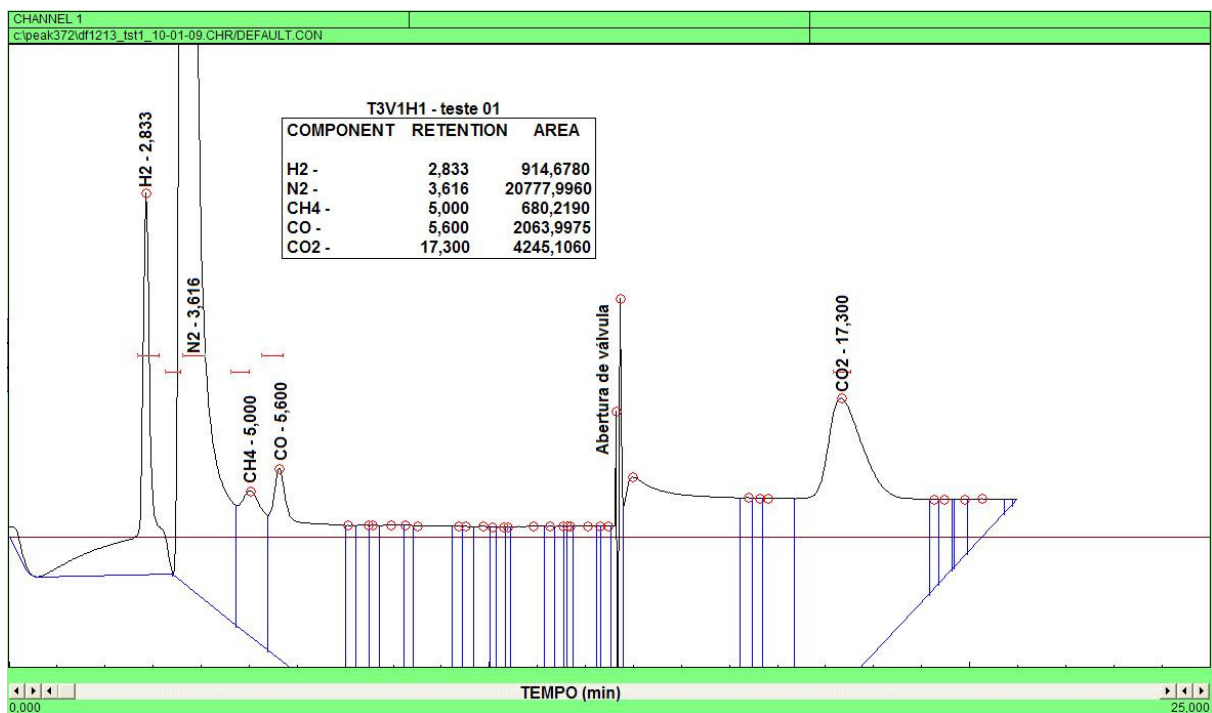


Figura D.21 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 1.

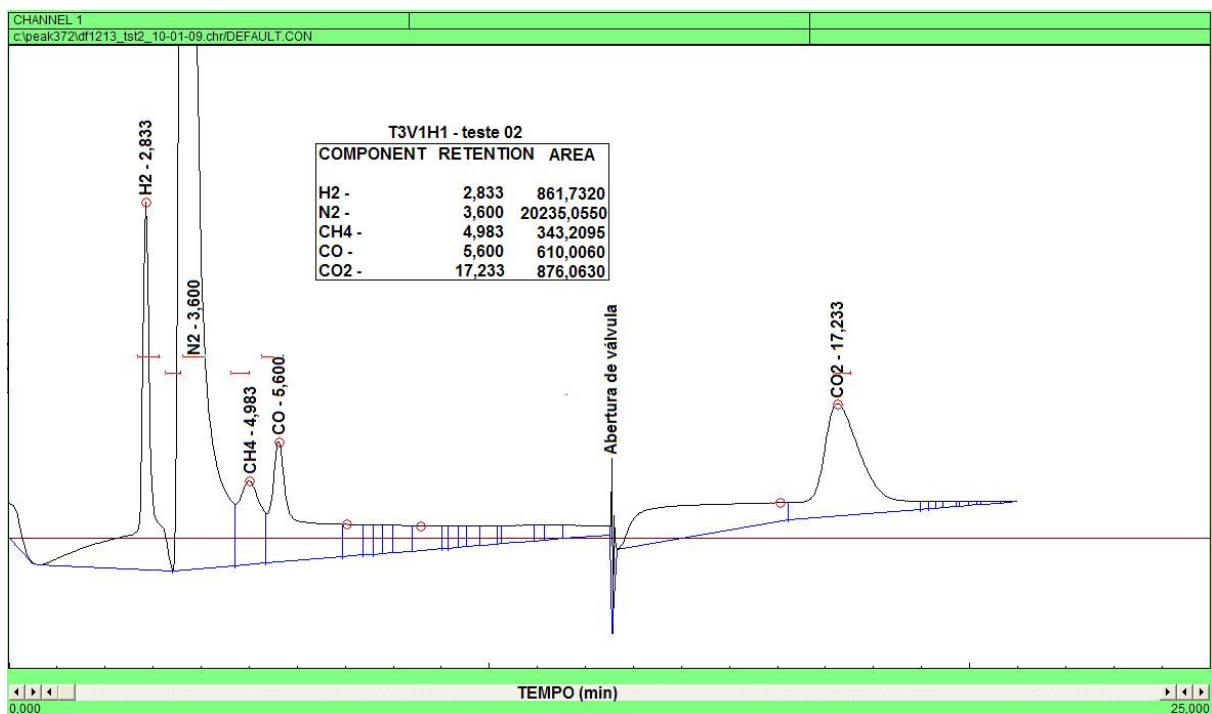


Figura D.22 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 2.

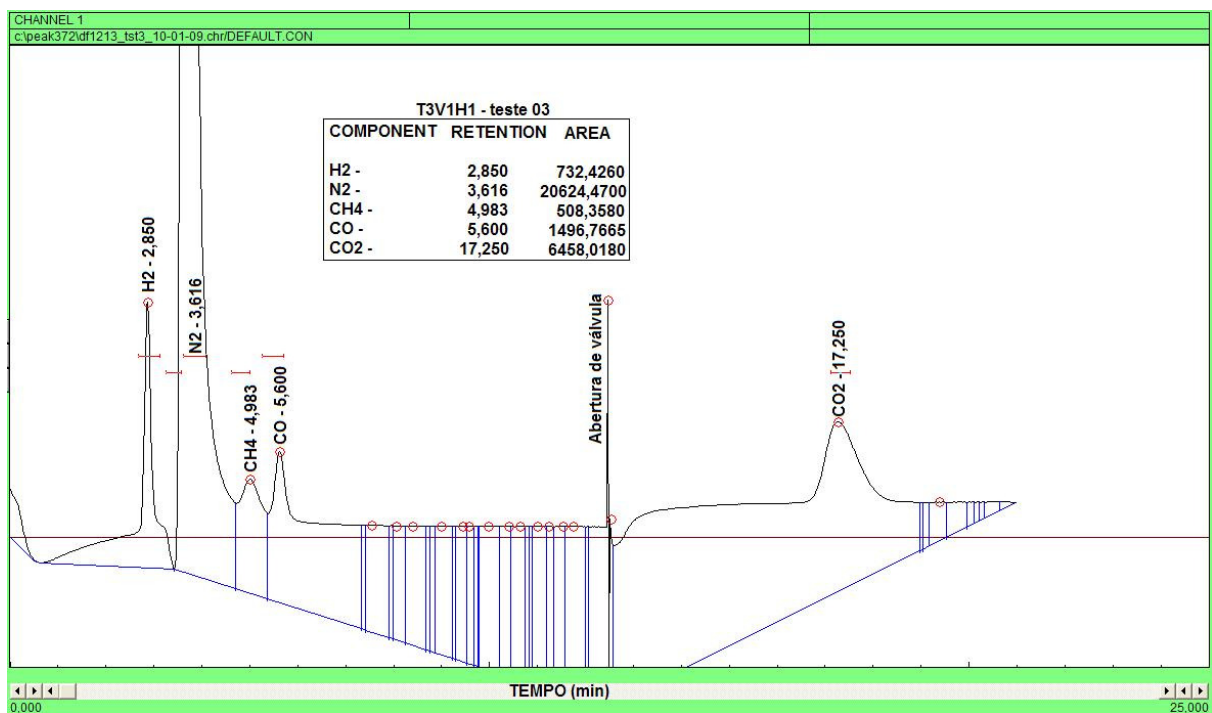


Figura D.23 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H1, teste 3.

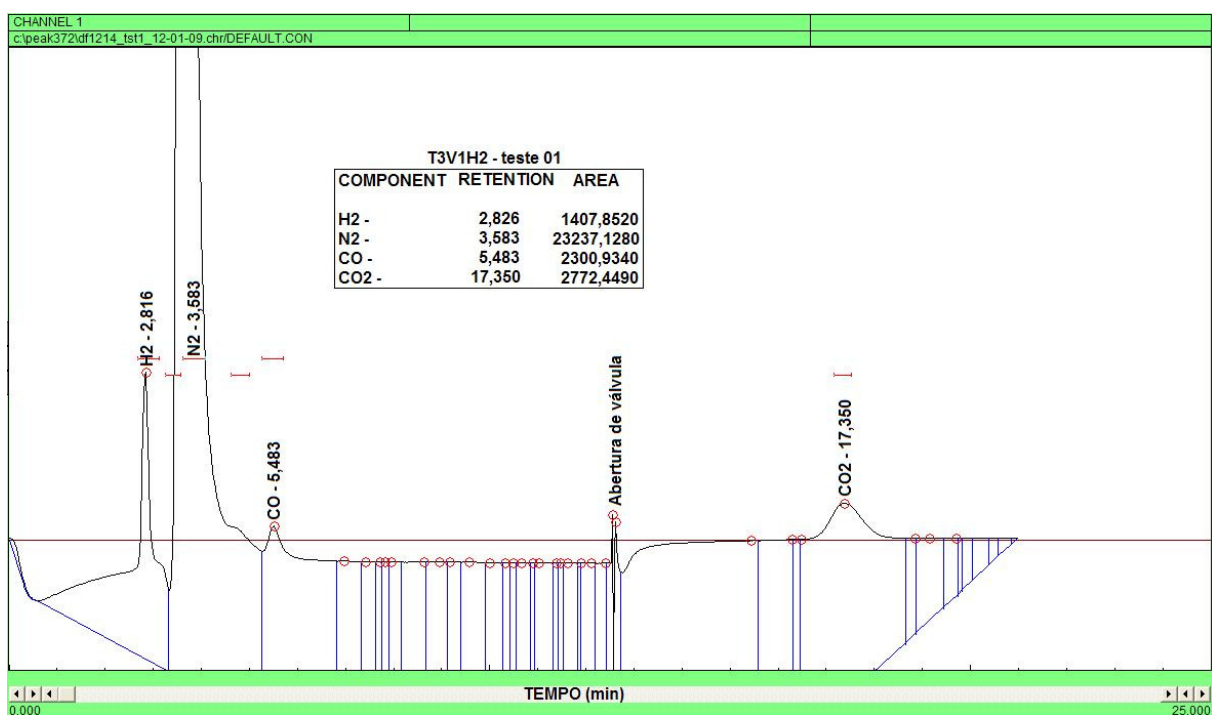


Figura D.24 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H2, teste 1.

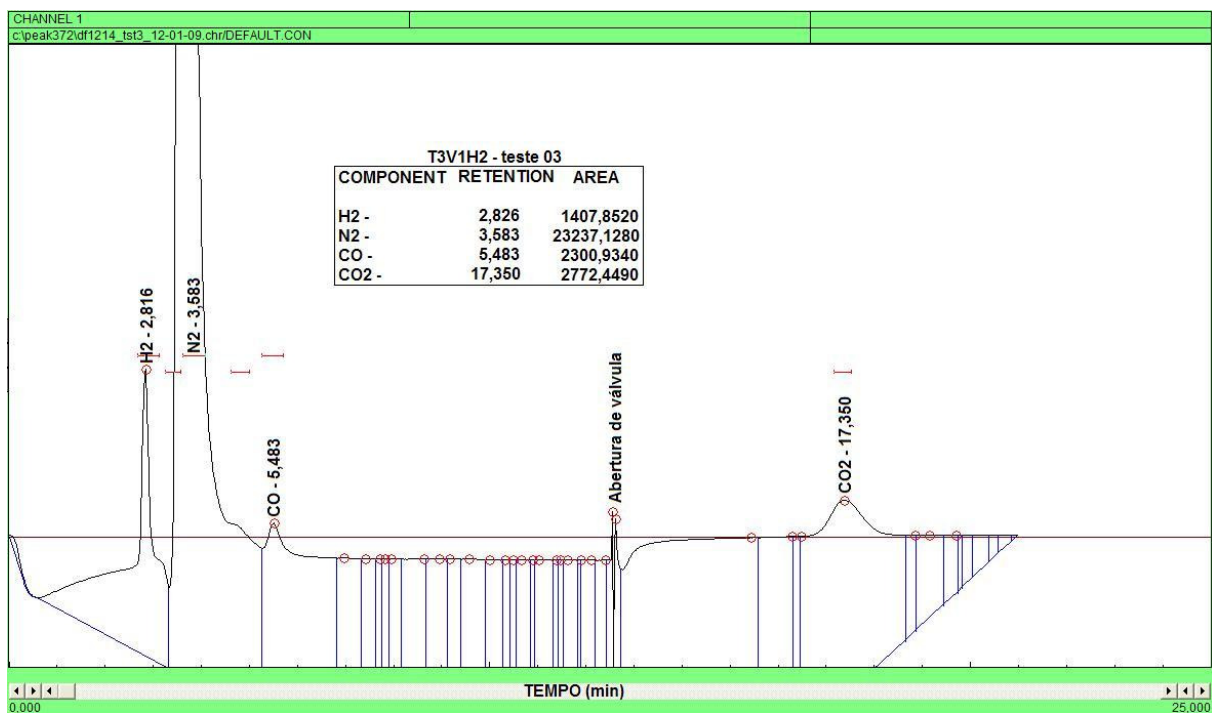


Figura D.25 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V1H2, teste 3.

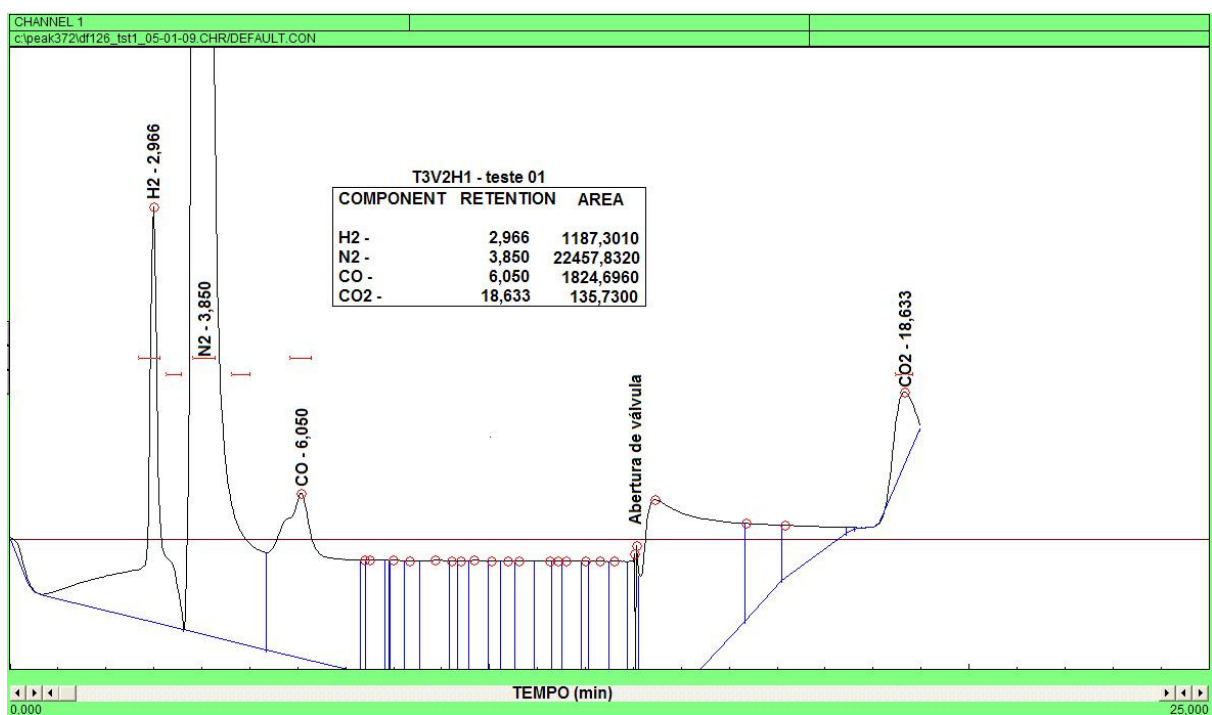


Figura D.26 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 1.

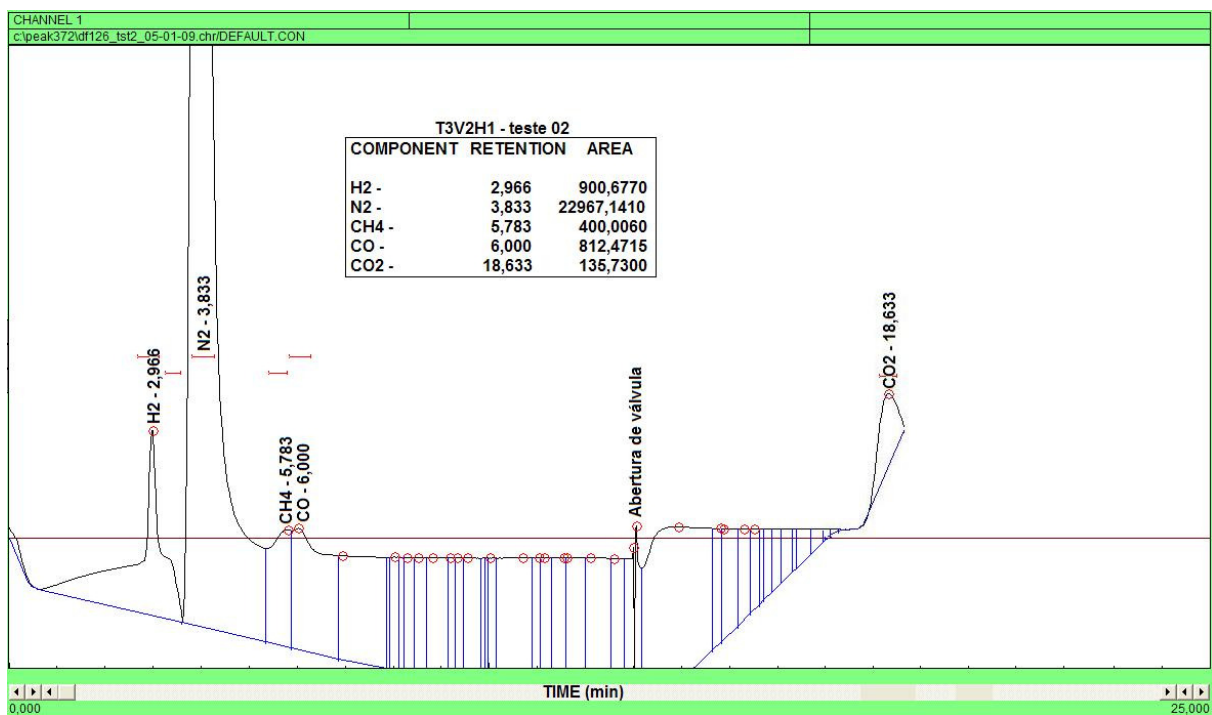


Figura D.27 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 2.

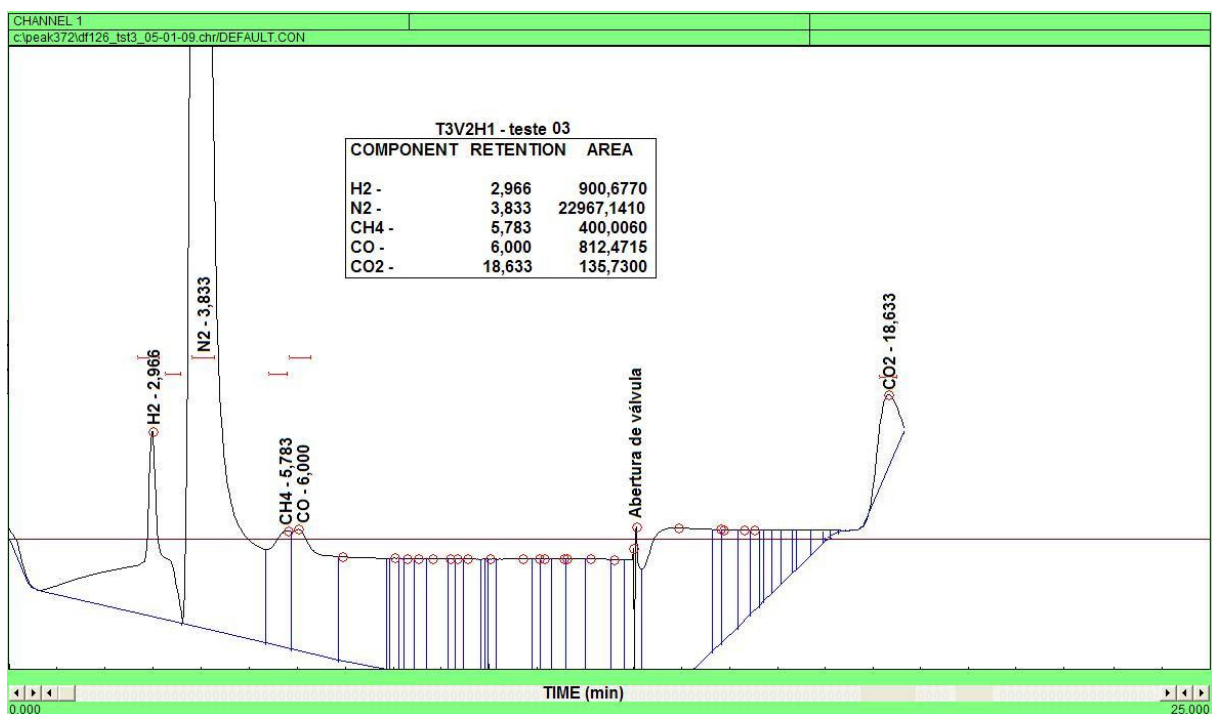


Figura D.28 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H1, teste 3.

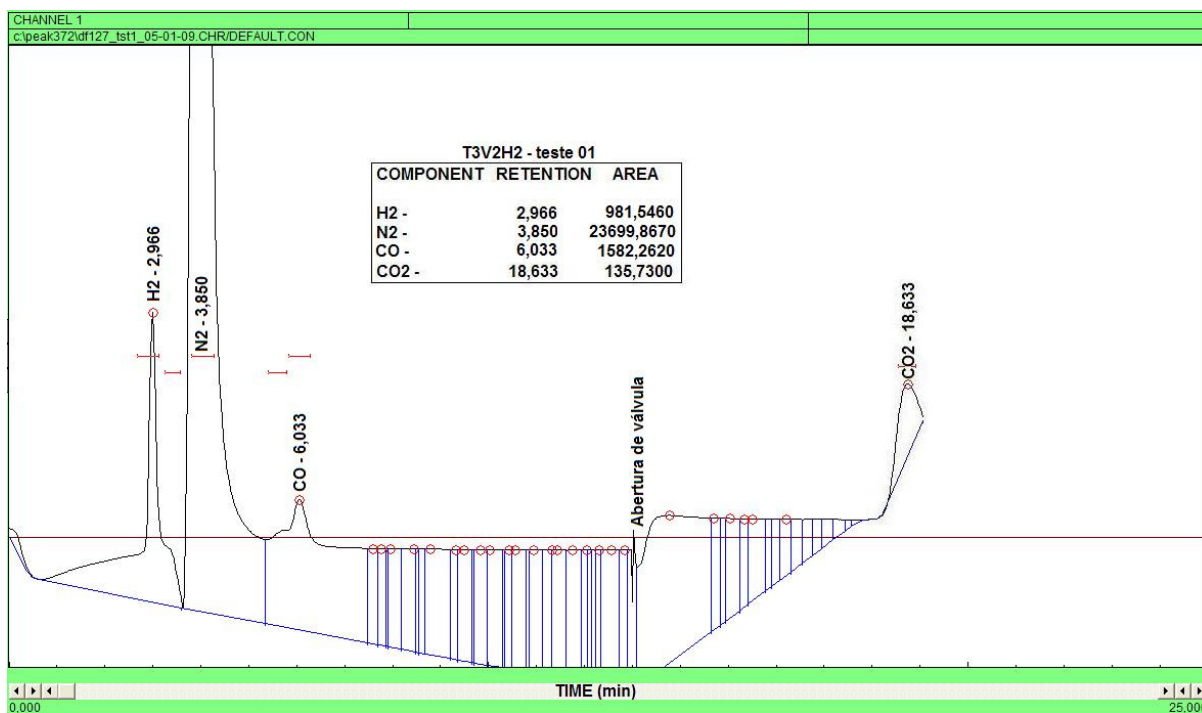


Figura D.29 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 1.

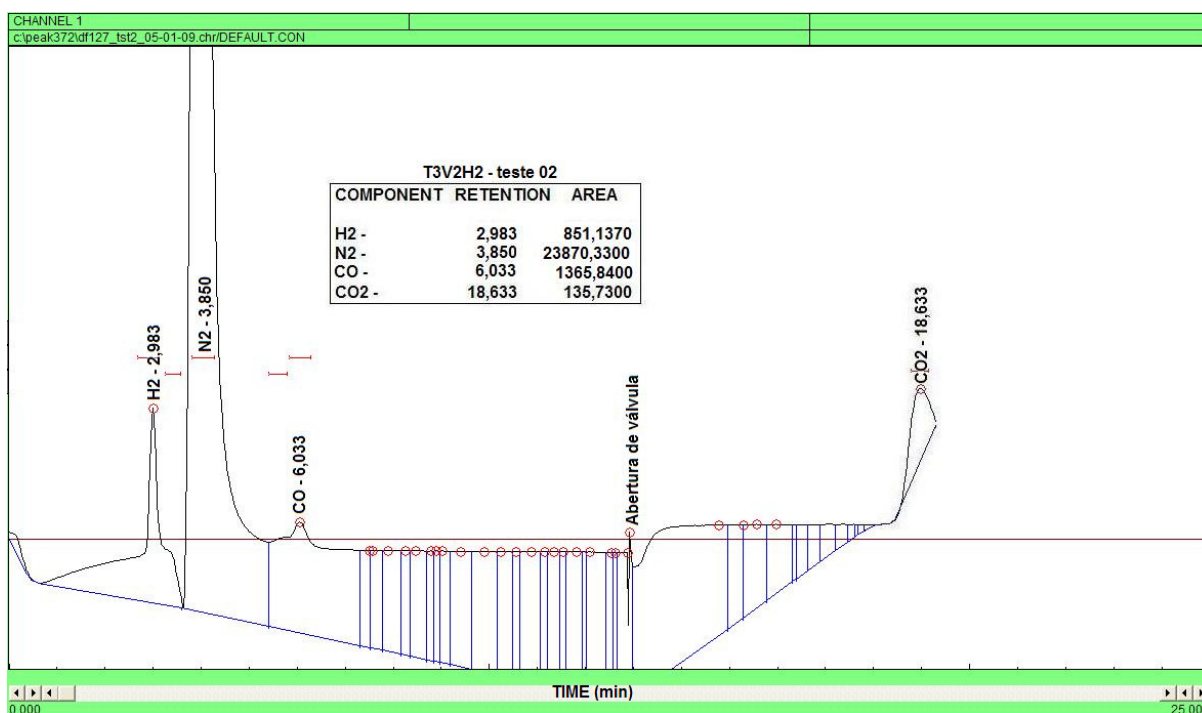


Figura D.30 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 2.

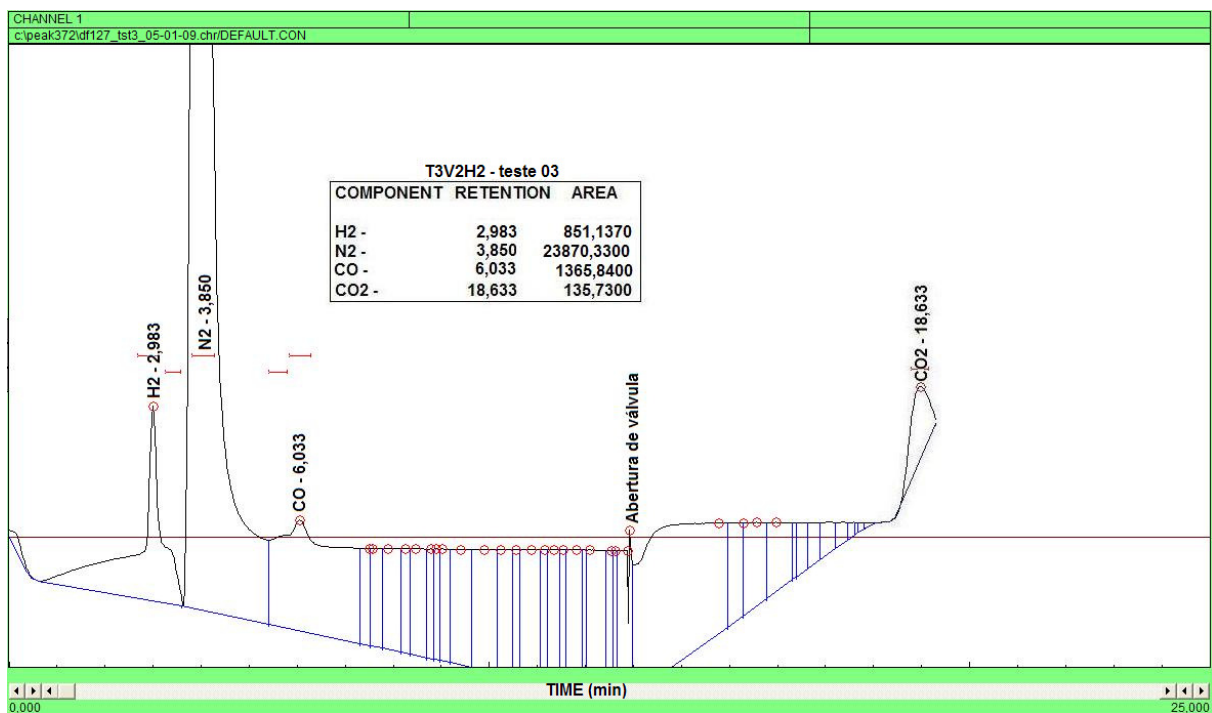


Figura D.31 – Cromatograma da pirólise de poliamida DF12, T3V2H2, teste 3.

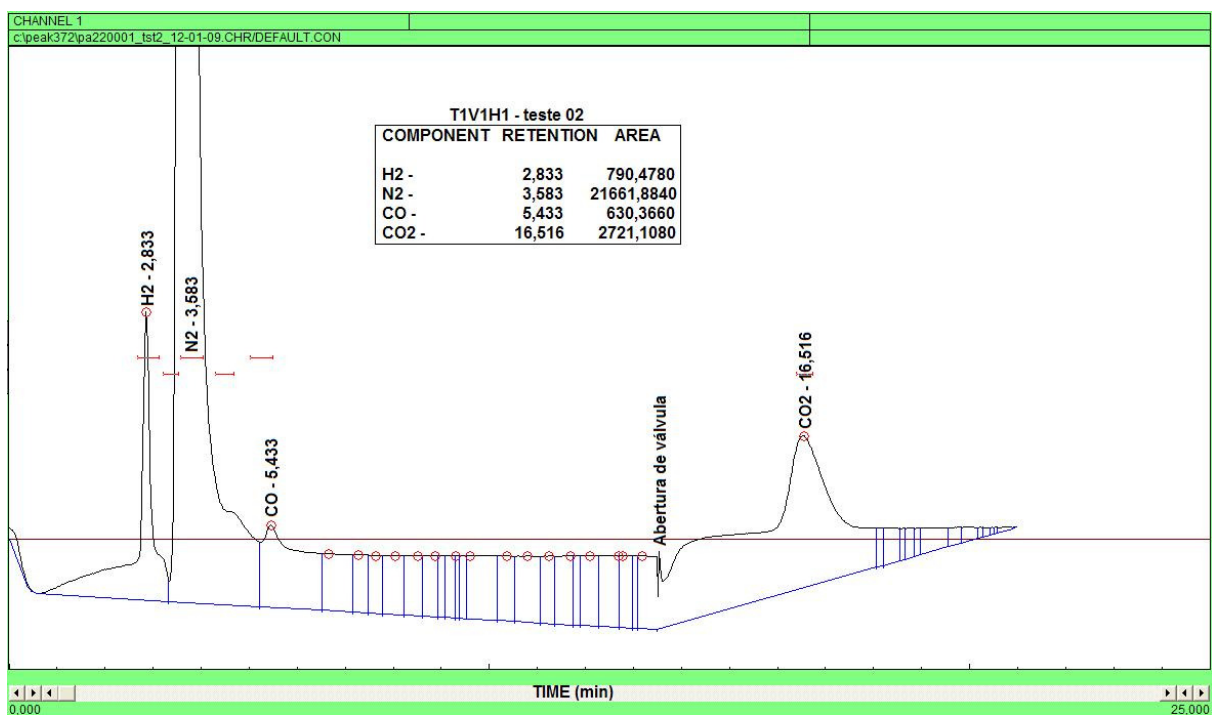


Figura D.32 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 2.

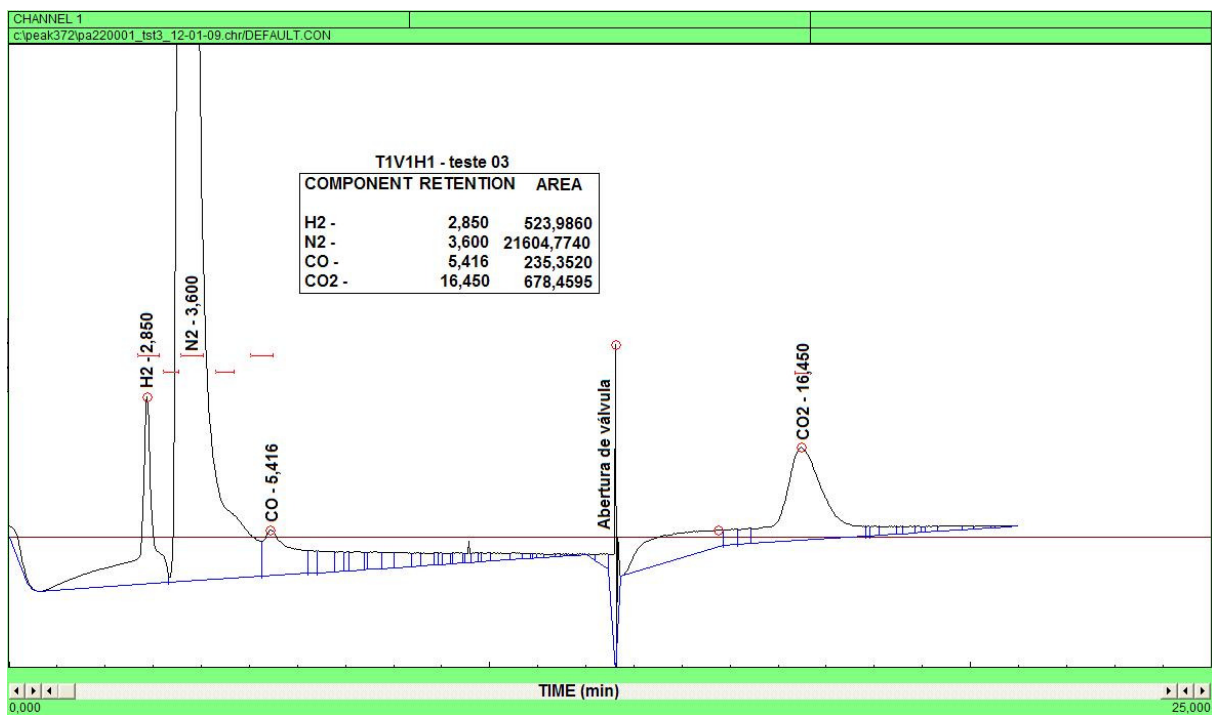


Figura D.33 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 3.

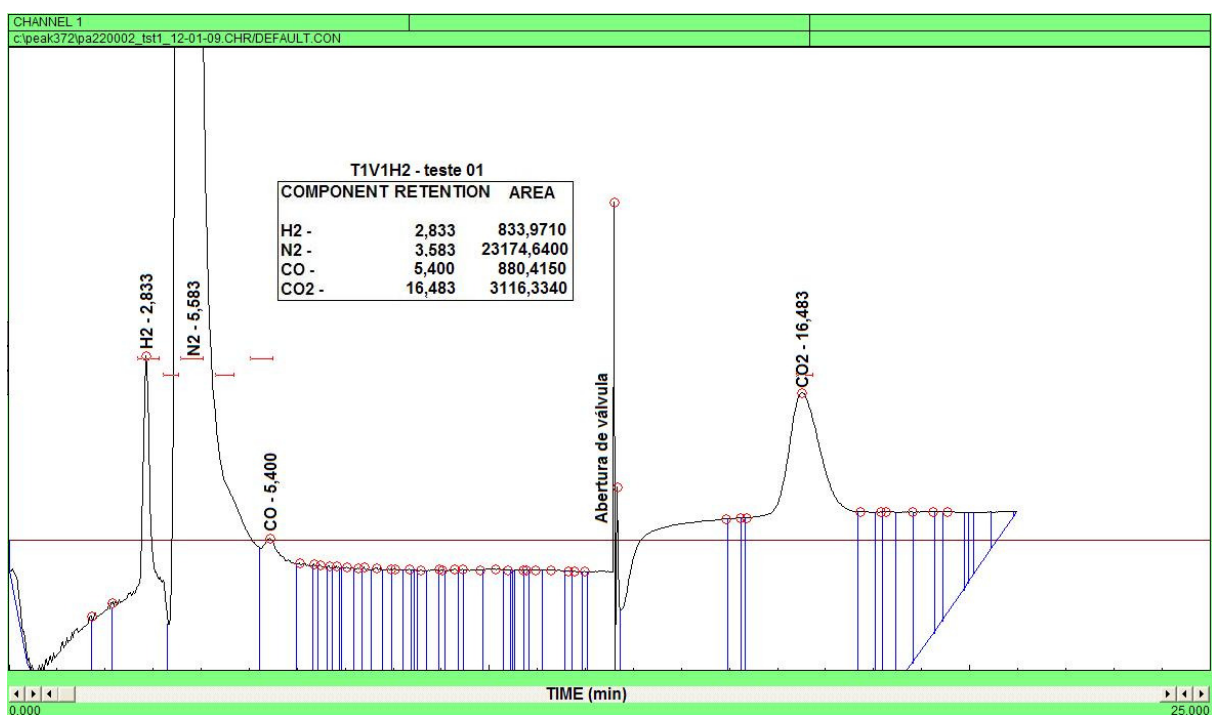


Figura D.34 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H1, teste 1.

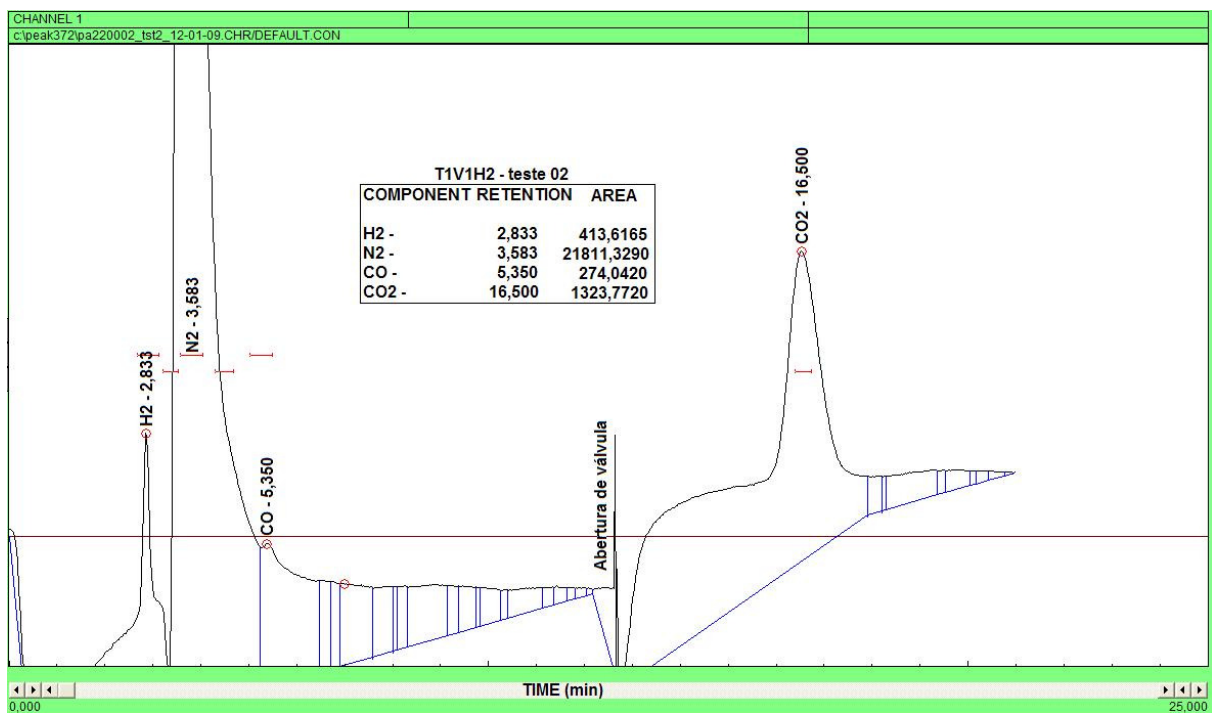


Figura D.35 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H2, teste 2.

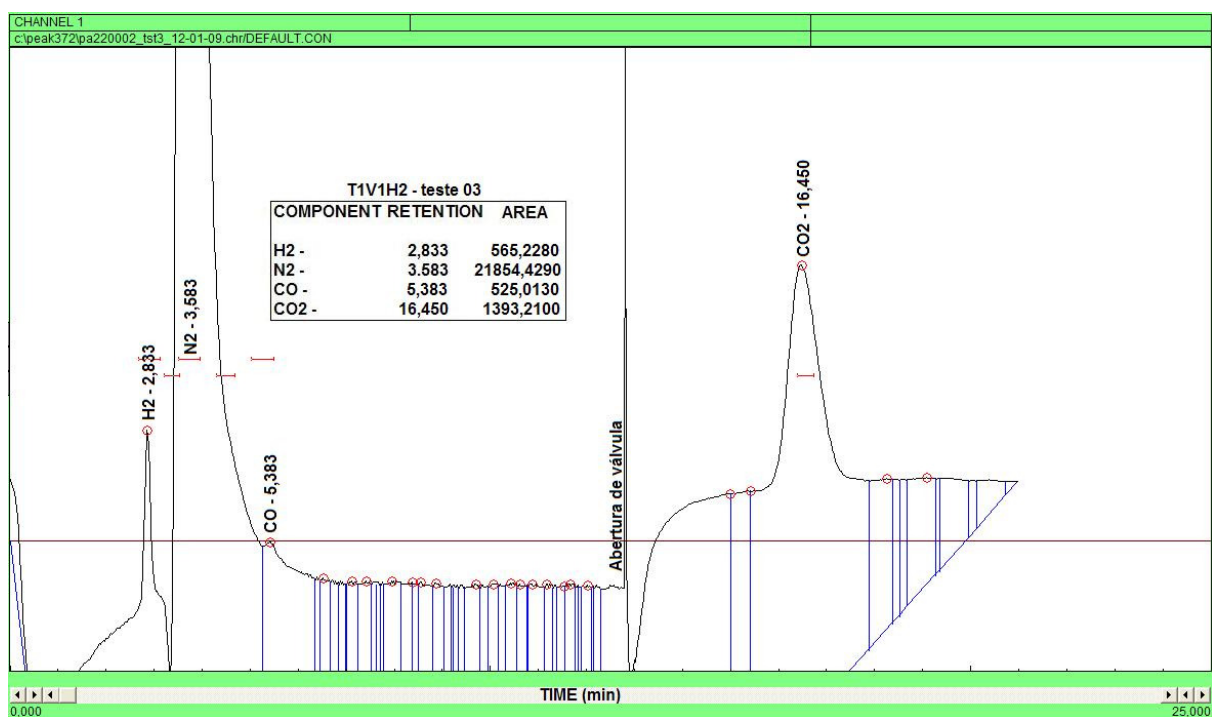


Figura D.36 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V1H2, teste 3.

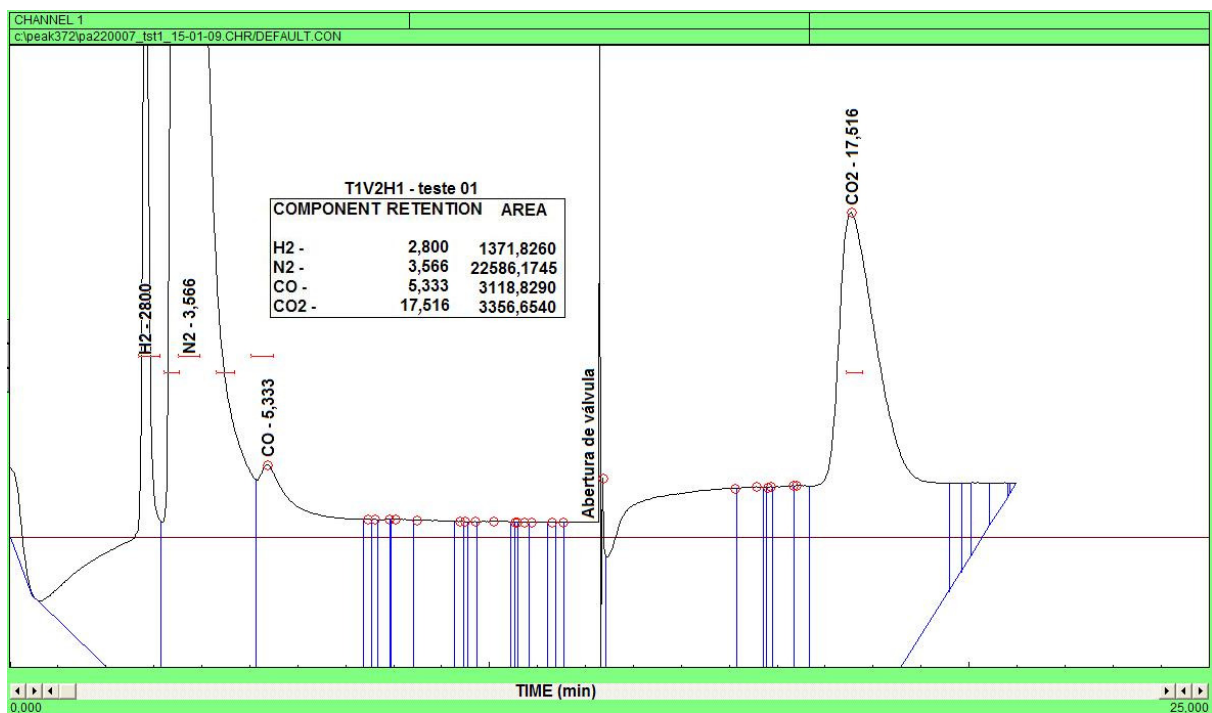


Figura D.37 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 1.

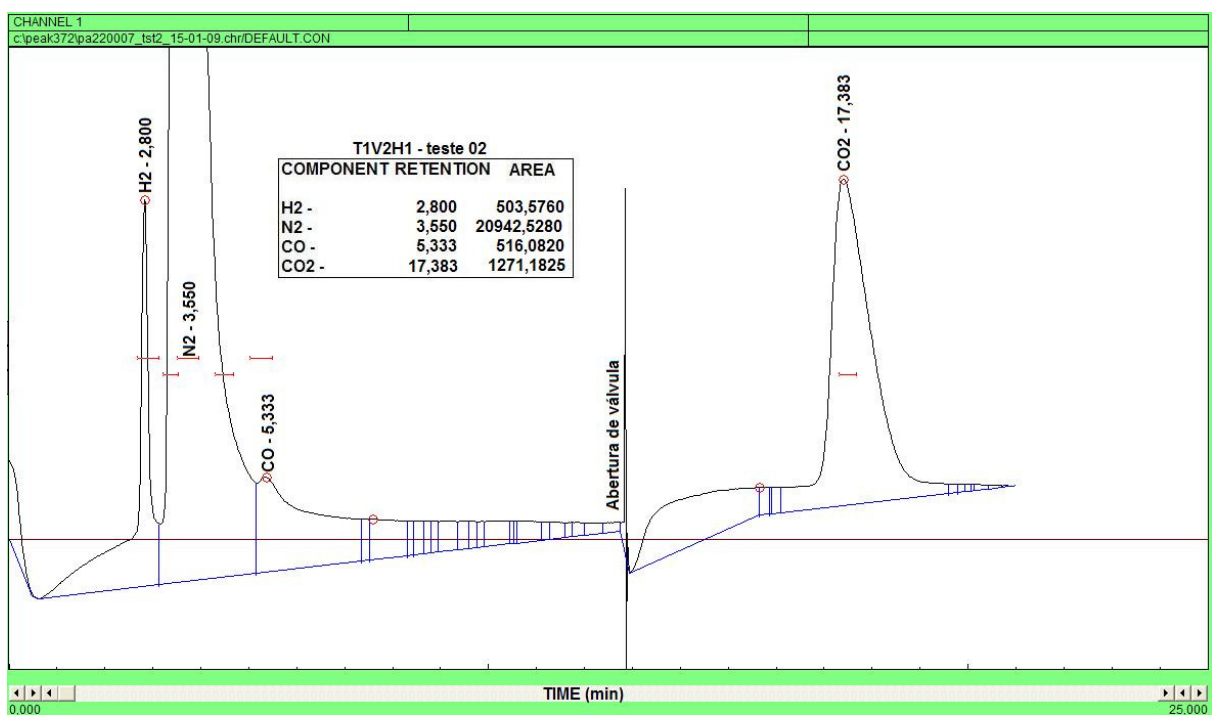


Figura D.38 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 2.

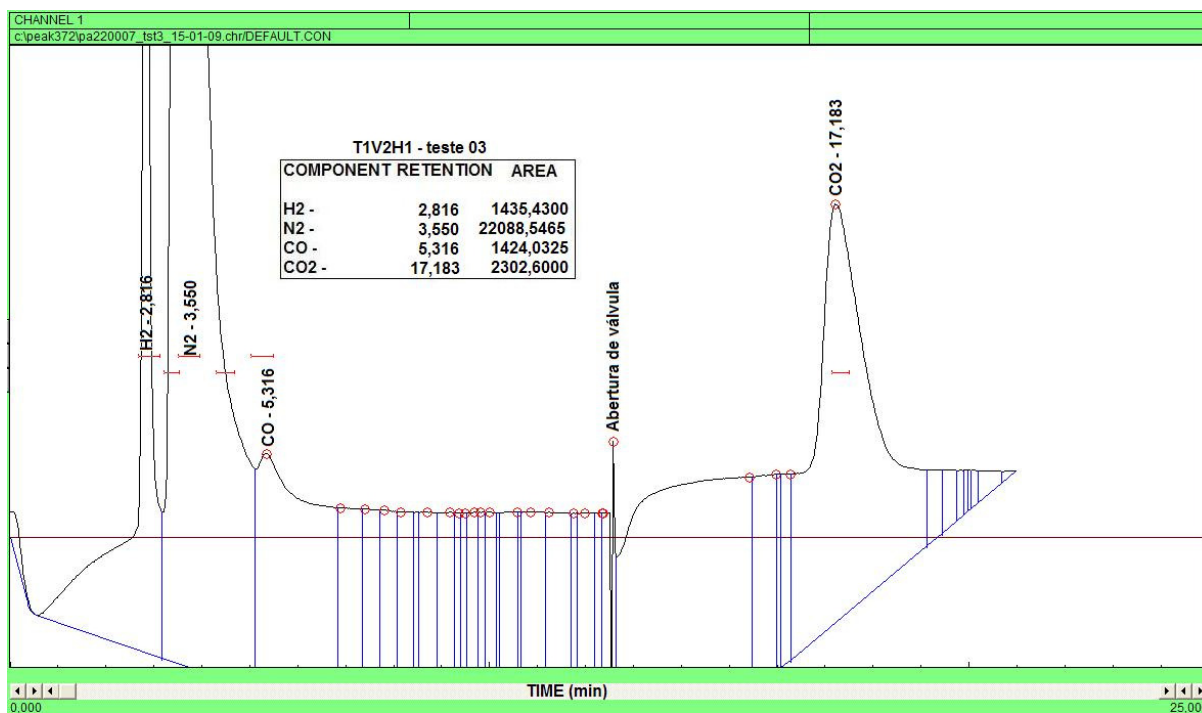


Figura D.39 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H1, teste 3.

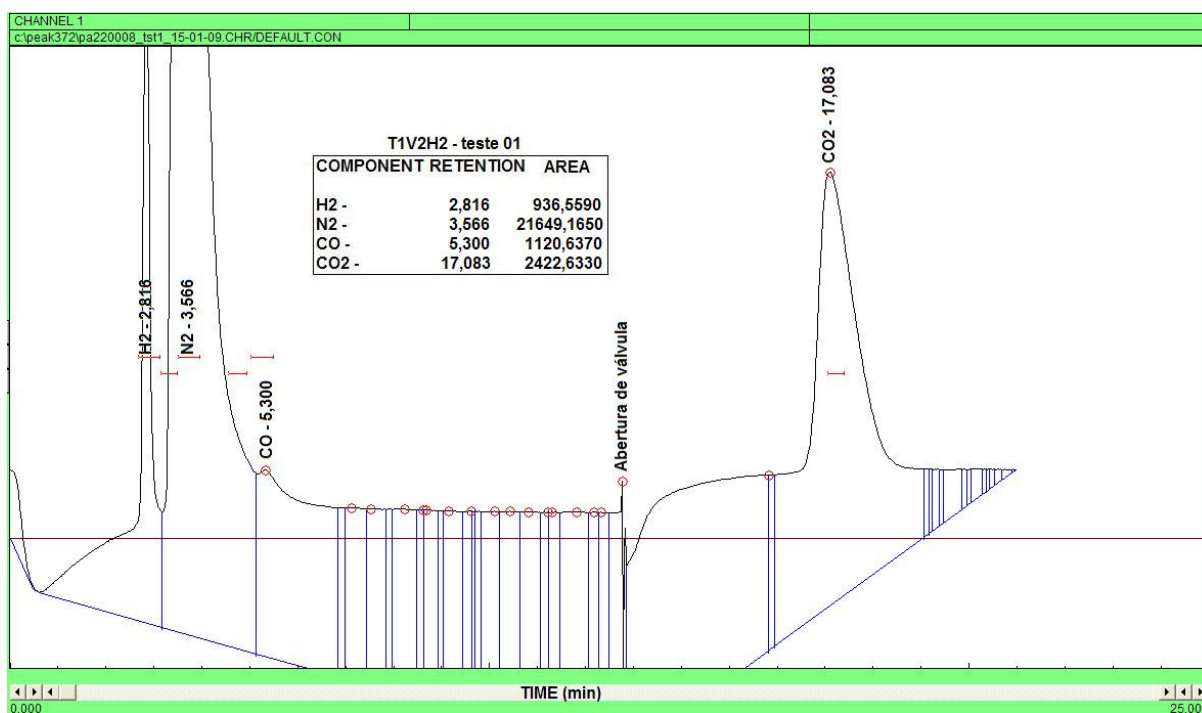


Figura D.40 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 1.

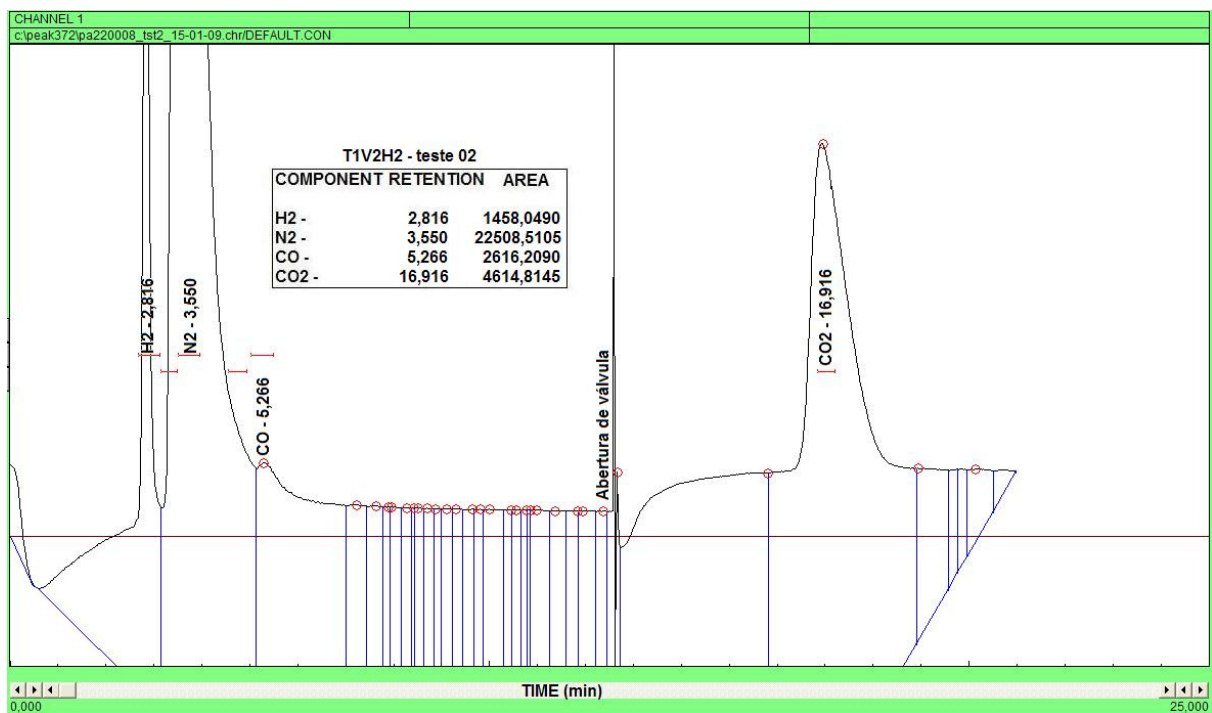


Figura D.41 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 2.

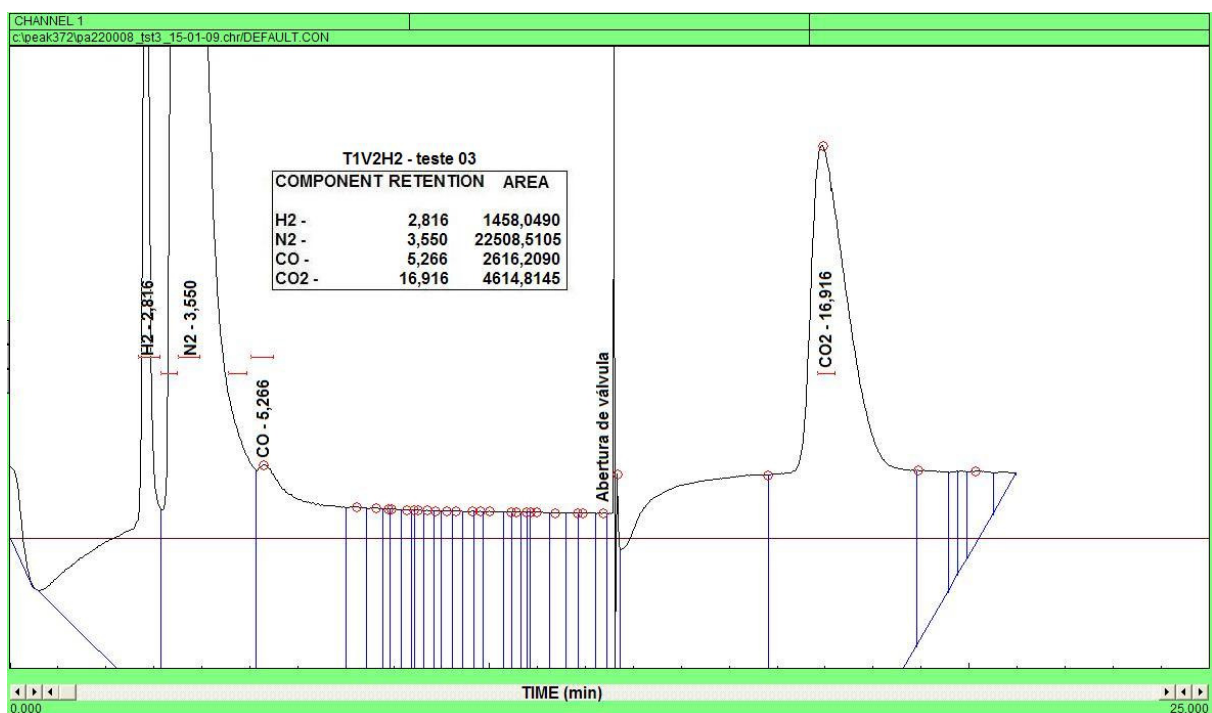


Figura D.42 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T1V2H2, teste 3.

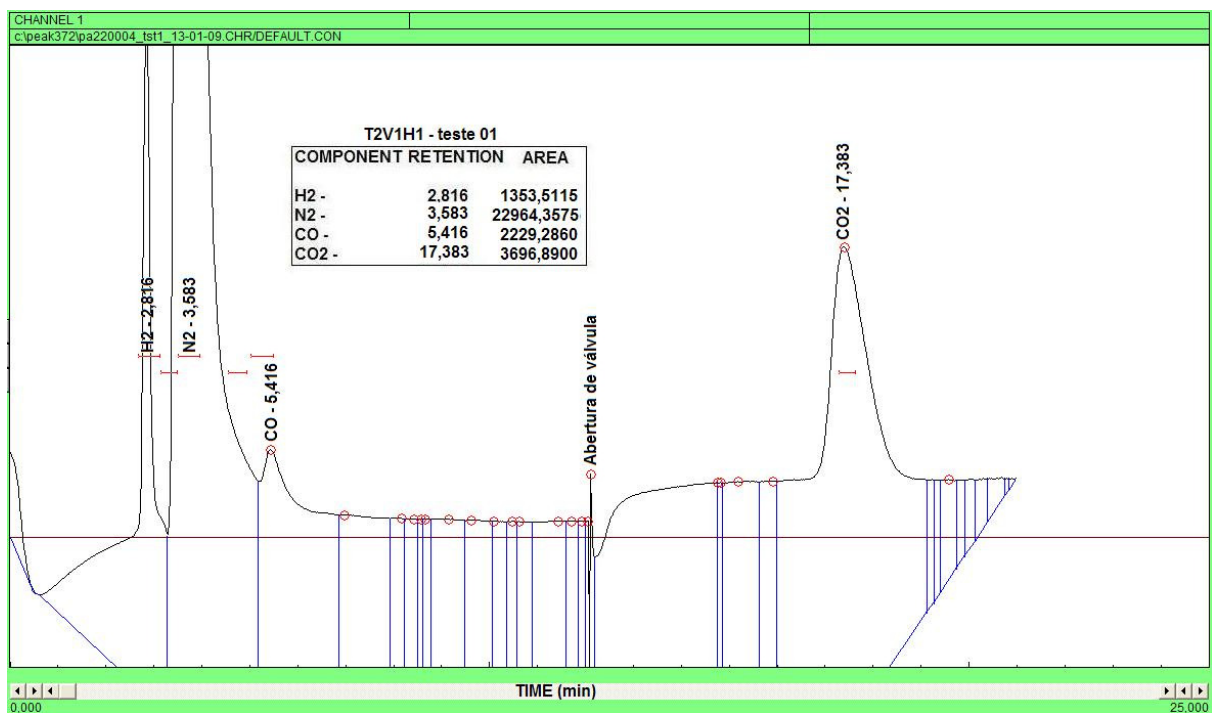


Figura D.43 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 1.

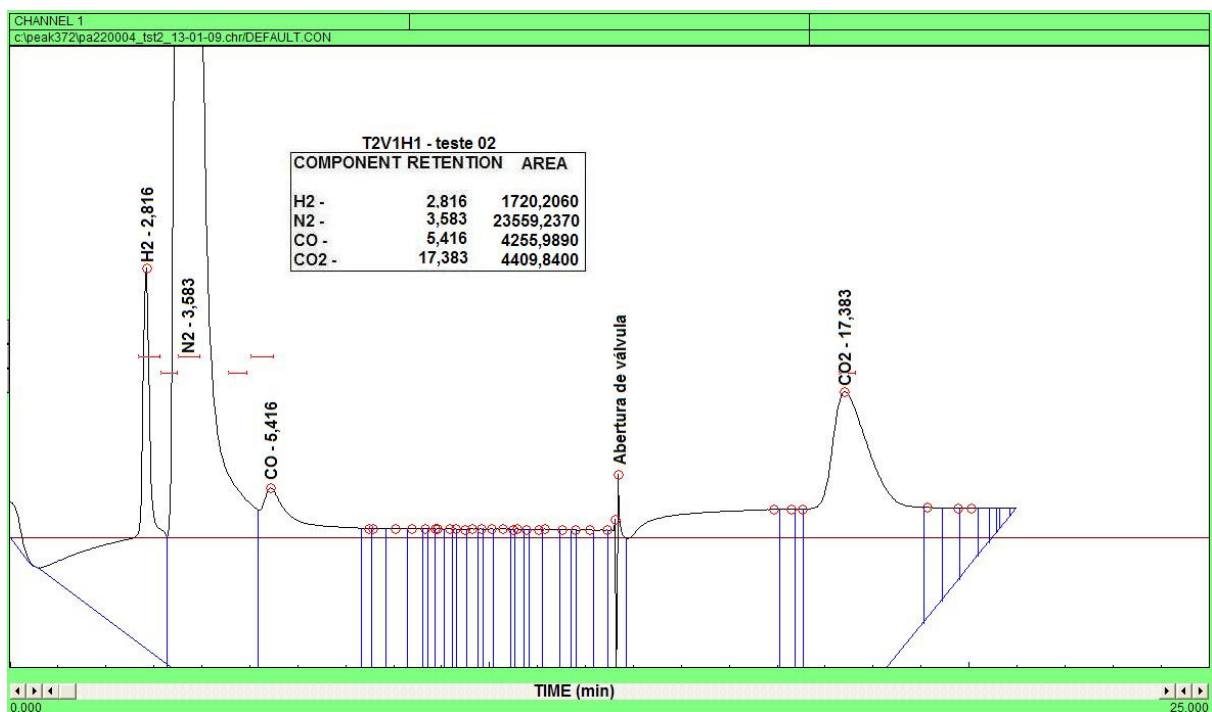


Figura D.44 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 2.

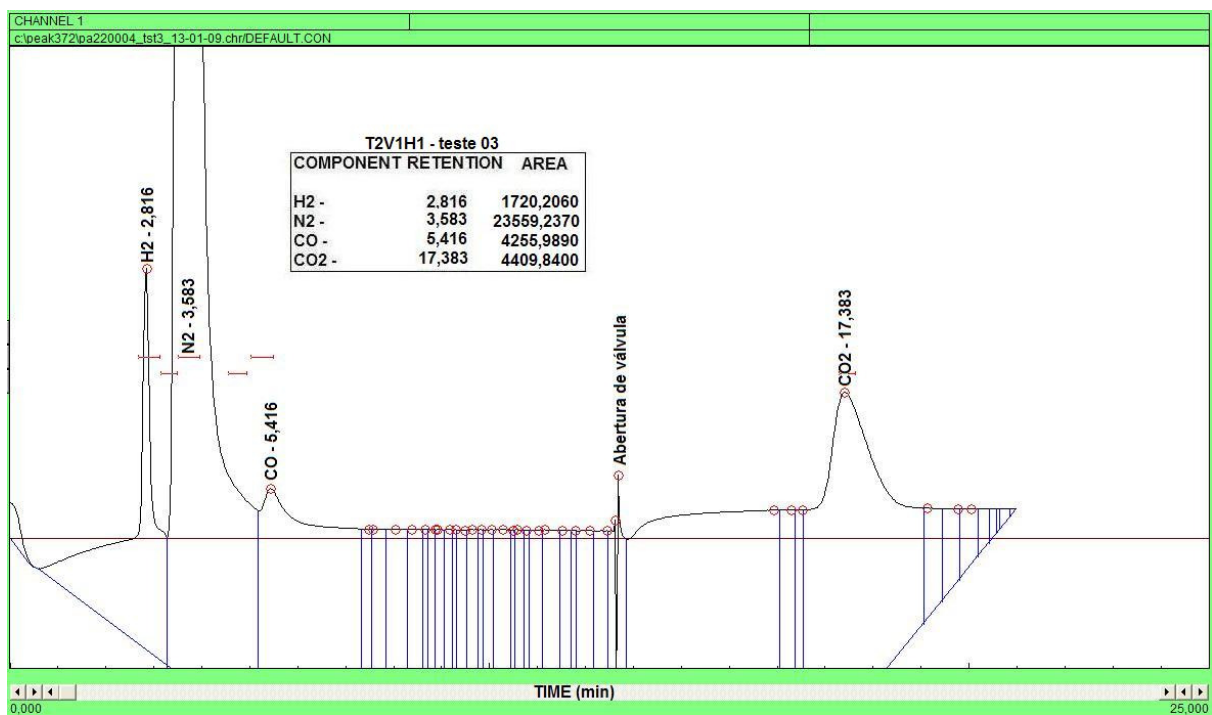


Figura D.45 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H1, teste 3.

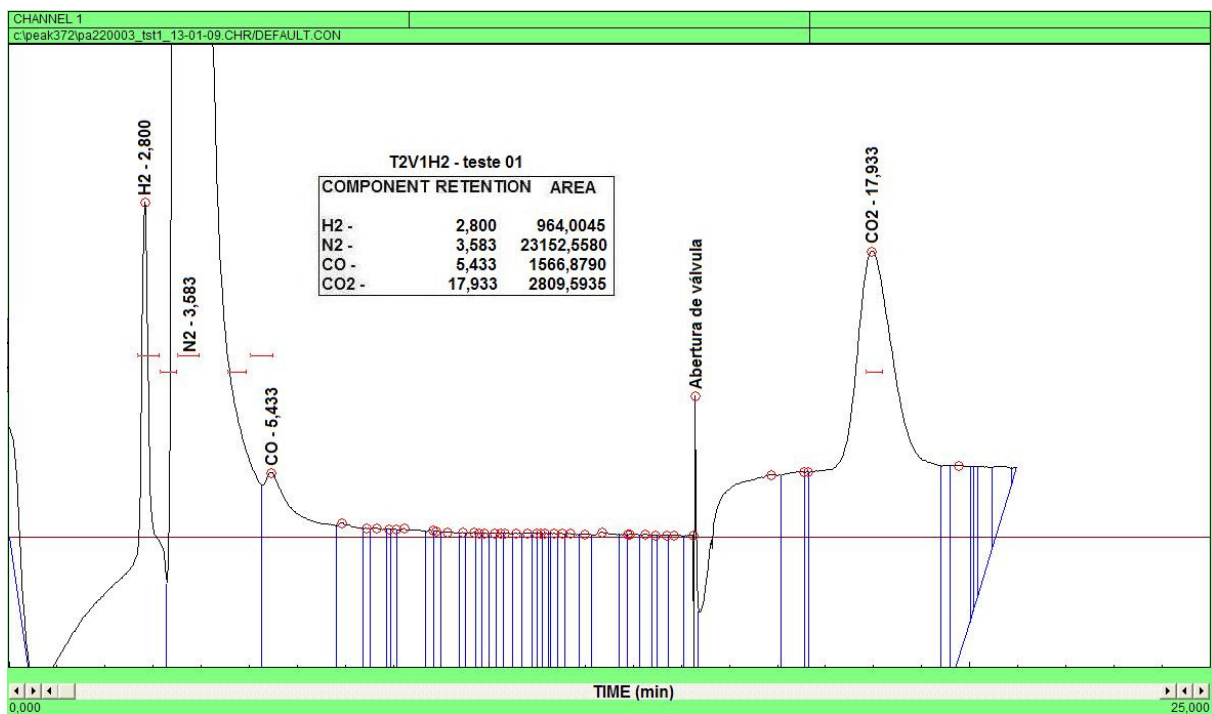


Figura D.46 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 1.

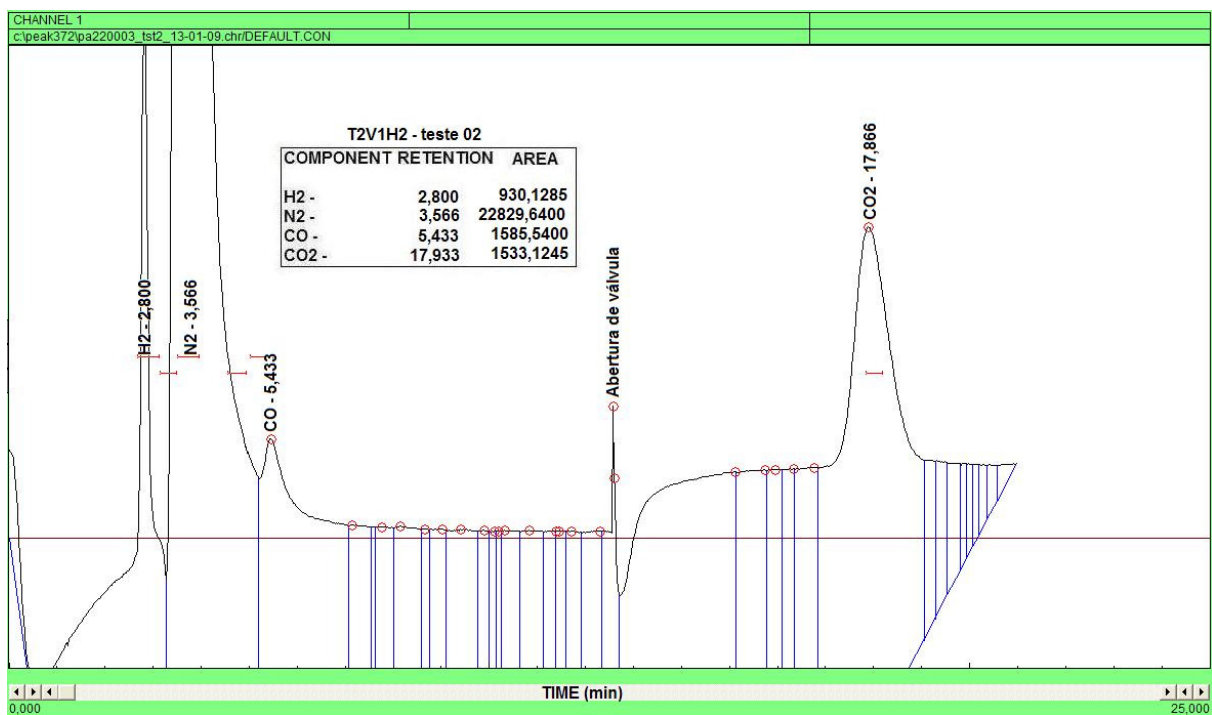


Figura D.47 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 2.

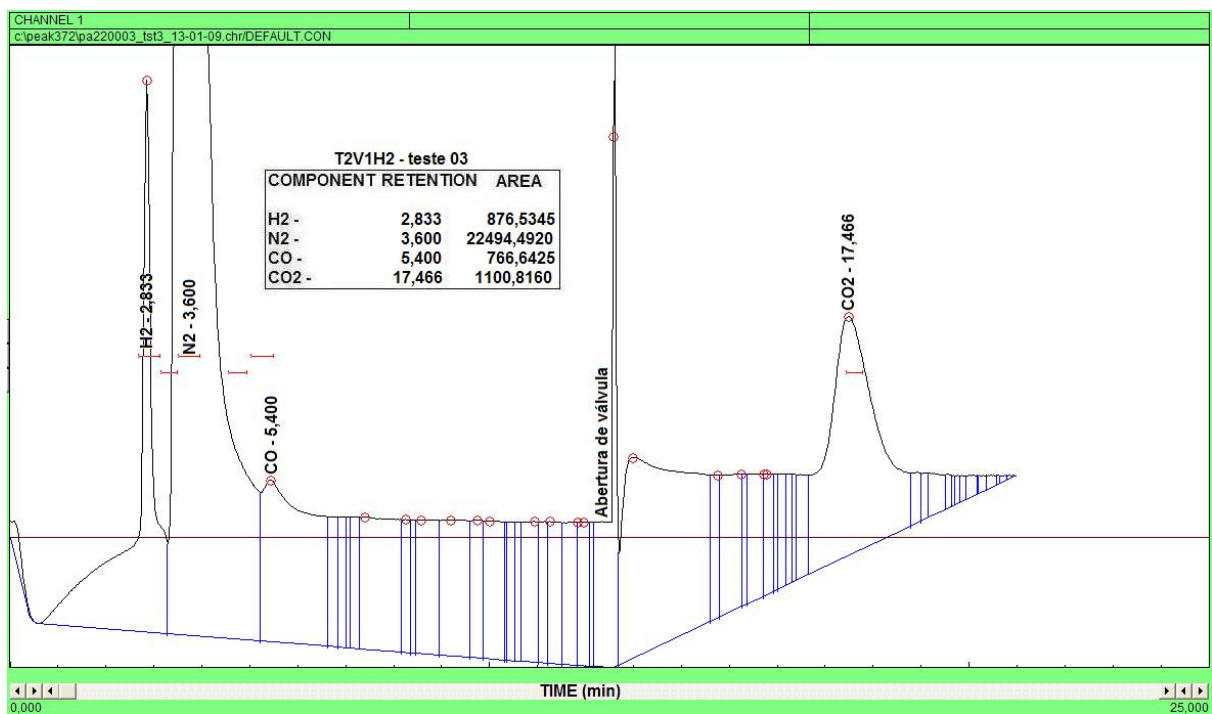


Figura D.48 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V1H2, teste 3.

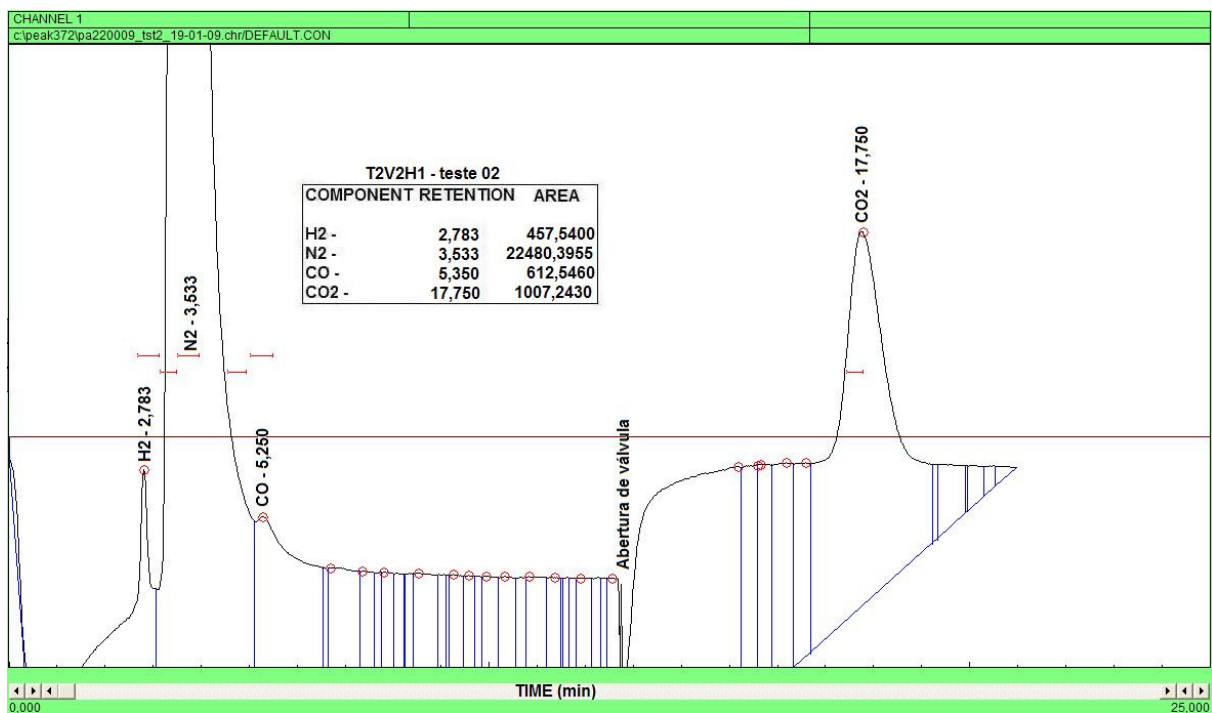


Figura D.49 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H1, teste 2.

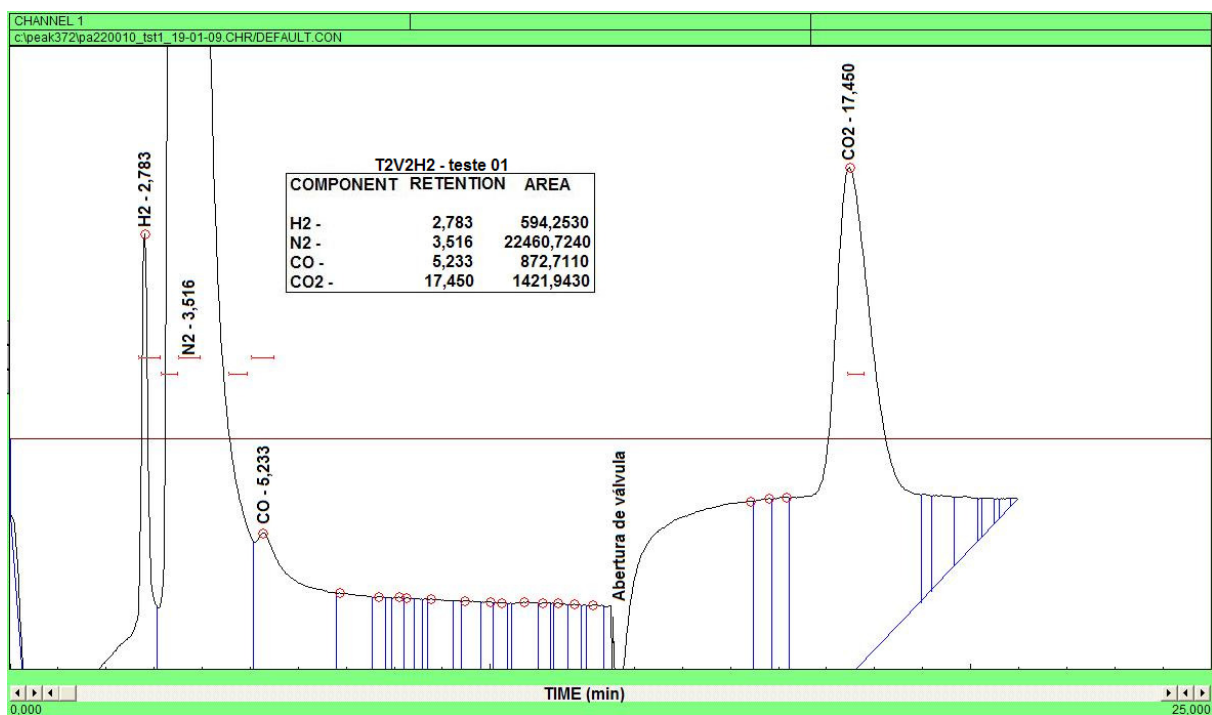


Figura D.50 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 1.

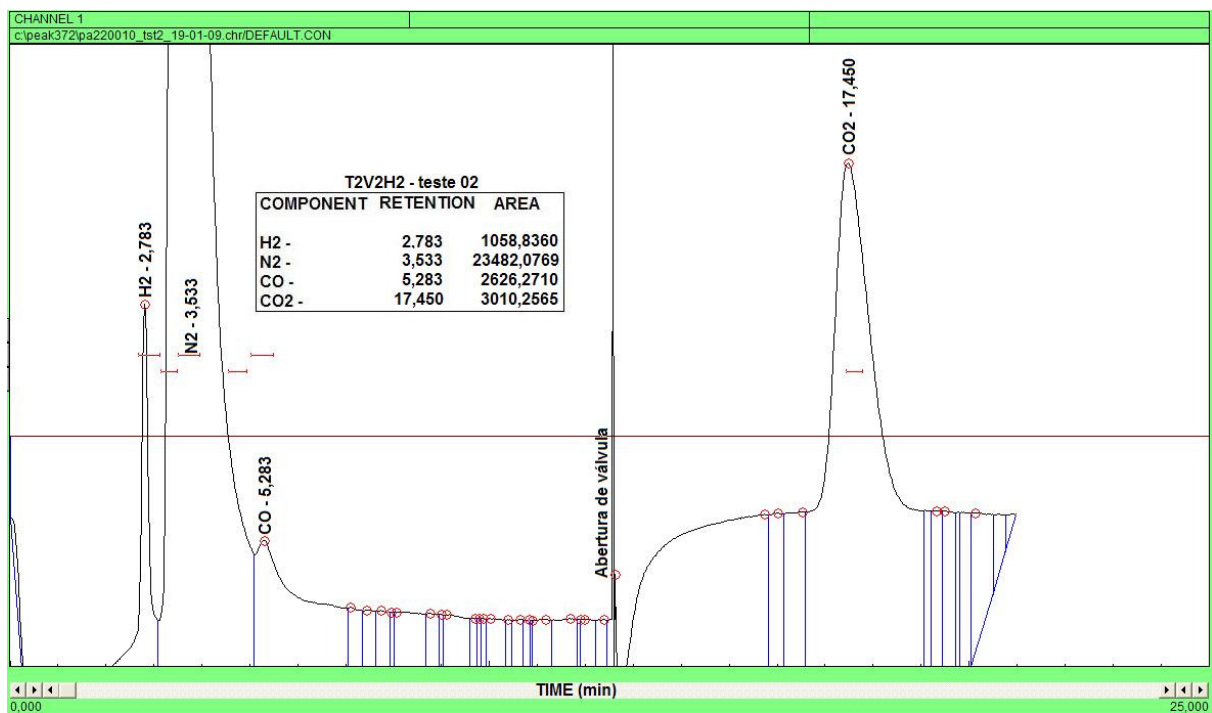


Figura D.51 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 2.

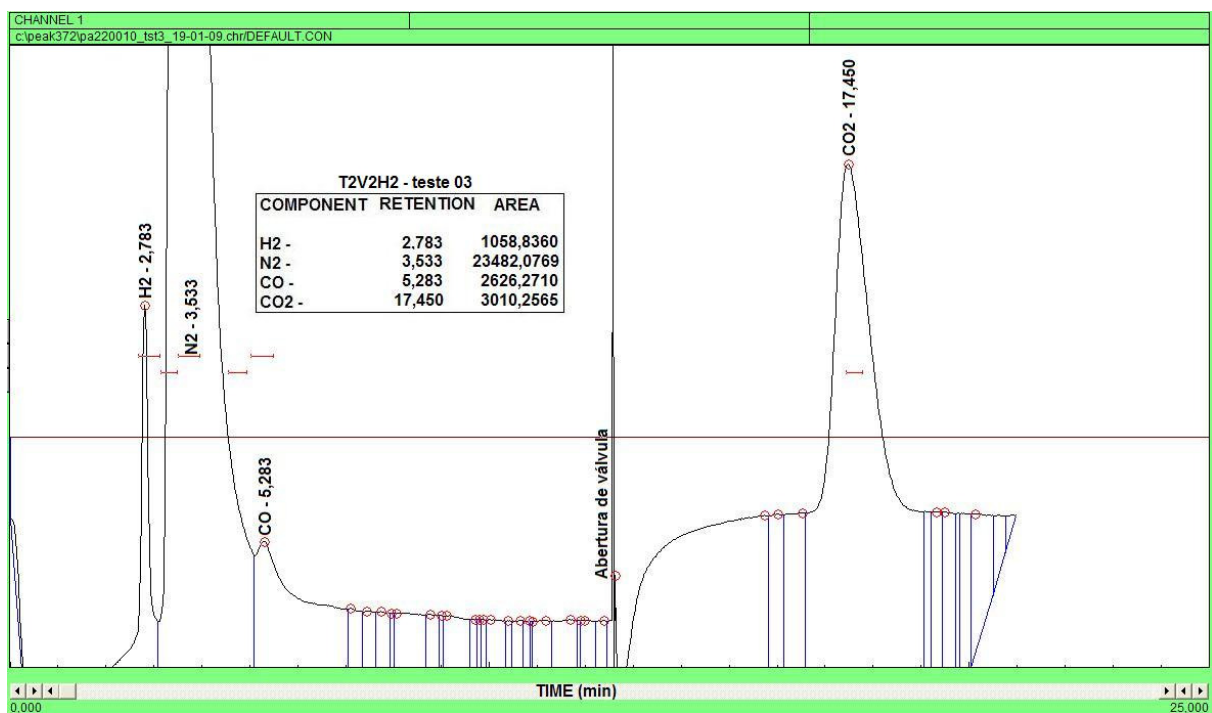


Figura D.52 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T2V2H2, teste 3.

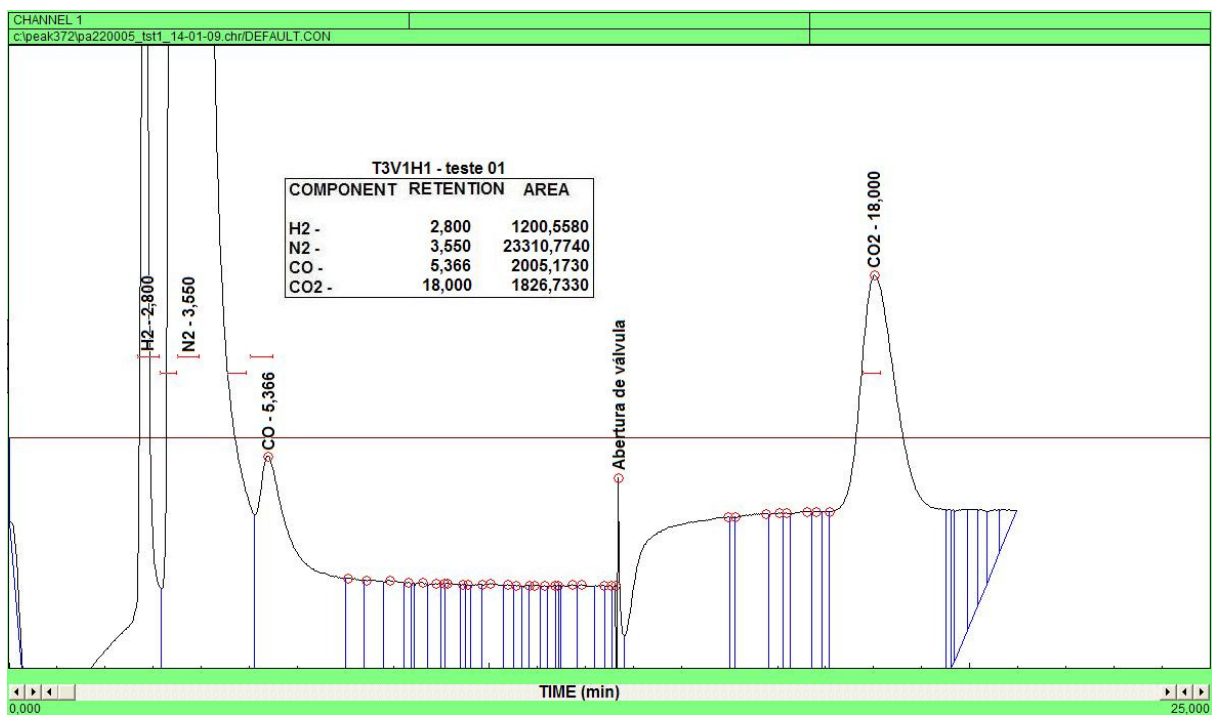


Figura D.53 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H1, teste 1.

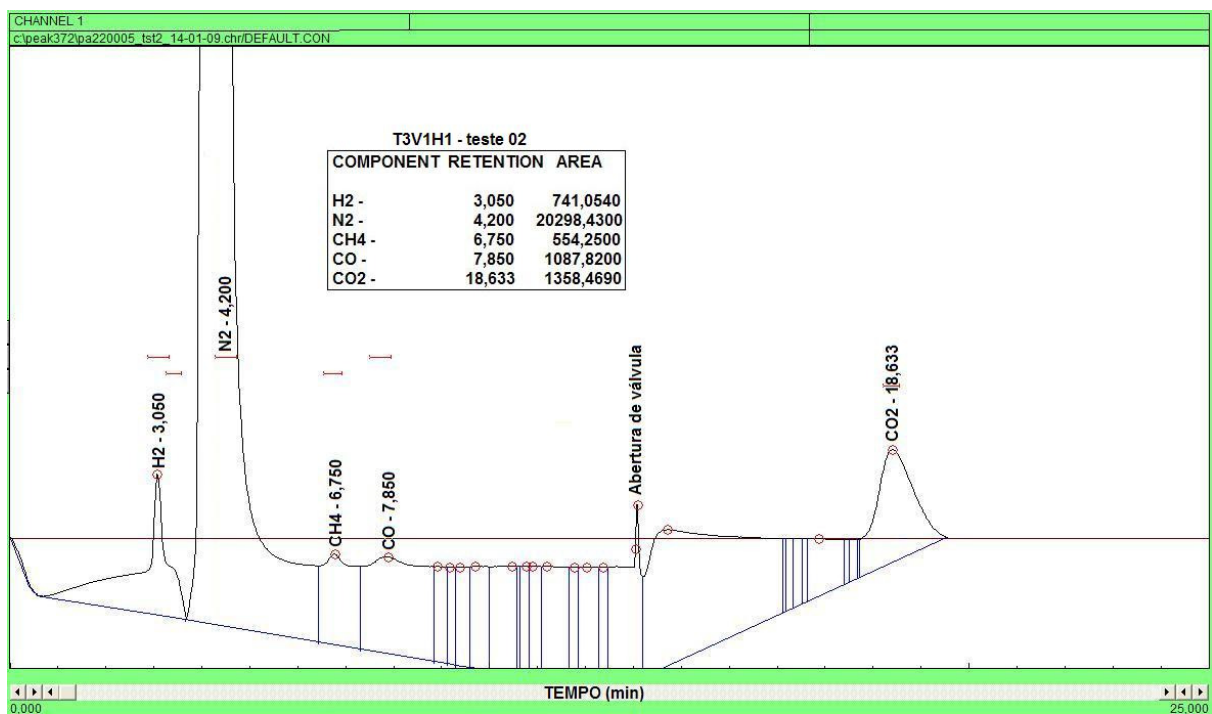


Figura D.54 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H1, teste 2.

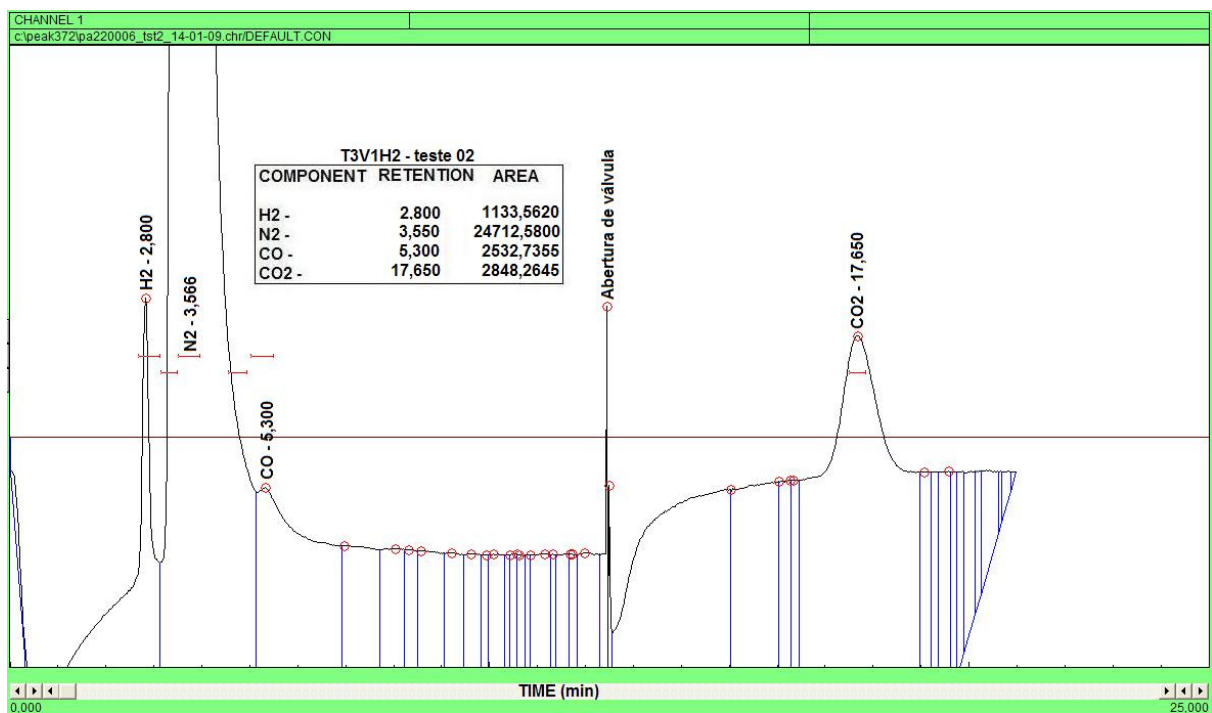


Figura D.55 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H2, teste 2.

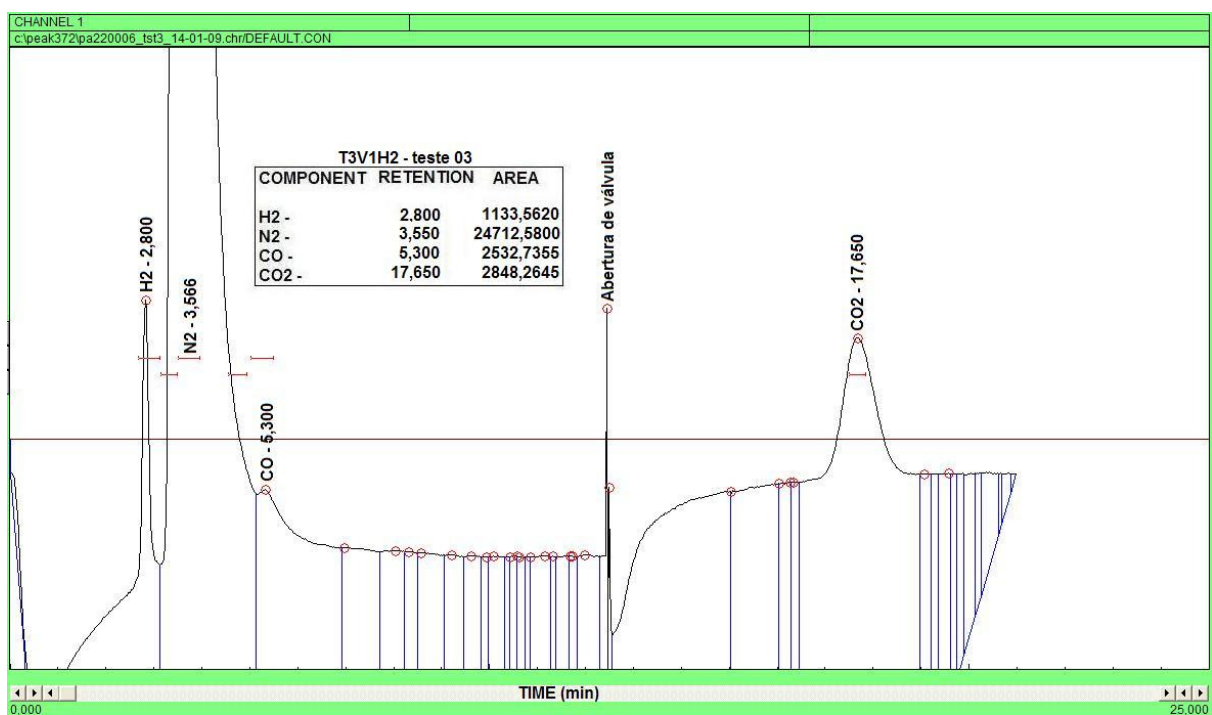


Figura D.56 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V1H2, teste 3.

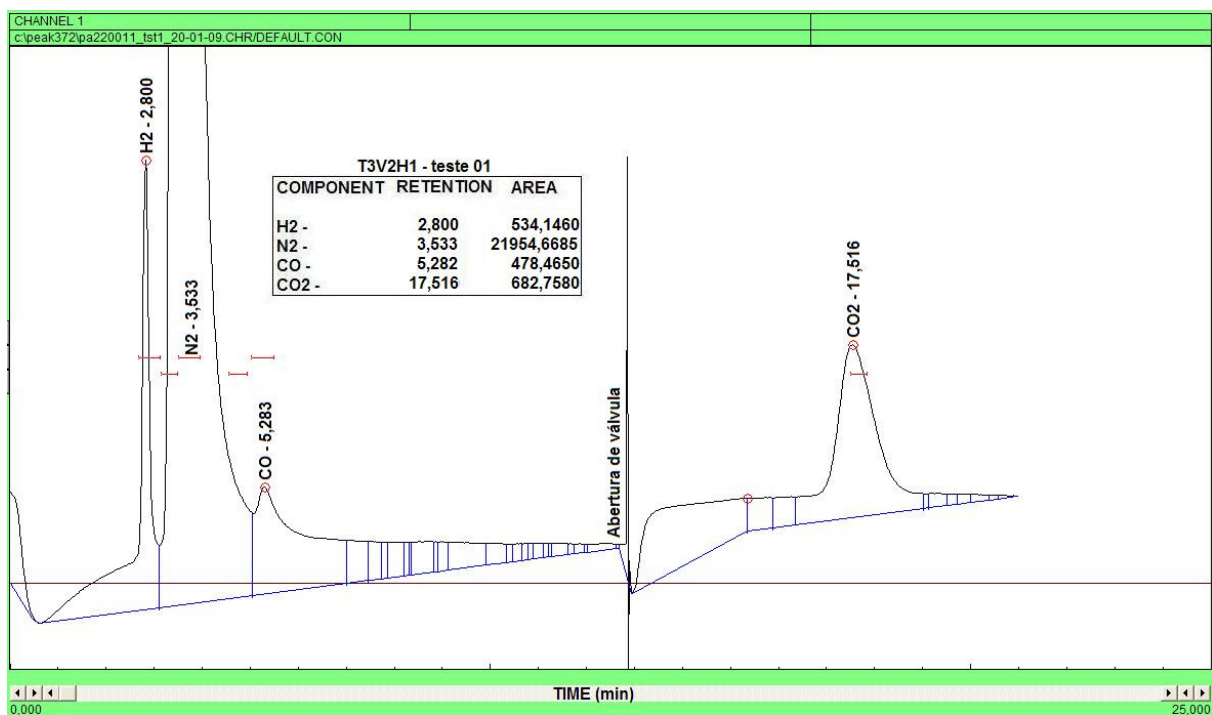


Figura D.57 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 1.

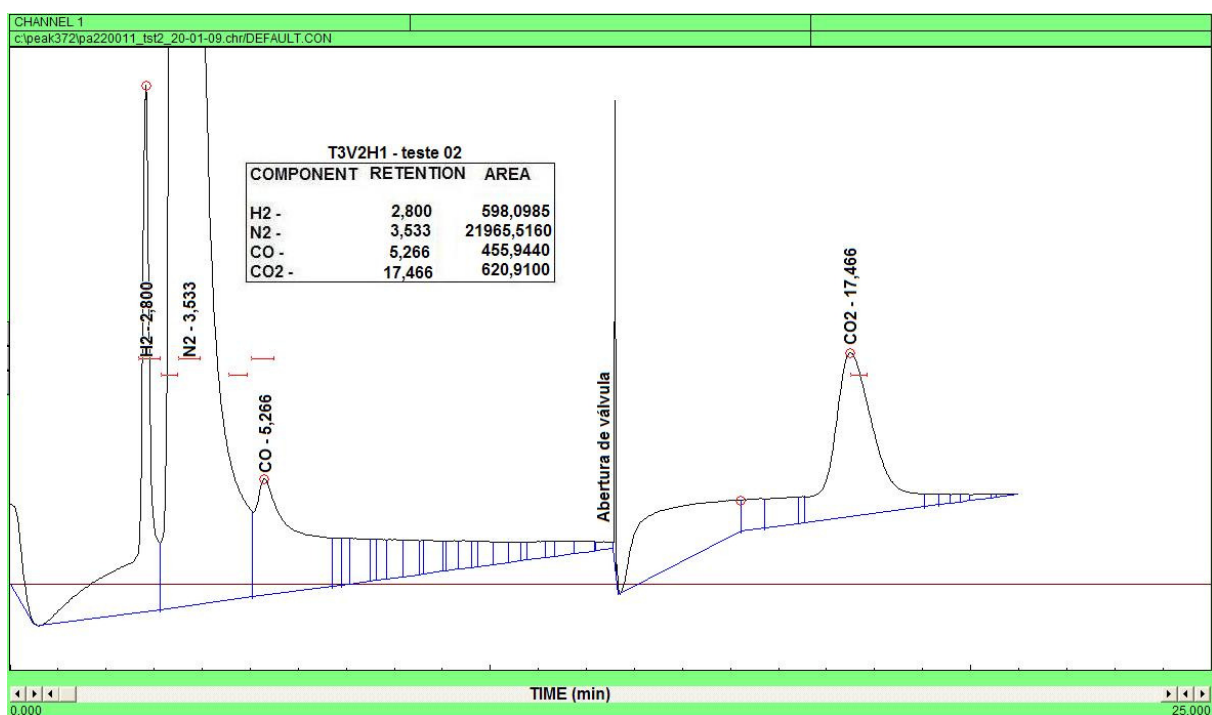


Figura D.58 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 2.

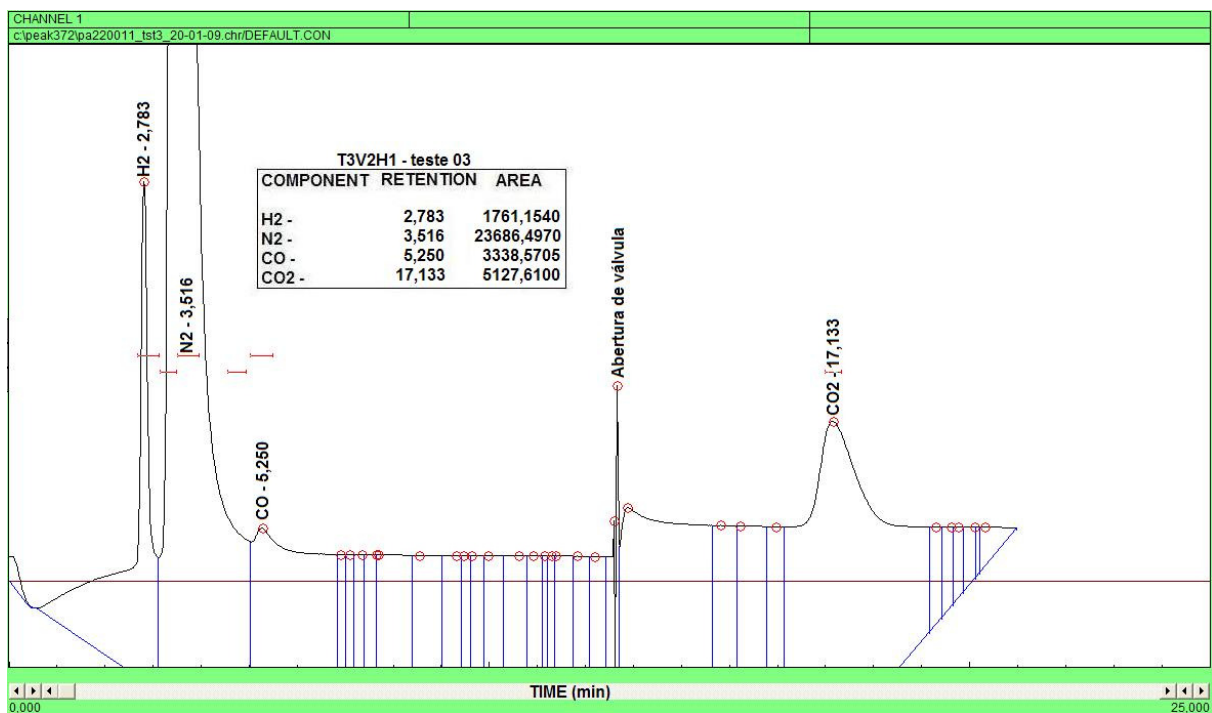


Figura D.59 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H1, teste 3.

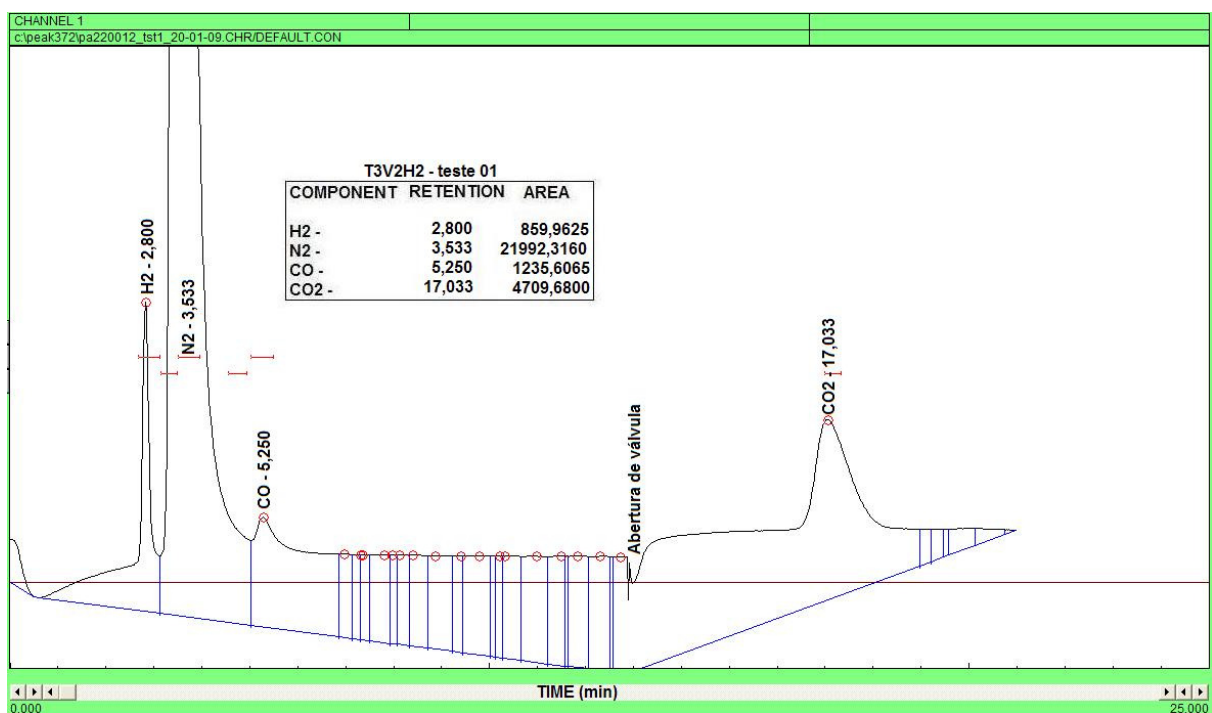


Figura D.60 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 1.

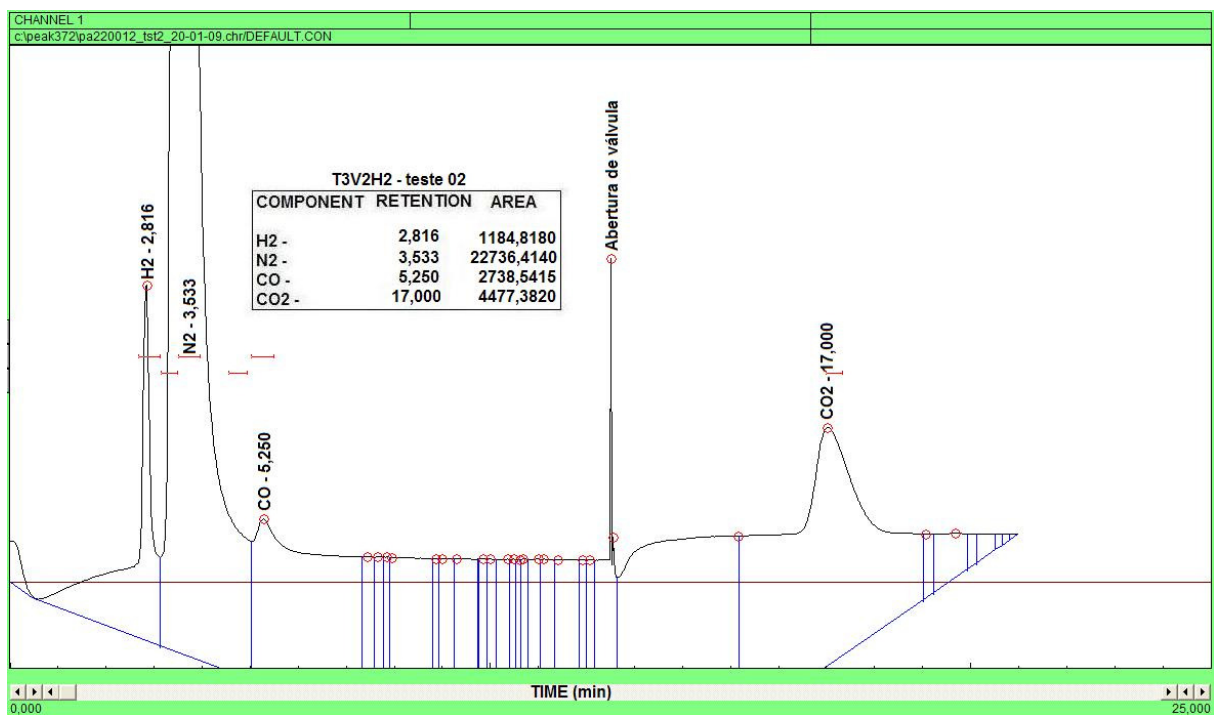


Figura D.61 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 2.

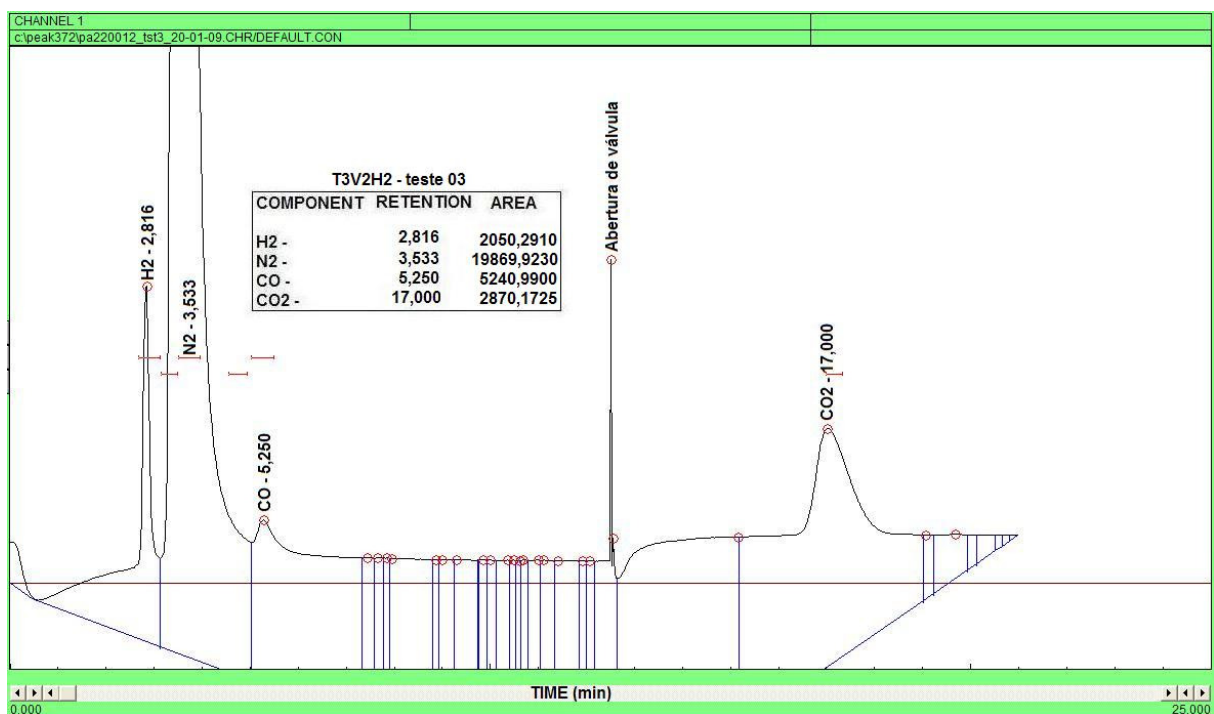


Figura D.62 – Cromatograma da pirólise de poliamida PA2200, T3V2H2, teste 3.

Apêndice E

Cálculo da Altura do Leito Expandido e Tempo de Residência

Para calcular a altura do leito expandido foi utilizada a mesma metodologia utilizada por Da Silva (2005), descrita por Babu et al. (1978).

Inicialmente encontrou-se a porosidade do leito na condição mínima de fluidização (Broadhurst e Becker, 1975):

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

para $1 < Ar < 105$ e

$$500 < \frac{\rho_g}{\rho_p} < 50.000$$

A altura mínima de fluidização é dada por:

$$H_{mf} = \frac{M}{\rho_s A (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (E.2)$$

Onde:

M : massa de areia utilizada no leito fixo (kg);

A : área do reator (m).

Por fim, a altura do leito expandido é dada por:

$$H_{\text{exp}} = H_{mf} \cdot \left[\frac{1 + 14,314(U_0 - U_{mf})^{0,738} \cdot d_p^{1,006} \cdot \rho_s^{0,376}}{U_{mf}^{0,937} \cdot \rho_s^{0,126}} \right] \quad (\text{E.3})$$

Portanto, o tempo de residência da partícula dentro do reator será:

$$R_t = \frac{H}{U_0} \quad (\text{E.4})$$

Assim, os tempos de residência encontrados estão explícitos na Tabela E.1:

Tabela E.1 – Tempo de residência das partículas no reator.

U_0 (m/s)	H (cm)	H_{exp} (cm)	R_t (s)
0,4	10	22	0,55
0,4	12	26	0,66
0,6	10	24	0,40
0,6	12	29	0,48

Apêndice F

Centro de Pesquisas Renato Archer (CenPRA)

“O Centro de Pesquisas Renato Archer - CenPRA, unidade de pesquisa do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), sucede a Fundação Centro Tecnológico para Informática (CTI). Atuando desde 1982, o CenPRA tem a finalidade de desenvolver e implementar pesquisas científicas e tecnológicas no setor de informática. Ao longo de sua existência, o CenPRA contribuiu ativamente com o setor acadêmico e industrial, na medida em que promoveu a evolução das tecnologias da informação, mantendo-se no estado da arte em diversos segmentos tecnológicos-chave abrangendo os setores de componentes, sistemas e software e suas aplicações as quais impactam diversos setores da sociedade.

Fornecedor de soluções integradas para a inovação em produtos e processos de alto conteúdo tecnológico, o CenPRA contribuiu ao longo de quase 20 anos, para incrementar o desenvolvimento do setor industrial. Nesse período realizou inúmeras parcerias com empresas, instituições de P&D e universidades sendo que o domínio e a disseminação do conhecimento tecnológico é o foco de atuação do CenPRA.

Situado em Campinas, São Paulo, um dos maiores centros de empresas de telecom e informática do país e um dos principais pólos científicos e tecnológicos da América Latina, o CenPRA congrega competências na qualificação de produtos e processos da Tecnologia da Informação, engenharia de protótipos e produtos da Tecnologia da Informação, projetos especiais de pesquisa e desenvolvimento, na informatização de sistemas sócio-econômicos de meio-ambiente e infra-estrutura e aplicações na internet.

Com cerca de 230 pesquisadores e 12 laboratórios, o CenPRA dispõe de uma infraestrutura altamente especializada, capaz de atender demandas por soluções inovadoras, favorecida por uma estrutura flexível, onde as competências disponíveis estão em constante atualização. O setor governamental também se beneficia dos resultados do CenPRA, que contribuiu em projetos para o Serpro, Ministério das Relações Exteriores, Ministério da Saúde, Ministério da Educação entre outros.

Vale destacar, ainda, as ações de cooperação internacional mantidas pelo CenPRA, com diversas instituições de pesquisa e de ensino americanas, européias e asiáticas, além de sua participação, na qualidade de membro, em comitês de organismos de normalização nacionais e internacionais, como ABNT e ISO - International Organization for Standardization e IEC - International Electrotechnical Commission. Ainda no cenário mundial, o CenPRA mantém liderança dentro do Programa Iberoamericano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), que é integrado por 21 países de origem ibero-americana e tem como objetivo fomentar a cooperação em pesquisa aplicada no setor tecnológico.” (Trecho retirado do site do instituto: www.cenpra.gov.br)

O instituto conta com 2 equipamentos de sinterização seletiva à laser, representados nas Figuras F.1 e F.2. A poliamida-12 utilizada no instituto é aplicada na conformação de peças (Fig. F.3), próteses (Fig. F.4) e moldes (Fig. F.5).



Figura F.1 – Equipamento de SLS localizado no CenPRA (cortesia do Instituto).



Figura F.2 – Equipamento de SLS localizado no CenPRA (cortesia do Instituto).



Figura F.3 – Peças conformadas com PA-12 no CenPRA.

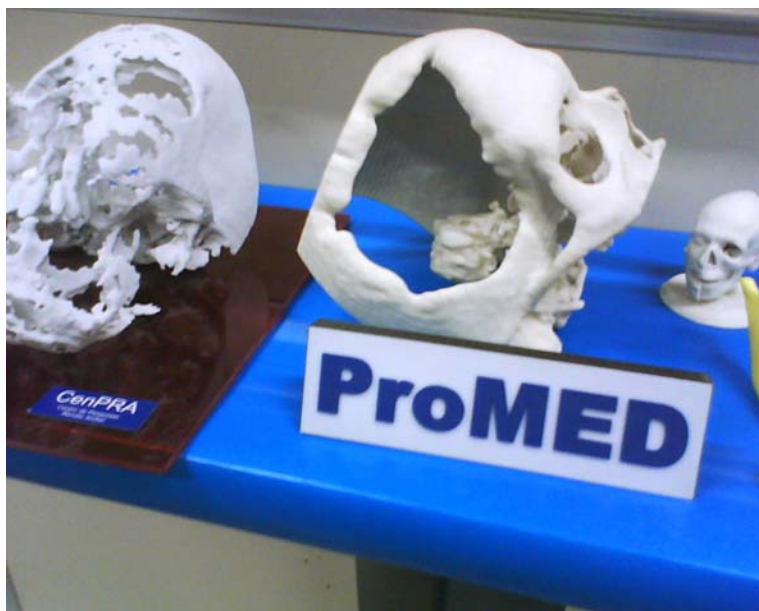


Figura F.4 – Próteses conformadas com PA-12 no CenPRA.

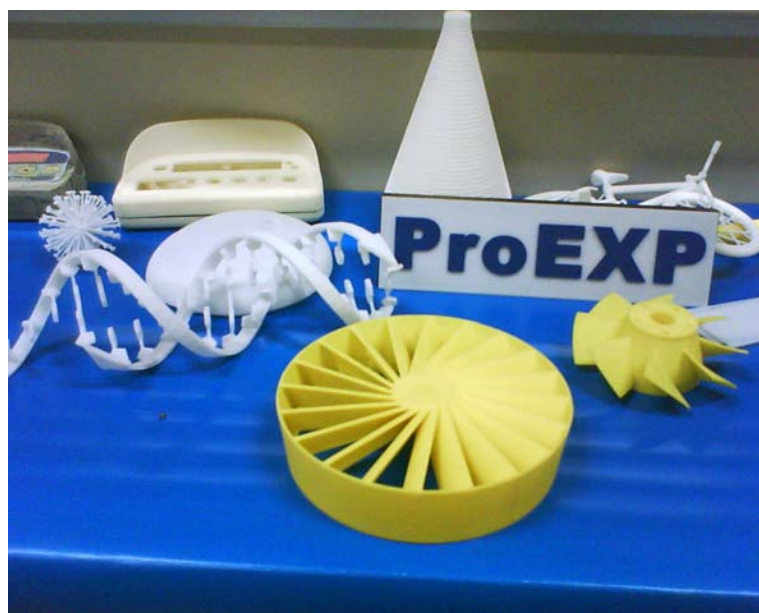


Figura F.5 – Moldes conformados com PA-12 no CenPRA.

Apêndice G

Trabalho Publicado Resultante da Pesquisa

PRELIMINARY ANALYSIS OF POLYAMIDE-12 FOR STUDY OF PYROLYSIS IN FLUIDIZED BED

Fabio Nascimento da Silva, fabions@fem.unicamp.br

Caio Glauco Sánchez, caio@fem.unicamp.br

Elisabete Maria Saraiva Sanchez, bete@fem.unicamp.br

Laboratory of Combustion, DETF, Faculty of Mechanical Engineering, UNICAMP, P. O. Box 6088, Campinas/SP, Brazil

Abstract. *The technology of utilization of polyamide-12 (PA-12) in rapid prototyping (RP) processes for prototypes confection has been increasing in the last years. The PA-12 is a polymeric material derived from petroleum, containing twelve carbon atoms in its molecular structure and its functional group is the -CONH-. The process residue of RP consists in solid PA-12 free from contaminants. However, PA-12 residue is discarded as common waste, representing energetic and raw material losses and causing another environmental problems associated to this practice. The study of pyrolysis of PA-12 in fluidized bed becomes as a possible alternative to the discard, because it realizes the energetic recycling of the material, obtaining liquids and gaseous fractions that can be used as supplies or to generate energy for industries. The preliminary characterization consists in an important stage of pyrolysis processes, because it reveals fundamentals data about the origin and composition of material, permits to simulate the behavior during the pyrolysis process and estimates the products obtained. The preliminary analysis indicated that it has an excellent calorific value, higher than 40.0 MJ/kg, besides its be composed for 99 % of volatile matter and less than 1 % of moisture, evidencing the potential of utilization as fuel. Thermogravimetric analysis (TGA) shown that 98 % of the volatile matter is eliminated between the temperatures of 230 – 390 °C and the material is composed by almost 75 % of carbon and 7.5 % of nitrogen.*

Keywords: *polyamide-12, characterization, recycling of polymers*

1. INTRODUCTION

According Pham and Gault (1998), the definition of Rapid Prototyping (RP) consists in a term which embraces a range of new technologies developed for the production of molds directly from CAD. This technologies permits the fabrication of parts in a few hours, with a little need for human intervention.

Many manufacture processes are subtractive, in that they modify the geometry of a mass of material by removing parts of the material until the final shape is achieved. By contrast, RP techniques are additive processes. RP are built-up gradually in layers until the final geometry is obtained (Upcraft and Fletcher, 2003).

Among the range of different existing technologies, the process called as Selective Laser Sintering (SLS) has been increasing its utilization in the market, mainly because the large kinds of materials that can be employed. The use of binder sacrificial materials (typically a polymer binder) to the basic powder allows to enlarge the pallets of laser sinterable materials. However, the range of materials (powders) that can be sintered without sacrificial binder is quite large as compared to other rapid prototyping processes (Kruth *et al.*, 2003). Along with stereolithography and fused deposition modeling, SLS in one of the leading RP technologies (Dimov *et al.*, 2001).

The SLS applications consists basically in the conformation of prototypes for automobile and aerospace industries, besides another applications at medicine field as the fabrication of surgery prosthesis, conformation of bone structures in major scale, preoperative auxiliary and, more recently, as a support structure for growth of artificial skin for treatment of severe burn victims (Berry *et al.*, 1997; Rosa *et al.*, 2004; Lohfeld *et al.*, 2005; Gibson *et al.*, 2006).

The polyamide-12 (PA-12) is a material larger employed in SLS processes. According Kruth *et al.* (2003), it occurs as a function of good mechanical properties, resolution and surface roughness obtained, close to that projected before in CAD.

The obtaining of PA-12 occur trough a process knows as ring-chain scission that happens inside the dodecanolactam specie, a compound derived from butadiene (Welgos, 1895). PA-12 is a polymeric material derived from petroleum, containing twelve carbon atoms in its molecular structure and its functional group is -COHN-.

The PA-12 is classified as a degradable material under thermo and thermo-oxidative environments (TOD) as, for example, the SLS chambers. This characteristic does not permit to the residual material to be employed again in the SLS process before sintered once (Dickens, Jr. *et al.*, 1994).

The discard of this material as common waste represents energetic and economical losses. Thus, is necessary the development of new PA-12 recycling and recuperation models to aim the finish of this discard directly in

environment, minimize the environmental problems related at the practice of solid waste disposal and realize the energetic recovery of this material.

PA-12 recycling by pyrolysis represents an alternative to final disposal. Pyrolysis consists in submit the material into an inert atmosphere and high temperature (above 800 and 1000 °C), converting the original material in three products: gas, liquid and char (almost pure carbon) (Bridgewater and Bridge, 1991). The study of PA-12 pyrolysis processes in bubbling fluidized bed aims to evaluate the utilization of polyamide as supplies or industrial fuel.

Herrera *et al.* (2001) made the thermal degradation of PA-12 by pyrolysis way and shown that one of the principals products obtained is the cyclic monomer lauril-lactam, and so another sub product as toluene, C₄ – C₁₂ nitriles and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). These results were so observed by Czégéni and Blazsó (2001) that classified the hydrocarbons as *n*-alkenes, *n*-alkenenitriles and *n*-decanenitrile.

The preliminary characterization of the material before the realization of tests in bubbling fluidized bed reactor in pilot scale consists in an important step of recycling process, because it permits to optimize the reactor operation parameters, preview in qualitative and quantities manner the products obtained and a better comprehension of kinetics and reaction parameters of the employed material.

This work aims to divulgate the results obtained during the PA-12 characterization, discarded as residue from SLS process, increasing the number of available data on literature and pre-evaluating its application in bubbling fluidized bed pyrolysis reactor.

2. EXPERIMENTAL

The PA-12 characterization evaluated the particle average diameter (d_p), proximate analysis, ultimate analysis, higher heating value (HHV) and thermogravimetric analysis (TGA) for evaluation of thermal degradation parameters, as show as follow.

2.1. Materials

The PA-12 is obtained from two different fabricants: EOS GmBH – produces the PA2200 (PA2200) and 3D Systems – produces DuraForm (DF12). It was obtained as residue of SLS process from Renato Archer Research Center (Cenpra), localized in the city of Campinas, São Paulo state, Brazil.

The analysis was done with each different polyamides without mix of materials.

2.2. Particle average diameter (d_p)

Particle average diameter measurements was carried out by screening 50 g of each material for 60 minutes in sieves of Tyler-Mesh series (with 88 μm , 75 μm , 63 μm , 53 μm and 45 μm of wire cloth opening) in a 60 Hz and ½ HP equipment of Produtest. It was made for each type of PA-12.

The particle average diameter was calculated following the equation developed by Howard (1989), described in Eq. (1).

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

Where:

N : number of sieves;

x_p : mass fraction of particles with diameter equal as $d_{p,m}$.

$d_{p,m}$: Sauter's average diameter of particles retained in a sieve and its subsequent (μm), given by Eq. (2).

$$d_{p,m} = \frac{d_{pi} + d_{pi-1}}{2} \quad (2)$$

2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy of PA-12 powder was obtained in JEOL JXA-840A microscopy after the material was sputtered with a gold layer.

2.4. Proximate analysis

Proximate analysis was carried out following standards methods of American Society for Testing Materials (ASTM) for the determination of moisture average proportion (ASTM D-3173), ash (ASTM D-3174), volatile matter (ASTM D-3175) and fixed carbon (ASTM D-3172). It was made 10 tests for each material and obtained its average value.

2.5. Ultimate analysis

The ultimate analysis of PA-12 gives the mass fractions of chemical elements that arrange the material. In the case of polyamides these elements are carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen.

2.6. High heating value (HHV)

The determination of HHV was done in calorimetric bomb following the standard method ASTM D-2015. In this work was used around 0.6 g of material for each sample. It was made 3 tests for any type of polyamide and obtained its averages value.

2.7. Thermogravimetric analysis (TGA)

The studies of thermal degradation of polyamides were used for determination of thermal decomposition parameters. These parameters were conversion optimum temperature (T_o) and range limits temperatures of volatiles elimination (T_E).

The tests were made utilizing a thermogravimetric equipment developed by BP Engineering, as so the data acquirement system.

After parameters adjustment of the samples treatment, 3 tests were made for each type of PA-12. The thermal degradation was performed under inert atmosphere of nitrogen, flow rate of 7 L min⁻¹, sample mass of 5.0 g, heating rate of 10 °C min⁻¹ and heated from ambient temperature up to 700 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Particle average diameter

The particle average diameter of PA-12 is represented in Tab. 1. Figure 1 shows the particle size of materials. It is important to describe that the founded values (69.2 μm for PA2200 and 68.3 μm for DF12) are higher than that informed by materials datasheets. According datasheet of PA2200 fabricant, the particle average diameter is 60 μm (EOS GmbH, 2007) and the datasheet of DF-12 fabricant informs a particle average diameter of 58 μm (3D Systems).

A possible reason to this increasing in particle diameter is due the utilization of the PA in SLS processes. Both materials were submitted at a laser heating and, consequently, had some of its fraction sintered. So, according Dickens, Jr. *et al.* (1994), even if the particles themselves are not degraded, overheating the part bed to crystallization temperature, the temperature that which the particles agglomerate, causes high enough interparticle bonding. This bonding turns the materials inappropriate to reuse in others SLS process, because it may compromise some characteristics of final product as surface roughness and full density.

Table 1. Particle average diameter and standard deviation of PA-12.

	PA2200	DF12
d_p (μm)	69.2 $\pm$ 2.7	68.3 $\pm$ 4.6

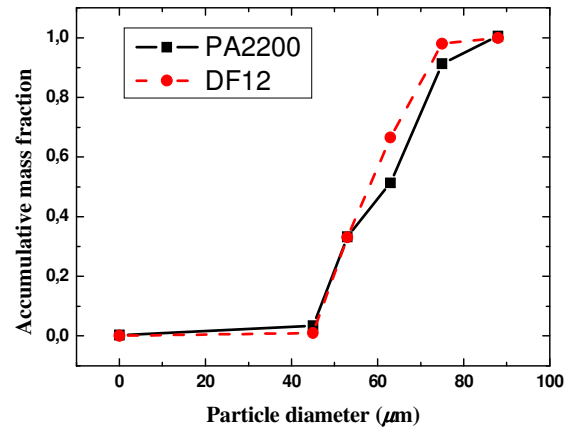


Figure 1. Particle size of PA-12.

3.2. Scanning electron microscopy

The images obtained by SEM (Fig. 2 and Fig. 3) confirmed the results obtained for particle diameter average. It can be observed that occurs a superficial rupture in the PA-12 particle and the dilatation of its interior after sintered. This event also helps to a better comprehension of the powder properties losses and the less quality of the prototype made with PA-12 recycled.

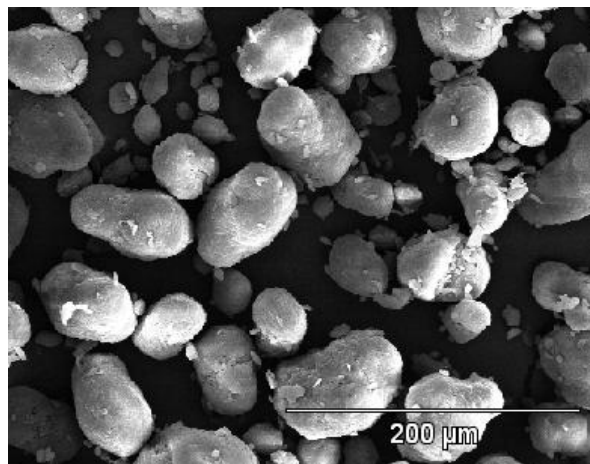


Figure 2. Image of PA-12 virgin obtained by SEM.

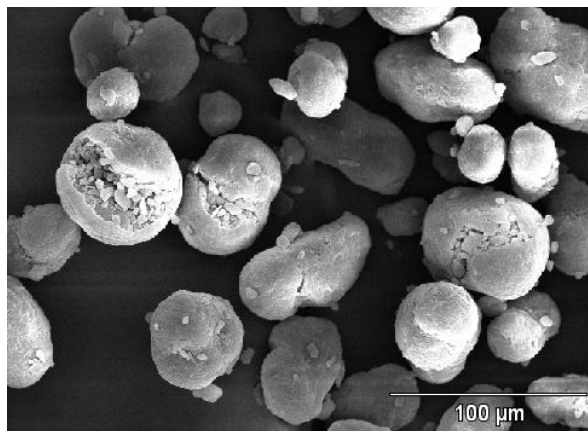


Figure 3. Image of PA-12 recycled obtained by SEM.

3.3. Proximate analysis

The average values of proximate analysis are described in Tab. 2. The obtained values for moisture and ash proportion signalizes for the applicability of residual PA-12 in thermal processes. The high proportion of volatile matter means a large conversion of this material in gas and tar, in the same way, the low value for ash means that, after the thermal degradation of polyamides, will remain just a few, or almost nothing, solid residue. These characteristics are fundamental to evaluate the behavior of PA-12 during the thermal treatment.

Table 2. Results of proximate analysis and standard deviation of PA2200 and DF12.

	Moisture ⁽¹⁾ (%)	Volatile matter (% d.b.)	Fixed carbon (% d.b.)	Ash (% d.b.)
PA2200	0.77 ± 0.48	99.47 ± 0.11	0.17 ± 0.04	0.36 ± 0.08
DF12	0.85 ± 0.59	99.47 ± 0.11	0.19 ± 0.04	0.34 ± 0.08

⁽¹⁾: Values calculated in wet basis. May change according local humidity and temperature.

3.4. Ultimate analysis

The results from ultimate analysis of PA-12 (Tab. 3) confirmed the homogeneity of the materials. The values of elementary fractions (C, H, N and O) obtained for PA2200 and DF12 shown insignificants variances.

Realizing a comparison between the obtained results of PA-12 and another synthetic polymer, as unsaturated polyester (UP) studied by Da Silva (2005), can be observed that the element carbon constitutes around 75 % of the polyamides, in other way, the carbon represents around 40 % of UP. Even the UP having the others masses fractions bigger than PA-12, the UP has a fraction of inert material (ashes). By contrast, it does not happen with the polyamides (Fig. 4).

Table 3. Results and standards deviation of elementary analysis obtained for PA2200 and DF-12.

	C	H	N	O ⁽¹⁾
PA2200	72.26 ± 0.08	12.08 ± 0.06	7.14 ± 0.07	8.53 ± 0.08
DF12	72.21 ± 0.15	12.22 ± 0.01	7.19 ± 0.13	8.40 ± 0.01

⁽¹⁾: Calculated by difference.

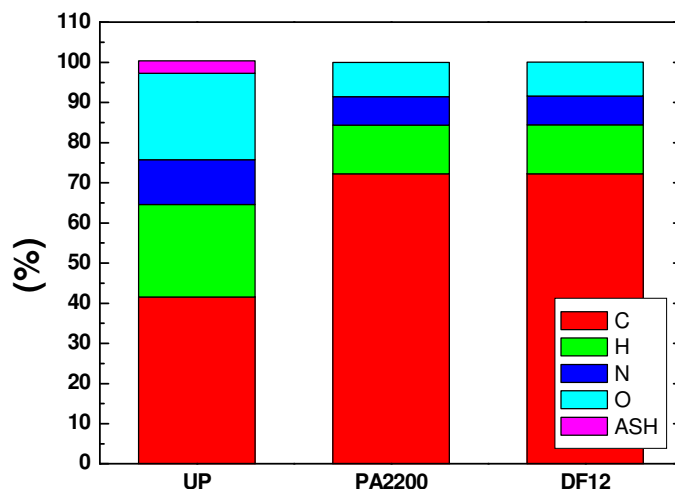


Figure 4. Comparison between ultimate analysis of unsaturated polyester and polyamides.

3.5. High heating value

Table 4 shows HHV values found for polyamides. The obtained numbers are substantially elevated and very close to that found by others authors for different types of synthetics materials, as shown in Fig. 5.

However, even it having a good HHV, the thermal degradation of PA-12 may produce toxics gases as NH_3 , HCN , CO , CO_2 and N_2 , according Nielsen *et al.* (1995). The occurrence of these substances could mean the necessity of some kind of gas treatment during the process, if probed the applicability of PA-12 as industrial fuel.

Table 4. High heating value of polyamides and standard deviation.

	PA2200 (MJ/kg)	DF12 (MJ/kg)
Average HHV	41.0 ± 0.5	43.8 ± 3.5

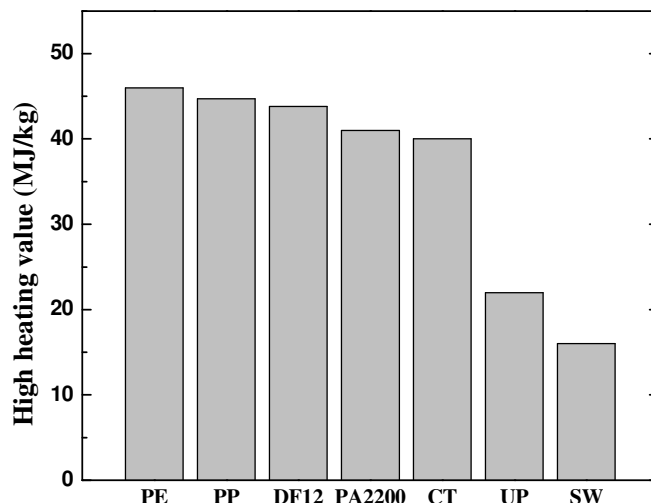


Figure 5. HHV of some synthetics materials: polyethylene (PE), Pinto *et al.* (2002); polypropylene (PP), Xiao *et al.* (2007); polyamides (DF12; PA2200); car tires (CT), Cunliffe e Williams (1998); unsaturated polyester (UP), Da Silva (2005); solid waste (SW), Matsuzawa *et al.* (2007).

3.6. Thermogravimetric analysis

The thermal degradation of DF-12 and PA2200, obtained by TGA (Fig. 6), show that the mass losses, which represents the elimination of volatile matter (T_E), occurs between the temperature range of 230 °C and 390 °C and the DTA curves (Fig. 7), show that the conversion optimum temperature (T_O) is around 320 °C and 340 °C. The T_O temperature obtained for both polyamides are lower than that observed in the virgin material. It demonstrates the material properties losses when submitted to a heat. The polyamides DF-12 and PA2200 showed similar behavior when submitted to heating. Herrera *et al.* (2001) described the conversion range between 350 °C and 475 °C. This discrepancy is probably due the heating rates used in each work (1, 5 and 10 °C min⁻¹, used by Herrera *et al.*, 2001). They described that, in air atmosphere, the degradation of material occurs around temperatures of 400 °C and 480 °C and the weight loss is 2 % higher to the degradation under nitrogen atmosphere.

Da Silva (2005) evaluating the thermal degradation of unsaturated polyester with fiber glass obtained T_O between the range of 270 °C and 380 °C, as function of heating rates employed. For the heating rate corresponding to 10 °C min⁻¹, the author found T_O of 300 °C, which is lower than the values obtained for PA-12. However, the corresponding T_E temperatures are more distant, as shown in Tab. 5. It means that the PA-12 are more thermally stable when compared to UP, needing more quantities of energy to realize its thermal degradation.

Table 5. Conversion optimum temperature (T_O) and volatile elimination limits temperature (T_E) of UP, PA2200 and DF12.

Material	T_O (°C)	T_E (°C)
Unsaturated Polyester	300	177 – 527
Polyamide PA2200	332	227 – 386
Polyamide DF12	333	237 – 395

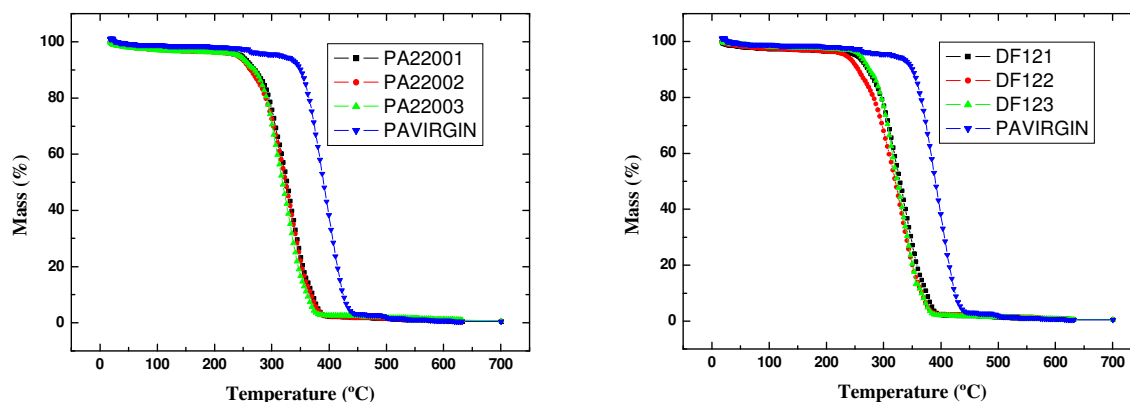


Figure 6. TGA of PA2200 e DF12.

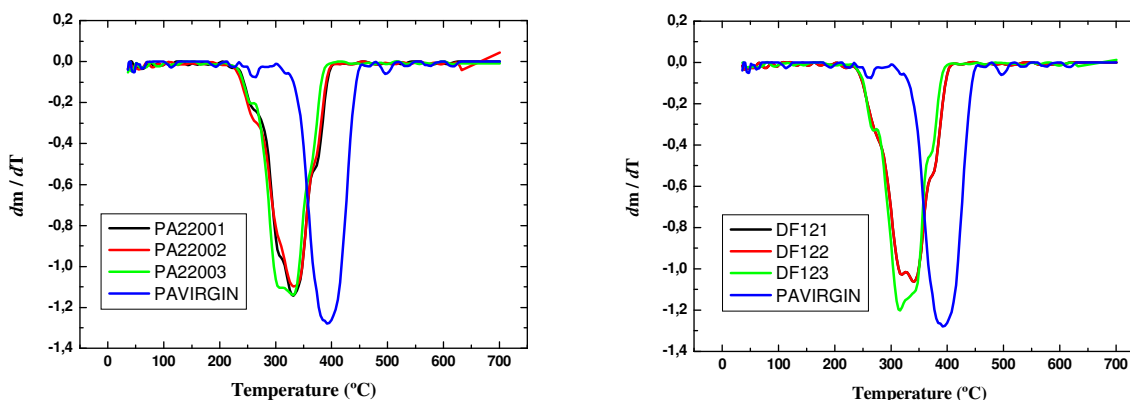


Figure 7. DTA of PA2200 e DF12.

4. CONCLUSIONS

The results obtained for volatile matter proportion, ash and HHV of polyamides makes them susceptible to thermal degradation. In all analyses the samples presented a similar behavior and were not observed several discrepancies between the results. It proved the homogeneity of PA-12, even when made-up for different companies and after submitted at SLS process. The characterization of investigated polyamides showed that the materials have a possible application as fuel in thermal processes. The next step consists in realize the pyrolysis of materials in bubbling fluidized bed, characterizing the gaseous and liquids products obtained and evaluating the applicability of these products, creating a cyclic process for utilization of the PA-12.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their gratitude to CenPRA for the samples, to Capes for the financial support and Environmental Chemical Group of Chemical Institute of UNICAMP (DQA/IQ).

6. REFERENCES

3D Systems, 2001. "DuraForm PA and GF: Materials for SLS Systems", Material Datasheet. 18 January, 2008 <http://www.3dsystems.com/products/datafiles/datasheets-1007/SLS/DS-DuraForm_PA_plastic_1207.pdf>.

- ASTM Standard D2015. "Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- ASTM Standard D3172-07a. "Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- ASTM Standard D3173-03. "Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- ASTM Standard D3174-04. "Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- ASTM Standard D3175-07. "Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- Berry, E., Brown, J.M., Connell, M., Craven, C.M., Efford, N.D., Radjenovic, A. and Smith, M.A., 1997, "Preliminary Experience with Medical Applications of Rapid Prototyping by Selective Laser Sintering", *Medical Engineering and Physics*, Vol.19, No. 1, pp. 90-96.
- Bridgwater, A. V. and Bridge, S. A., 1991. "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation". Ed. Elsevier, New York, 377p.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T., 1998. "Composition of Oils Derived from the Batch Pyrolysis of Tyres", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.44, pp.131-152.
- Czégény, Zs and Blazsó, M., 2001. "Thermal Decomposition of Polyamides in the Presence of Poly(Vinyl Chloride)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.58-59, pp. 95-104.
- Da Silva, G.F., 2005. "Kinetic Study of the Pyrolysis of Unsaturated Polyester with Fiberglass using Thermogravimetric Analysis and Bubbling Fluidized Bed", Doctoral Thesis, Faculty of Mechanical Engineering, Campinas State University, Campinas, São Paulo, Brazil.
- Dieckens Jr., et al., 1994. "Method of Recovering Recyclable Unsintered Powder from the Part Bed of a Selective Laser-Sintering Machine", U.S. Patent, No. 5,304,329.
- Dimov, S.S., Pham, D.T., Lacan, F. and Dotchev, K.D., 2001. "Rapid Tooling Applications of the Selective Laser Sintering Process", *Assembly Automation*, Vol.21, No. 4, pp. 296-302.
- EOS GmbH, 2007, "Fine Polyamide PA2200 for EOSINT P", Material Datasheet. 18 January 2008 <<http://www.eos.info/products/plastic-laser-sintering/materials.html?L=1#c361>>.
- Gibson, I., Cheung, L.K., Chow, S.P., Cheung, W.L., Beh, S.L., Savalani, M. and Lee, S.H., 2006. "The use of Rapid Prototyping to Assist Medical Applications", *Rapid Prototyping Journal*, Vol.12, No. 1, pp. 53-58.
- Herrera, M., Matuschek, G. and Kettrup, A., 2001. "Main Products and Kinetics of the Thermal Degradations of Polyamides", *Chemosphere*, Vol.42, pp. 601-607.
- Howard, J.R., 1989. "Fluidized Bed Technologies: Principles and Applications", Adam Hilger Publishers, Bristol, England, 214p.
- Kruth, J.P., Wang, X., Laoui, T. and Froyen, L., 2003. "Lasers and Materials in Selective Laser Sintering", *Assembly Automation*, Vol.23, No. 4, pp. 357-371.
- Lohfeld, S., Barron, V. and McHugh, P.E., 2005. "Biomodels of Bone: A Review", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol.33, No. 10, pp. 1295-1311.
- Matsuzawa, Y., Mae, K., Hasegawa, I., Suzuki, K., Fujiyoshi, H., Ito, M. and Ayabe, M., 2007. "Characterization of Carbonized Municipal Waste as Substitute for Coal Fuel", *Fuel*, Vol.86, pp. 264-272.
- Nielsen, M., Jurasek, P., Hayashi, J. and Furimsky, E., 1995. "Formation of Toxic Gases during Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Nylons", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.35, pp. 43-51.
- Pham, D.T. and Gault, R.S., 1998. "A Comparison of Rapid Prototyping Technologies", *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol.38, pp. 1257-1287.
- Pinto, F., Franco, C., André, R.N., Miranda, N., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., 2002. "Co-gasification Study of Biomass Mixed with Plastic Wastes", *Fuel*, Vol.81, pp. 291-297.
- Rosa, E.L.S., Oleskovicz, C.F. and Aragão, B.N., 2004. "Rapid Prototyping in Maxillofacial Surgery and Traumatology: Case Report", *Braz. Dent. J.*, Vol.15, No. 3, pp. 243-247.
- Upcraft, S. and Fletcher, R., 2003. "The Rapid Prototyping Technologies", *Assembly Automation*, Vol.23, No. 4, pp. 318-330.
- Welgos, R.J., 1985. "Polyamides, Plastics", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ed., John Wiley and Sons, Vol.11, pp. 445-475.
- Xiao, R., Jin, B., Zhou, H., Zhong, Z. and Zhang, M., 2007. "Air Gasification of Polypropylene Plastic Waste in Fluidized Bed Gasifier", *Energy Conversion and Management*, Vol.48, pp. 778-786.

7. RESPONSABILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.