

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

LARISSA MACHADO ALVARENGA

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE EMBALAGENS CARTONADAS E
SEUS COMPONENTES PUROS: UMA AVALIAÇÃO CINÉTICA**

SÃO MATEUS
2013

LARISSA MACHADO ALVARENGA

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE EMBALAGENS CARTONADAS E
SEUS COMPONENTES PUROS: UMA AVALIAÇÃO CINÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira.

SÃO MATEUS
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

A473p Alvarenga, Larissa Machado, 1988-
Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus
componentes puros : uma avaliação cinética / Larissa Machado
Alvarenga. – 2013.
109 f. : il.

Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Pirólise. 2. Reciclagem – Indústria. 3. Cinética química. 4.
Termogravimetria. I. Lira, Taisa Shimosakai de. II. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito
Santo. III. Título.

CDU: 620.9

LARISSA MACHADO ALVARENGA

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE EMBALAGENS CARTONADAS E
SEUS COMPONENTES PUROS: UMA AVALIAÇÃO CINÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Aprovada em 06 de setembro de 2013.

COMISSÃO EXAMINADORA

**Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira
(Orientadora - PPGEN/UFES)**

**Prof. Dr. Marcelo Silveira Bacelos
(PPGEN/UFES)**

**Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche
(PPGEN/UFES)**

**Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(PPGEQ/UFU)**

*Aos meus pais, por seu amor incondicional, apoio e carinho em
todos os momentos da minha vida.*

*Ao meu irmão, que à sua maneira está sempre ao meu lado me
dando forças e torcendo pelo meu sucesso.*

Ao William por todo o seu amor, carinho, compreensão e incentivo.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me concedido força e persistência para chegar até aqui.

À minha orientadora, Prof^a. Taisa Shimosakai de Lira, pela sua confiança, dedicação, compreensão e amizade, bem como por todo o conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Marcelo Silveira Bacelos por me incentivar a trabalhar com as embalagens cartonadas e por sua contribuição valiosa na escrita e publicação do meu primeiro artigo em periódico internacional. Todos os seus conselhos e sugestões foram muito importantes para a evolução deste trabalho.

Aos Professores Marcos Antonio de Souza Barrozo e Thiago Padovani Xavier pelo apoio e ajuda na realização das análises feitas na Universidade Federal de Uberlândia e na escrita do artigo.

Ao Prof. Leonardo da Silva Arrieche pela participação na banca de avaliação e contribuição para a melhoria desta dissertação.

Às alunas de IC, Priscilla e Kamilla, por me ajudarem na realização da análise imediata dos materiais.

Às minhas avós, Alinie e Ilman, pelo carinho constante e por acreditarem na minha dedicação aos estudos.

À minha família e amigos por estarem sempre presentes e por me animarem a continuar persistindo nos meus sonhos.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

"O otimismo é a fé que leva à realização. Nada pode ser feito sem esperança ou confiança." (Helen Keller)

RESUMO

Muitos processos têm sido utilizados para a reciclagem dos resíduos de embalagens cartonadas. A pirólise se destaca como uma tecnologia promissora capaz de separar o alumínio do polietileno e gerar produtos com maior poder calorífico. Neste trabalho, realizou-se um estudo das reações de pirólise dos resíduos cartonados e de seus componentes puros, a fim de estimar os parâmetros cinéticos destas reações. Para isto, análises termogravimétricas isotérmicas e dinâmicas foram realizadas e dois diferentes tipos de modelos cinéticos foram utilizados: os isoconversionais e o das reações paralelas independentes (RPI). Os modelos isoconversionais permitiram calcular a energia de ativação global da reação de pirólise dos materiais, de acordo com as suas conversões. Os valores de energia de ativação obtidos com os modelos de Ozawa, K-A-S e Starink para a pirólise das embalagens cartonadas foram semelhantes (168,30; 166,54 e 166,78 kJ.mol^{-1}), assim como aqueles encontrados para o polietileno (137,41; 132,49; 132,98 kJ.mol^{-1}) e para o papel cartão (155,66; 153,46; 153,69 kJ.mol^{-1}). Entretanto, o método de Kissinger estimou menores valores de energia de ativação para as embalagens cartonadas (121,42 kJ.mol^{-1}) e para o papel cartão (144,89 kJ.mol^{-1}), e um maior valor para a energia de ativação do polietileno (155,15 kJ.mol^{-1}). O modelo RPI, por sua vez, permitiu calcular os parâmetros cinéticos de cada um dos subcomponentes da embalagem cartonada e do papel cartão. Os valores estimados para os parâmetros cinéticos dos subcomponentes dos materiais permaneceram dentro da faixa de valores encontrada na literatura. A perda de massa dos materiais simulada com o modelo RPI apresentou um bom ajuste aos dados experimentais obtidos por termogravimetria, com valores de desvios na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em outros trabalhos na literatura. Foi realizada ainda, uma análise de sensibilidade paramétrica do modelo RPI, através da qual se pode verificar que a energia de ativação afetou a conversão total dos materiais de forma mais acentuada do que o fator pré-exponencial. Em geral, este trabalho contribuiu na avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos cinéticos utilizados e para o cálculo dos parâmetros cinéticos da pirólise dos materiais.

Palavras-chave: Reciclagem. Modelos cinéticos. Análise termogravimétrica.

ABSTRACT

Many processes have been used for recycling of carton packaging wastes. The pyrolysis highlights as a promising technology to be used for recovering the aluminum from polyethylene and generating products with high heating value. In this research, a study on pyrolysis reactions of carton packaging wastes and its pure components was performed in order to estimate the kinetic parameters of these reactions. For this, dynamic and isothermal thermogravimetric analyses were carried out and two different kinds of kinetic models were used: the isoconversional and Independent Parallel Reactions (IPR). Isoconversional models allowed to calculate the overall activation energy of the material pyrolysis reaction, in according to their conversions. The activation energy values obtained with Ozawa, KAS and Starink models for carton packaging pyrolysis were similar (168.30, 166.54 and 166.78 kJ.mol^{-1}), as well as the results found for polyethylene (137.41, 132.49, 132.98 kJ.mol^{-1}) and cardboard (155.66, 153.46, 153.69 kJ.mol^{-1}). Nevertheless, the Kissinger method the method of Kissinger estimated lower values of activation energy for carton packaging (121.42 kJ.mol^{-1}) and cardboard (144.89 kJ.mol^{-1}), and a higher value for polyethylene activation energy (155.15 kJ.mol^{-1}). The IPR model, in turn, allowed the calculation of kinetic parameters of each one of the carton packaging and paperboard subcomponents. The estimated values for the kinetic parameters of the material subcomponents were within the range of values found in the literature. The mass loss of materials simulated with the RPI model showed a good fit to the experimental data obtained by thermogravimetry, presenting deviation values in the same order of magnitude as those found in other literature studies. It was also performed a parametric sensitivity analysis of IPR model, that shown that the activation energy affected the total conversion of the material more strongly than the pre-exponential factor. In general, this work contributed to the quality evaluation of the kinetic models adjustment and for the calculation of the kinetic parameters of material pyrolysis.

Keywords: Recycling. Kinetic models. Thermogravimetric analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da embalagem cartonada.....	21
Figura 2- Corte transversal da embalagem cartonada mostrando as diferentes espessuras das suas multicamadas.....	22
Figura 3- Estrutura química da celulose.....	26
Figura 4- Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose.....	27
Figura 5- Unidades estruturais precursoras da lignina.....	28
Figura 6- Representação esquemática da lignina de eucalipto.....	29
Figura 7- Hidrapulper antes e após o processo de desagregação.....	36
Figura 8- Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c).....	45
Figura 9- Comparação entre curvas TG e DTG.	47
Figura 10- Exemplo da aplicação do modelo cinético RPI à pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte (15 K/min).	51
Figura 11- Amostras dos materiais utilizados: (a) Resíduos de embalagem cartonada; (b) Polietileno de baixa densidade puro; (c) Papel cartão duplex.....	55
Figura 12- Equipamento utilizado na análise elementar das amostras de embalagem e seus componentes puros - <i>CHNS-932 Leco</i>	57
Figura 13- Equipamento DTG-60H Shimadzu, utilizado nos experimentos de termogravimetria (UFU).....	58
Figura 14- Esquema da aplicação do algoritmo de Evolução Diferencial.....	64
Figura 15- Perda de massa isotérmica em diferentes temperaturas, para: (a) Embalagem cartonada; (b) Papel cartão; (c) Polietileno.	69
Figura 16- Curva experimental da perda de massa percentual (TG) em função da temperatura a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) Polietileno; (b) Papel cartão; (c) Embalagem cartonada.....	71
Figura 17- Curva experimental da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) Polietileno, (b) Papel cartão, (c) Embalagem cartonada.	72
Figura 18- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise da embalagem cartonada: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.	74
Figura 19- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise do papel cartão: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.	75
Figura 20- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise do polietileno: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.....	76

Figura 21- Cálculo da energia de ativação da reação de pirólise por meio do método de Kissinger, para os seguintes materiais: (a) Embalagem Cartonada, (b) Papel cartão, (c) Polietileno.....	79
Figura 22- Resíduos como função dos valores preditos, para os modelos de: (a) Ozawa, (b) K-A-S, (c) Starink and (d) Kissinger para a reação de pirólise das embalagens cartonadas (1), papel cartão (2) e polietileno (3).....	80
Figura 23- Decomposição do polietileno de baixa densidade: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo de reação global; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta= 20$ K/min.	83
Figura 24- Decomposição total e individual dos subcomponentes do papel cartão: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta= 20$ K/min.	84
Figura 25- Decomposição total e individual dos subcomponentes do papel cartão: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta= 20$ K/min.	86
Figura 26- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise da embalagem cartonada para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação.	89
Figura 27- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise do papel cartão para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação.....	89
Figura 28- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise do polietileno para perturbações de 1% nos parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação.	90

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 – Ciclo de vida das embalagens cartonadas	34
Fluxograma 2 – Rotas de reciclagem das embalagens cartonadas	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores da composição do papel cartão encontrados na literatura.	31
Tabela 2- Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008.	32
Tabela 3- Principais processos básicos de pirólise.	40
Tabela 4- Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.	60
Tabela 5- Parâmetros do modelo RPI para a taxa de aquecimento de 20°C/min (k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	65
Tabela 6- Análise imediata dos materiais utilizados neste trabalho.	67
Tabela 7- Valores de referência encontrados na literatura para umidade e cinzas do papel cartão e da embalagem cartonada.	67
Tabela 8- Resultados da análise elementar dos materiais e valores de referência encontrados na literatura.	68
Tabela 9- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise da embalagem cartonada.	77
Tabela 10- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise do papel cartão.	77
Tabela 11- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise do polietileno.	78
Tabela 12- Energias de ativação obtidas da literatura.	81
Tabela 13- Parâmetros cinéticos para a pirólise do polietileno: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	82
Tabela 14- Parâmetros cinéticos para a pirólise do papel cartão: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	83
Tabela 15- Parâmetros cinéticos para a pirólise da embalagem cartonada: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	85
Tabela 16- Energias de ativação encontradas na literatura para a lignina.	87
Tabela 17- Energias de ativação médias obtidas com o modelo RPI.	91
Tabela 18- Energias de ativação médias obtidas dos diferentes modelos cinéticos.	92

LISTA DE SÍMBOLOS

c	– Fração mássica dos subcomponentes do material.....	[%]
E_a	– Energia de ativação.....	[kJ.mol ⁻¹]
k	– Constante da velocidade.....	[s ⁻¹]
k_0	– Fator pré-exponencial.....	[s ⁻¹]
m	– Massa de sólido em um dado instante de tempo.....	[mg]
m_0	– Massa inicial de sólido.....	[mg]
m_∞	– Massa residual de sólido.....	[mg]
n	– Ordem de reação.....	[–]
R	– Constante universal dos gases.....	[kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
r^2	– Coeficiente de correlação.....	[–]
T	– Temperatura.....	[K]
T_0	– Temperatura inicial.....	[K]
T_{max}	– Pico de maior temperatura na curva DTG.....	[K]
t	– Tempo.....	[s]
X	– Conversão.....	[–]
β	– Taxa de aquecimento.....	[K.min ⁻¹]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Embalagens Cartonadas	20
2.1.1 Estrutura da embalagem	21
2.1.1.1 Alumínio	22
2.1.1.2 Papel cartão	24
2.1.1.3 Polietileno	31
2.1.2 O descarte e a reciclagem das embalagens cartonadas	32
2.1.2.1 Reciclagem das fibras de papel	35
2.1.2.2 Reciclagem do Polietileno/Alumínio	37
2.2 Pirólise de resíduos	38
2.2.1 Tipos de pirólise	39
2.2.2 Aplicações da pirólise	41
2.3 Técnicas de análise térmica	43
2.3.1 Análise termogravimétrica (TG)	44
2.3.2 Termogravimetria derivada (DTG)	46
2.4 Cinética de degradação térmica	47
2.4.1 Modelos cinéticos de degradação térmica	48
2.4.1.1 Métodos isoconversionais	49
2.4.1.2 Método das reações paralelas independentes (RPI)	50
2.4.2 Estimativa de parâmetros empregando o algoritmo de evolução diferencial	52
2.4.3 Análise de sensibilidade paramétrica	53
2.5 Conclusões	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55

3.1 Materiais.....	55
3.2 Caracterização das amostras.....	56
3.2.1 Análise imediata.....	56
3.2.2 Análise elementar	56
3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
3.4 Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica	58
3.4.1 Modelos isoconversionais.....	58
3.4.2 Modelo cinético de reações paralelas independentes (RPI).....	61
3.4.3 Estimativa dos Parâmetros Cinéticos usando o Algoritmo de Evolução Diferencial (ED).....	63
3.4.4 Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético RPI.....	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1 Análise imediata e elementar	67
4.2 Análises termogravimétricas	69
4.2.1 Análise termogravimétrica isotérmica	69
4.2.2 Análise termogravimétrica dinâmica	70
4.3 Cálculo da energia de ativação global - Métodos isoconversionais	74
4.4 Cálculo dos parâmetros cinéticos – Modelo RPI.....	81
4.5 Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético RPI	88
4.6 Comparação entre as energias de ativação obtidas com os modelos cinéticos Isoconversionais e o modelo RPI.....	91
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	93
5.1 Conclusões	93
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	95
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, diariamente, milhares de toneladas dos mais variados tipos de resíduos sólidos são gerados, principalmente nas grandes cidades. A disposição final dos resíduos urbanos em lixões e aterros sanitários constitui um problema de grande impacto ao meio ambiente. Deste modo, a busca por maneiras de reaproveitar os resíduos produzidos pelo homem tem se tornado um dos grandes desafios da atualidade.

Dentre os resíduos encontrados com frequência nos grandes centros urbanos, destacam-se as embalagens cartonadas, que tem desempenhado um papel importante na conservação de produtos alimentícios, pois é capaz de mantê-los longe de micro-organismos, como bactérias, e ainda de preservá-los durante meses, sem a necessidade de refrigeração e conservantes (ZORTEA, 2001). Estas embalagens são formadas por materiais (alumínio, polietileno e papel cartão) que possuem alto valor agregado e dificilmente são degradados em condições naturais, podendo causar sérios impactos ambientais. O período de decomposição do alumínio é de 100 a 500 anos, enquanto que o plástico leva de 100 a 300 anos e o papel de 2 a 5 meses, para ser degradado (SOUZA, 2011). Desta maneira, a utilização de tecnologias para a reciclagem de embalagens cartonadas apresenta-se como uma alternativa promissora, tanto do ponto de vista ambiental como, também, socioeconômico, pois permite reduzir a quantidade destes resíduos sólidos em lixões e aterros sanitários e ainda reutilizar as matérias-primas recicladas.

O início do processo de reciclagem da embalagem acontece na indústria de papel, onde finas camadas de polietileno e alumínio são separadas das fibras de celulose em um equipamento chamado "hidrapulper". As fibras de celulose recicladas podem ser usadas na produção de papelão ondulado, embalagem para ovos, papel toalha, entre outros. As camadas de alumínio e polietileno podem ser recuperadas de diferentes formas: na geração de energia através da incineração, na injeção e moldagem do compósito (alumínio/polietileno) para a produção de peças plásticas, na prensagem a altas temperaturas para a produção de placas e telhas. É possível ainda, a recuperação do polietileno e alumínio em fornos de pirólise, que surge como

uma boa alternativa, pois permite também gerar produtos com alto poder calorífico (carvão, gases e bio-óleo) que podem ser utilizados para a geração de energia.

A pirólise consiste na decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência parcial ou total de um agente oxidante. A maior parte do interesse atual associado a esta tecnologia, tem foco em questões ambientais, uma vez que o processo apresenta uma forma atraente de reutilização de resíduos agrícolas e florestais, bem como de grande parte dos componentes dos resíduos sólidos municipais. Muitos pesquisadores têm estudado a reação de pirólise de diversos materiais, como por exemplo: materiais poliméricos (KOPINKE et al., 1996; COZZANI, 1997; ARTETXE et al., 2010; ELORDI et al., 2011), resíduos urbanos (ISLAM; BEG, 2004; OLAZAR et al., 2005; LOPEZ et al., 2010), materiais de origem animal (PUREVSUREN et al., 2004; AYLLÓN et al., 2006; WIGGERS et al., 2009) e produtos agrícolas (GONZÁLES et al., 2003; SHINOBI; KANRI, 2003; UZUN et al., 2006). Recentemente, no Brasil, um grupo de pesquisadores tem contribuído para secagem e pirólise de resíduos de embalagens cartonadas (BACELOS et al., 2009; BACELOS; FREIRE, 2012; ALVARENGA et al., 2012; MARQUES et al., 2012), lidando com rotas de fabricação de placas e telhas (reaproveitamento do polietileno e do alumínio) e com a tecnologia de pirólise (recuperação do alumínio e geração de produtos com alto poder calorífico).

O projeto e a otimização do funcionamento de um reator de pirólise requer o conhecimento dos parâmetros cinéticos da reação, tais como a energia de ativação e o fator pré-exponencial. Estes permitem saber qual a energia mínima necessária para que a reação ocorra e o tempo de formação dos produtos. Deste modo, o uso de modelos cinéticos, tais como os isoconversionais e o das reações paralelas independentes, é recomendado como uma forma confiável para obtenção de informações cinéticas consistentes a partir de dados termogravimétricos (TG) (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999). As técnicas de análises térmicas, em particular a termogravimétrica, permite a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida.

Várias pesquisas têm investigado os mecanismos de pirólise dos principais componentes da embalagem cartonada: papel cartão (material lignocelulósico) e polietileno (CONESA et al., 1994; MILOSAVLJEVIC et al., 1996; VÖLKER;

RIECKMANN, 2002; AGUADO et al., 2002; LOULOU et al., 2003; PAIK; KAR, 2009; QU et al., 2011; CHAOS et al., 2013). Porém, poucas têm analisado a reação de pirólise das embalagens cartonadas (WU; LIU, 2001; KORKMAZ et al., 2009) e avaliado a sua cinética para obter a energia de ativação utilizando modelos disponíveis na literatura (WU; CHANG, 2001; REYES et al., 2001).

Portanto, o objetivo geral deste trabalho é contribuir com o estudo cinético da reação de pirólise das embalagens cartonadas e seus componentes puros, e de forma específica:

- utilizar dados termogravimétricos para estimar os parâmetros cinéticos da reação, através do uso de alguns modelos apresentados na literatura, tais como os modelos isoconversionais de Ozawa, Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose e Starink e o modelo das reações paralelas independentes (RPI).
- avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais, e comparar os valores dos parâmetros estimados com os valores reportados na literatura.
- realizar uma análise de sensibilidade paramétrica a fim de determinar o efeito dos parâmetros cinéticos sobre o modelo RPI.

A seguir apresentam-se os capítulos referentes ao desenvolvimento desta dissertação. No Capítulo 2 é realizada uma revisão da literatura, na qual se destacam: as características da embalagem cartonada e de seus componentes puros e o processo de reciclagem de seus resíduos; o processo de pirólise; as técnicas analíticas de termogravimetria; a cinética de degradação térmica, e ainda, os modelos utilizados neste trabalho para a estimativa dos parâmetros cinéticos. O Capítulo 3 descreve a metodologia experimental empregada para a realização desta pesquisa. O Capítulo 4 aborda os resultados obtidos, referentes à caracterização dos resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros e a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica desse material. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões referentes ao estudo realizado e também sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Embalagens Cartonadas

O uso isolado de diferentes materiais de embalagens, algumas vezes, não é suficiente para determinados produtos. Assim, com o intuito de atender as funções da embalagem, buscar a minimização de custos e alcançar resultados competitivos, surgiram os materiais combinados ou compósitos, que maximizam as propriedades de cada matéria-prima utilizada em sua fabricação (BORGES, 2007).

Um bom exemplo do uso de materiais combinados são as **embalagens cartonadas** (também conhecidas como embalagens assépticas, longa vida ou, ainda, multicamadas). Em geral, estas embalagens são utilizadas para o armazenamento de alimentos líquidos e viscosos, tais como leites, sucos, molhos, dentre outros produtos culinários.

As Embalagens cartonadas foram inventadas por Ruben Rausing e começaram a ser comercializadas na Suécia no ano de 1952, desde então tem desempenhado um papel importante na conservação de produtos alimentícios, de modo que o seu consumo tem aumentado bastante por todo o mundo.

No Brasil, estas embalagens foram introduzidas em 1957, sendo muito bem aceitas pelos seguintes motivos: possibilitam a preservação dos alimentos sem adição de conservantes, e ainda permitem o transporte de produtos perecíveis em longas distâncias, fato comum em países com grande extensão territorial, sem a necessidade de refrigeração, chegando ao destino em perfeito estado e pronto para o consumo (CEMPRE, 2013).

Segundo a ABRE (2012), a demanda mundial de embalagens cartonadas deve crescer 9,1% ao ano, movimentando cerca de US\$ 36 bilhões em 2015. Este crescimento ocorre principalmente devido ao aumento do número de aplicações, custo e os benefícios de conveniência ligados à embalagem asséptica, de forma especial, em termos de transporte e armazenamento em temperatura ambiente.

2.1.1 Estrutura da embalagem

A embalagem cartonada consiste de um laminado composto por três materiais, papel cartão duplex, polietileno de baixa densidade e alumínio, distribuídos em seis camadas (Figura 1). Cada um dos componentes possui uma função. O papel dá suporte mecânico e resistência à embalagem, além de receber a impressão dos rótulos; o polietileno é usado para isolar o papel da umidade (camada externa), impedir o contato direto do alumínio com os alimentos (camada interna) e nas camadas intermediárias promovem a adesão entre os materiais; e o alumínio é o que realmente protege o alimento, criando uma barreira contra a entrada de luz, de ar, contaminantes e a perda de aromas e vitaminas (SEIDEL, 2004).

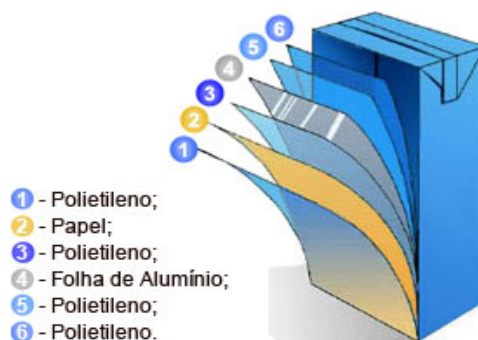


Figura 1- Estrutura da embalagem cartonada.

Fonte: Tetra Pak (2013).

O polietileno apesar de estar presente em um maior número de camadas, não corresponde a maior porcentagem em peso da embalagem. A Figura 2 ilustra o corte transversal da estrutura desta, mostrando que a camada de maior espessura é a de papel duplex, responsável por 75% em peso, enquanto o polietileno de baixa densidade corresponde a 20% e o alumínio, a 5%.

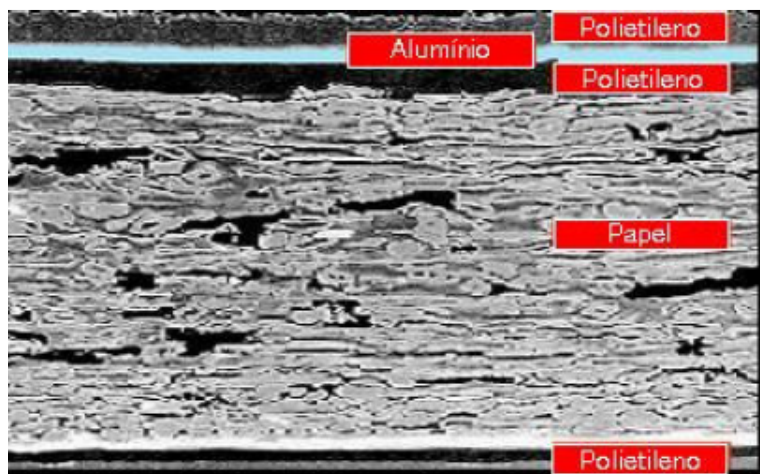


Figura 2- Corte transversal da embalagem cartonada mostrando as diferentes espessuras das suas multicamadas.

Fonte: ABREU (2003).

A embalagem cartonada é um ótimo exemplo da combinação de alguns materiais para a otimização das características de cada um deles. O método de obtenção deste tipo de embalagem é a laminação por extrusão, em que uma camada de plástico derretido é aplicada por meio de uma fenda estreita em um cabeçote próximo a uma folha de papel ou filme que se movimenta. Com o material da embalagem completamente formado, estes são enviados para as indústrias alimentícias, onde os produtos são envasados e seguem então, para serem vendidos (SEIDEL, 2004; HANLON, 1971).

Com o objetivo de facilitar o entendimento das embalagens cartonadas, serão apresentadas a seguir, as propriedades de cada uma das três matérias-primas utilizadas em sua produção.

2.1.1.1 Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, no entanto é o metal mais novo a ser utilizado em escala industrial. Durante seus primeiros usos, este metal não era conhecido em sua forma atual e a sua produção comercial só começou há cerca de 150 anos. Isso provavelmente ocorreu devido ao fato de que o alumínio não é encontrado diretamente em estado metálico na natureza, tendo sido

isolado pela primeira vez pelo físico dinamarquês Hans Christian Oersted no ano de 1825. Porém, somente em 1855 foi divulgado o primeiro processo de obtenção de alumínio em escala industrial, desenvolvido separadamente pelo norte-americano Charles Martin Hall e pelo francês Paul Louis Toussaint Héroult. O processo ficou conhecido como Hall-Héroult. Nos dias atuais, o alumínio é obtido a partir da mineração da bauxita e segue para etapas posteriores de refinaria e redução (ABAL, 2013).

No Brasil a indústria de alumínio surgiu em 1917, com a instalação da Companhia Paulista de Artefatos de Alumínio, que dependia totalmente de importações do produto primário. Neste mesmo ano, a produção mundial do metal alcançou pela primeira vez o valor de um milhão de toneladas. Sendo que a instalação das primeiras fábricas de alumínio primário no país ocorreu somente a partir dos anos 1950 (ABAL, 2013).

Atualmente, o alumínio tem sido bastante utilizado nos diversos segmentos industriais, até mesmo na indústria de embalagens por ter as características favoráveis de ser um material leve, maleável/soldável e durável. Além disso, existem outros pontos positivos, tais como: apresentar uma excelente condutividade elétrica ou térmica, ser resistente a corrosão, impermeável e opaco, o que evita a passagem de oxigênio, umidade e luz, não permitindo assim, que os produtos armazenados neste tipo de embalagem sejam contaminados ou deteriorados (ABAL, 2013).

A etapa do processo de produção do alumínio conhecida como laminação transforma o metal em chapas planas ou bobinadas, discos e folhas. As folhas de alumínio de espessuras variadas são utilizadas na fabricação de embalagens rígidas, flexíveis, descartáveis, entre outras. Essa forma de apresentação faz com que seja possível combinar o metal com outros materiais a fim de obter outros tipos de embalagens, tais como as cartonadas.

Segundo Hanlon (1971), as folhas de alumínio com espessuras acima de 18 μm são impermeáveis à umidade e gases e não são afetadas pela luz ou por temperaturas abaixo de 288°C. Abaixo desse valor de espessura, as folhas podem apresentar microfuros que comprometem o seu desempenho como barreira protetora na estrutura de embalagens. A resistência química destas folhas a gorduras e solventes é boa, mas a ácidos (com exceção dos muito fracos) e aos álcalis é ruim, a não ser

que estas sejam cobertas com uma cera ou verniz. A resistência à tração é relativamente baixa, contudo, por meio de um trabalho a frio, esta resistência pode melhorar, fazendo com que as folhas possam ser usadas em embalagens que precisam ficar em ambientes a temperaturas baixas.

Outro aspecto favorável à utilização do alumínio em diversos ramos industriais é sua alta capacidade de ser reciclado sem perder suas propriedades físico-químicas. Isto faz com que o metal seja uma excelente alternativa, principalmente, para a fabricação de embalagens. Após vários anos de vida útil, eficiente e segura, o alumínio pode ainda ser reaproveitado, recuperando parte significativa do investimento inicial e economizando energia. O meio ambiente é o maior beneficiado com a reciclagem, devido à redução dos resíduos gerados e a economia de matérias-primas assegurada.

2.1.1.2 Papel cartão

O papel cartão é a matéria-prima que constitui essencialmente a estrutura das embalagens cartonadas. Produzido a partir de fibras de celulose das madeiras de Pinus, suas características principais são apresentar elevada gramatura e relativa rigidez, propriedades fundamentais para produção de pequenas caixas e cartuchos. Este tipo de papel pode ser encontrado nas seguintes formas: papel cartão branco, duplex ou triplex, cada um com suas determinadas características (BARROTI, 1988, apud SEIDEL, 2004).

O papel cartão branco é produzido a partir da polpa celulósica branqueada disposta em uma ou mais camadas. Já o cartão duplex, é composto por duas camadas, forro e suporte, com gramatura variando entre 200 e 600 g/m². O forro é a camada superior, fabricada com pasta química branqueada, monolúcida, com ou sem tratamento superficial e o suporte é a camada inferior, fabricada com pasta não branqueada e/ou aparas. O cartão triplex, por sua vez, é formado por três camadas, de modo que o suporte é forrado nas duas faces (ABTCP, 1994).

Neves (2000) afirma que o cumprimento de alguns requisitos de embalagem depende do controle de certas propriedades do material, tais como: rigidez e resistências à tração (índice de tração), ao arrebatamento (índice de arrebatamento), à dobra e à delaminação (mecânicas); absorção de água, lisura, capacidade de impressão, brilho, alvura e resistência ao arrancamento superficial das fibras (desempenho gráfico).

O papel cartão apresenta baixa resistência à umidade, que é uma característica relevante para o uso de embalagens, especialmente na indústria de alimentos. Esta condição pode ser modificada através do uso de alguns agentes químicos, conhecidos como aditivos, que podem ser de uso interno, quando são misturados à pasta de papel antes da formação da folha, ou externo, quando são aplicados de maneira superficial, na fase de acabamento do papel (DAMAS, 2008).

A matéria-prima fibrosa utilizada na fabricação do papel cartão provém da madeira. Logo, os componentes majoritários desta, que são a celulose, a hemicelulose e a lignina, também estarão presentes na estrutura do papel cartão, juntamente com os aditivos (matérias-primas não fibrosas) já mencionados anteriormente (SØRUM; TASK, 2001). A fim de entender melhor esses componentes, as suas características são mostradas a seguir:

- A. Celulose: é o composto orgânico mais abundante na natureza, e também o principal componente individual da madeira. Quimicamente, é constituída por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se unem linearmente por ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4), formando um polímero de alto peso molecular. A estrutura da celulose apresenta um grande número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias, enquanto que as intermoleculares formam a fibra vegetal mantendo as cadeias em um arranjo firme e compacto. Análises por raios-X mostram que esta fibra é constituída de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas), bem definidas. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, a solvatação e ainda a degradação microbiana. Já a região amorfa, é onde a fibra apresenta a sua maior flexibilidade (IPT, 1988). A estrutura química da Celulose é mostrada na Figura 3:

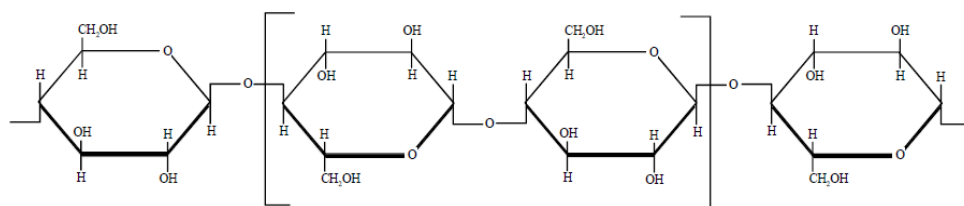


Figura 3- Estrutura química da celulose.

Fonte: Sørum e Task (2001).

O grau de polimerização (GP) da celulose é o número de unidades de β -D-glucose presentes nesta. Os valores médios de GP encontrados para a celulose estão na faixa de 1000 a 15000 (IPT, 1988).

A degradação térmica da celulose ocorre a temperaturas entre 240 e 390°C (CARDOSO, 2012). De modo que, em temperaturas abaixo de 300 °C acontece a redução do grau de polimerização da celulose, bem como a formação de radicais livres, eliminação de água, formação de grupos carbonila, carboxil e hidroperóxidos e o desprendimento de monóxido e dióxido de carbono, restando ao final, resíduos de finos de carvão (SHAFIZADEH, 1982; EVANS; MILNE, 1987). Já em temperaturas acima de 300°C, a decomposição da celulose envolve novas reações, que resultam em um produto líquido com até 87% em massa (PISKORZ et al., 1989 apud ZHU; LU, 2010).

B. Hemicelulose: é um conjunto de polímeros polissacarídeos ramificados e amorfos, os quais estão próximos da celulose nas paredes celulares das plantas e da lignina na lamela média. Apresenta baixos graus de polimerização (50 a 300), e devido à sua ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada é facilmente hidrolisável. Geralmente, polpas com alto teor de hemiceluloses produzem papéis de baixa opacidade, mas de elevadas resistências ao estouro e a tração (IPT, 1988). Em sua composição aparecem, em proporções variadas, pelo menos duas das seguintes unidades de açúcar (RESENDE, 2003): xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido

glucourônico e ácido metilglucourônico. As estruturas de algumas dessas moléculas são mostradas na Figura 4.

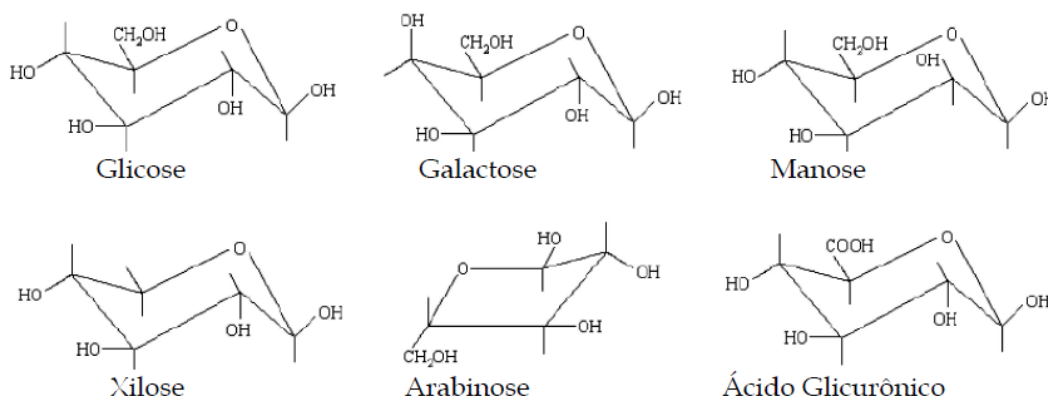


Figura 4- Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose.

Fonte: RESENDE (2003).

As hemiceluloses são termicamente menos estáveis que a celulose, e isso provavelmente acontece por causa da sua falta de cristalinidade. A sua degradação majoritária ocorre a temperaturas entre 160 e 360°C (CARDOSO, 2012). A maior parte dos mecanismos utilizados para decomposição de celulose também podem ser adotados para a decomposição da hemicelulose. Isso porque os produtos gerados pela degradação térmica da hemicelulose são semelhantes aos obtidos na degradação da celulose (SANTOS, 2011).

- C. Lignina: é um polímero amorfo e heterogêneo com uma cadeia tridimensional altamente ramificada e complexa. Encontrada em muitas plantas do reino vegetal, a lignina não apresenta a mesma constituição em todas elas. Dessa maneira, esta não deve ser considerada como uma substância química única, mas como uma classe de materiais correlatos (IPT, 1988; FERREIRA, 2010). A sua estrutura principal é derivada de unidades fenilpropanóides e provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool coniferílico; álcool sinapílico e álcool para-cumarílico, mostrados na Figura 5.

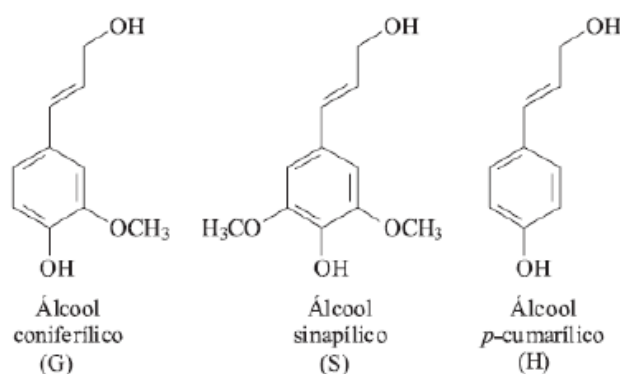


Figura 5- Unidades estruturais precursoras da lignina.

Fonte: BARBOSA et al. (2008).

A lignina é responsável por conferir rigidez à parede da célula vegetal e proteger os elementos vasculares da planta. Atua ainda como um agente permanente de ligação entre as células, criando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (IPT, 1988). Além disso, tecidos lignificados evitam a destruição microbiana e fúngica das fibras celulósicas (CARDOSO, 2012).

Dos subcomponentes do papel cartão já mencionados, a lignina é a mais estável termicamente, e também a mais complicada no aspecto dos mecanismos de degradação térmica. A decomposição da lignina é gradativa, começando por volta de 200°C e podendo seguir até os 850°C (CARDOSO, 2012). De modo que, a maior parte da lignina se degrada a altas temperaturas. Na degradação térmica da lignina há a produção de fenóis, provenientes da clivagem de éter e ligações carbono-carbono, além da formação de carvão residual e produtos tais como o metanol e o ácido acético (MOHAN et al., 2006; PÉREZ, 2004).

A Figura 6 mostra um esquema proposto para a estrutura da lignina:

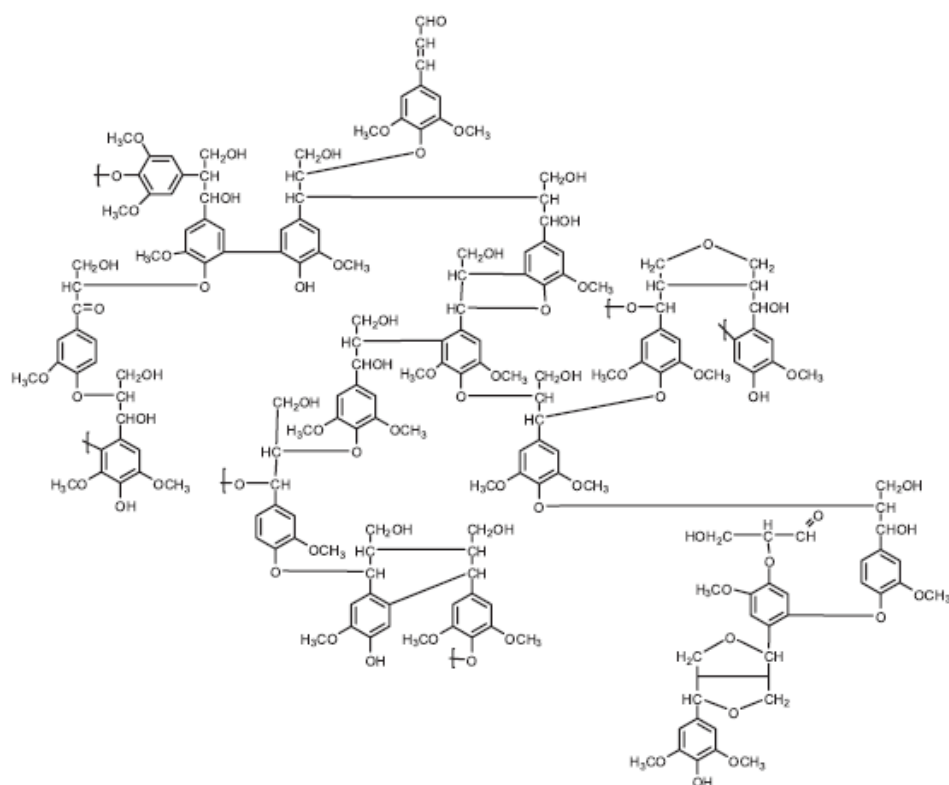


Figura 6- Representação esquemática da lignina de eucalipto.

Fonte: SANTOS et al. (2012).

D. Aditivos: matérias-primas não fibrosas, que em geral, são usadas com os objetivos de: conferir ao papel resistência a penetração de água, melhorar a dispersão de pigmentos, reduzir a tendência de formação de espuma, alterar a cor, aumentar a resistência do papel após a secagem, impedir o ataque bacteriano sobre o revestimento e servir como um lubrificante durante o processo produtivo (SØRUM; TASK, 2001). Os aditivos podem ser considerados funcionais, quando incrementam ou conferem novas propriedades ao papel, como fazem os agentes de colagem, agentes de resistência a seco e agentes de resistência a úmido. Além destes, existem ainda os aditivos de auxílio ao processo, que servem para ajudar na limpeza e desempenho das máquinas, tais como os agentes de retenção e drenagem, antiespumantes e agentes de controle microbiológicos (ABTCP, 1994).

Os agentes de colagem devem conferir ao papel resistência a penetração de água, e o seu uso está diretamente associado ao pH de trabalho do sistema. Na colagem a pH ácido (4,5 a 5,0), por exemplo, são utilizados a cola de breu

e o sulfato de alumínio, porém existe uma tendência em procurar obter colagens a pH mais elevado, próximo ao neutro, devido ao evidente ganho em qualidade por se trabalhar a pHs maiores. O problema é que as colas que podem ser usadas neste caso (colas sintéticas, como os dímeros de alquil ceteno (AKD) e ou de anidrido succínico (ASA)) são mais caras, e somente serão viáveis em alguns casos, como por exemplo, em papéis para embalagens de leite, sucos, vinho etc. que necessitam de alta resistência à penetração de líquidos. Além disso, o uso de colas de breu fortificadas ou do policloreto de alumínio (PAC) em substituição parcial ou total ao sulfato de alumínio são uma boa alternativa para se conseguir colagens a pH mais elevados (5,5 a 6,0) (ABTCP, 1994).

Os agentes de resistência a seco servem para aumentar a resistência do papel após secagem, geralmente melhorando propriedades como estouro, tração, coesão interna e prevenindo a soltura de fibras superficiais. Os aditivos mais utilizados para isto são os amidos catiônicos ou anfóteros e os polímeros de poliacrilamida. De modo que, devido ao seu preço altamente competitivo, o amido é mais de 20 vezes mais usado do que a poliacrilamida. Os agentes de resistência a úmido, por sua vez, são muito importantes para papéis que devem resistir a condições muito altas de umidade, e atuam reforçando as ligações entre fibras contra a ação da água. Alguns exemplos destes aditivos são: a úreia formaldeído e a melamina formaldeído (usados para pH ácido) e a poliamina-poliâmida-epicloridrina (PPE) (usada para pH neutro ou alcalino) (ABTCP, 1994).

Dos aditivos auxiliares de processo temos os agentes de retenção e drenagem, representados principalmente pelas poliacrilamidas e polietileniminas (PEI) e os antiespumantes, compostos por alcoóis de cadeia longa, ésteres e amidas de ácidos graxos, que agem diminuindo a tensão superficial do meio e impedem a formação de espuma (ABTCP, 1994).

Segundo Sørum e Task (2001), durante o processo de produção de papel a quantidade de celulose é aumentada e as de hemiceluloses e lignina são diminuídas. Contudo, a composição exata do papel cartão, incluindo os aditivos é difícil de ser obtida, principalmente devido aos segredos de produção das empresas

do setor. Apesar disso, foram encontrados na literatura alguns trabalhos indicando a composição de hemicelulose, celulose, lignina e aditivos do papel cartão, estes são mostrados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1- Valores da composição do papel cartão encontrados na literatura.

<i>Referência</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>	<i>Aditivos* (%)</i>
LUTOMSKI (1991)	49,51	11,41	28,74	10,34
YÁÑEZ et al. (2004)	59,7	13,8	14,2	12,3
KINNARINEN et al. (2012)	63,0	14,0	11,5	11,5
YUAN et al. (2012)	56,9	10,7	17,8	14,6

*Calculado por diferença: $A(\%) = 100\% - C(\%) - H(\%) - L(\%)$

Observa-se da Tabela 1 que os valores encontrados para a composição do papel cartão variou bastante de uma referência para outra. Isto pode ser explicado devido ao fato de que este é um material bastante complexo, assim como seus principais constituintes.

2.1.1.3 Polietileno

O polietileno é formado a partir da reação de polimerização do hidrocarboneto alifático etileno, e consiste essencialmente de uma longa cadeia linear quimicamente inerte. Sua estrutura pode apresentar regiões cristalinas ou amorfas e como a maioria dos outros plásticos, este é produzido utilizando o petróleo como matéria-prima.

O polietileno usado nas embalagens cartonadas é o de baixa densidade (PEBD), que é classificado como termoplástico, pois não sofre alterações químicas durante o aquecimento e após o resfriamento pode ser novamente fundido. Já os plásticos que não apresentam esse comportamento e acabam se degradando com o aquecimento são chamados de termofixos (ROMAN, 1995).

As principais características do PEBD são: baixa temperatura de amolecimento (85°C), baixa densidade, ter a superfície lisa, ser leve, flexível, transparente e

impermeável (PLASTIVIDA, 2012). De modo que, as suas propriedades podem ser modificadas pelo uso de aditivos funcionais que se adequem as aplicações necessárias, tais como: agentes deslizantes, anti-oxidantes etc (ROMAN, 1995).

2.1.2 O descarte e a reciclagem das embalagens cartonadas

As embalagens cartonadas são bastante eficazes ao cumprirem o seu papel de preservação dos alimentos, porém após o consumo tornam-se resíduos que precisam ser encaminhados para um descarte adequado e correto do ponto de vista ambiental.

A Tabela 2 mostra a estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008. Nota-se que os resíduos de embalagens tetrapak, juntamente com os de papel e papelão têm uma participação significativa (13,1%) no quantitativo de resíduos de materiais recicláveis, ficando atrás somente dos resíduos de plástico. Este fato justifica a importância da preocupação com um destino melhor para os resíduos deste tipo de embalagens no país.

Tabela 2- Estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2008.

Resíduos	Participação (%)	Quantidade (t/dia)
Material Reciclável	31,9	58.527,40
Metais	2,9	5.293,50
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e tetrapak	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria orgânica	51,4	94.335,10
Outros	16,7	30.618,90
Total	100	183.481,50

Fonte: IPEA (2012).

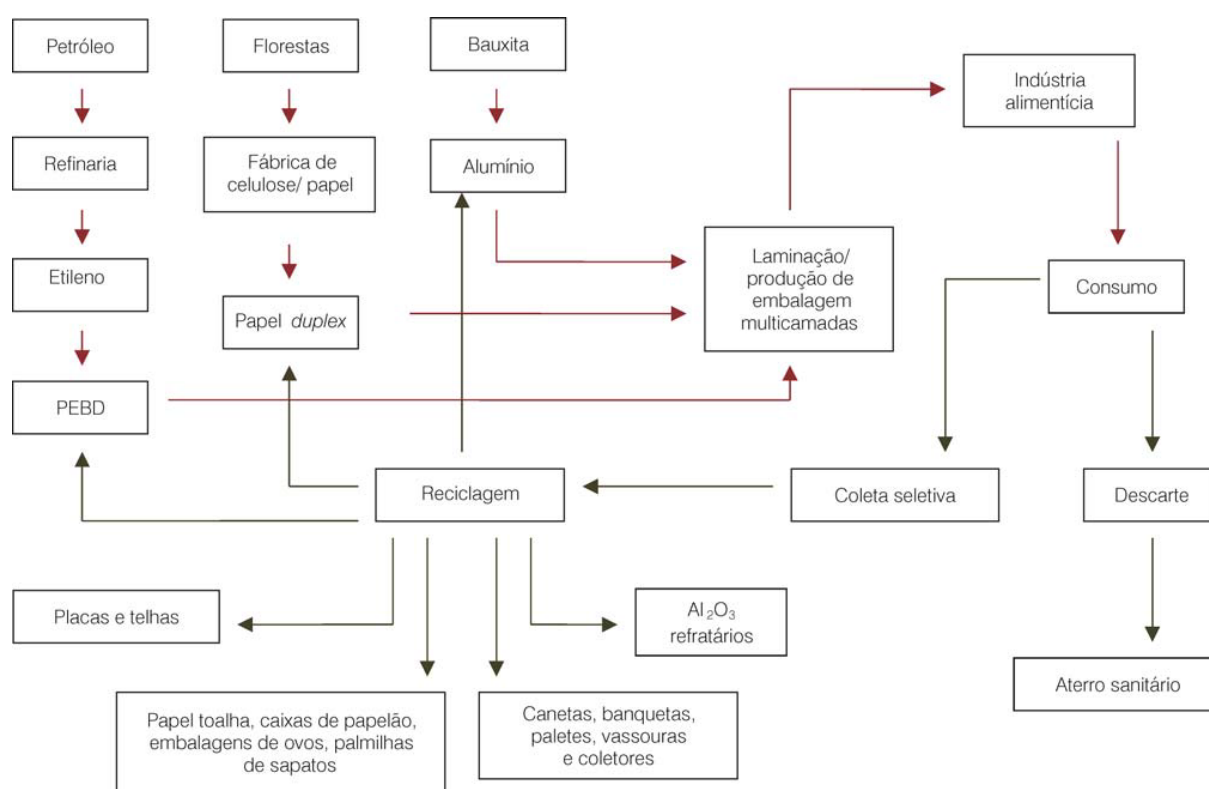
As embalagens cartonadas descartadas nas residências brasileiras, assim como a maioria dos outros resíduos urbanos, geralmente seguem para vazadouros a céu aberto (lixões), ou então são encaminhadas para aterros sanitários e aterros controlados. Juntamente com outros materiais descartados nestes locais, as embalagens ficam sujeitas a degradação. Deseja-se que os resíduos se degradem rapidamente e que os materiais gerados no processo não prejudiquem o meio ambiente, sendo absorvidos no menor tempo possível. A embalagem cartonada, por ser um material estável e atóxico, não oferece riscos ambientais e pode ser incluída na classe dos resíduos inertes. Quando estes são depositados em aterros não causam aumento da poluição, mas ocupam espaços e tornam ainda mais necessária a busca de áreas apropriadas para sua disposição (SEIDEL, 2004; CEMPRE, 2013).

Segundo CEMPRE (2013), existem estudos que comprovam que após seis meses, 49% da embalagem cartonada se decompõe totalmente, quando depositada em aterros sanitários adequados. Deste modo, conclui-se que a sua disposição nestes locais é bem mais conveniente do que em vazadouros a céu aberto, isto por causa dos benefícios ambientais descritos anteriormente, e ainda, devido ao menor tempo de degradação dos componentes da embalagem, gerando materiais que não são contaminantes tóxicos e não poluem o meio ambiente.

Apesar disso, o lixão e o aterro sanitário são alternativas de disposição final que não permitem o reaproveitamento das embalagens cartonadas em um novo processo produtivo. Desta maneira, torna-se necessária a coleta seletiva, que consiste no sistema de recolhimento de materiais recicláveis (papéis, plásticos, vidros, metais), separados previamente nas fontes geradoras (residências e comércios), para serem encaminhados após as etapas de beneficiamento e triagem, às indústrias recicladoras (CEMPRE, 1999).

O mercado de reciclagem das embalagens cartonadas é bem amplo, principalmente, devido às diversas alternativas existentes para o seu reaproveitamento, que são mostradas em seu ciclo de vida, no Fluxograma 1. Indústrias de diferentes segmentos como o de papel, de plástico, de alumínio e de alta tecnologia estão envolvidas neste processo de reciclagem, que também abrange fabricantes de placas e telhas e cooperativas de catadores.

No ano de 2011, 59 mil toneladas de embalagens Longa Vida foram recicladas no Brasil, o que corresponde a uma taxa de reciclagem de 27,1%. Este valor se encontra acima da taxa de reciclagem mundial que foi de 21,6% em 2011, mas deve crescer ainda mais. Principalmente, devido ao aumento das iniciativas de coleta seletiva com organização de municípios, cooperativas e comunidade e ao desenvolvimento de novos processos tecnológicos (CEMPRE, 2013).

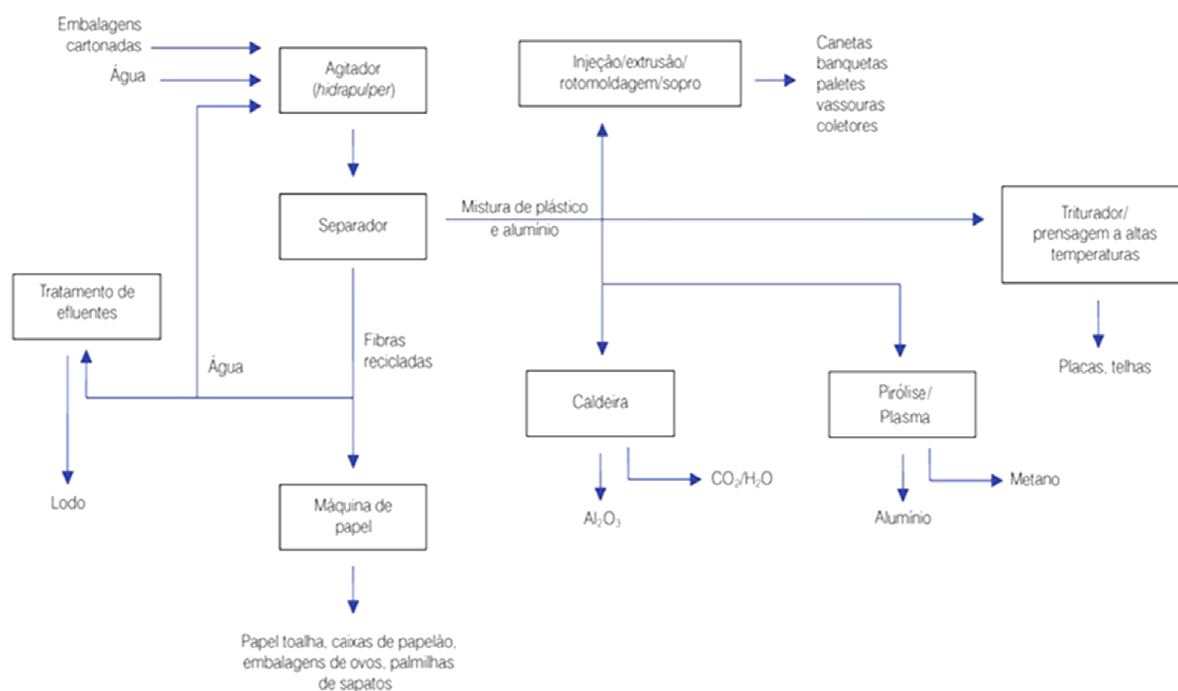


Fluxograma 1 – Ciclo de vida das embalagens cartonadas.

Fonte: Nascimento et al. (2007).

Segundo CEMPRES (2013), cada tonelada de embalagem cartonada reciclada, gera aproximadamente 680 quilos de papel Kraft, que pode ser novamente encaminhado para os seus mais diversos tipos de uso. Além desta, algumas outras vantagens da reciclagem destas embalagens são: poder reaproveitar materiais nobres com alto valor agregado, fornecer produtos que podem ser vendidos com menores preços no mercado, contribuir para geração de empregos relacionados ao processamento de materiais e à coleta seletiva, e ainda, ajudar a promover o desenvolvimento sustentável.

Todas essas vantagens, juntamente com a variedade de possibilidades de reaproveitamento dessas embalagens, justificam a viabilidade socioeconômica do processo de reciclagem, cujas etapas principais se encontram no Fluxograma 2 e serão apresentadas nos tópicos a seguir.



Fluxograma 2 – Rotas de reciclagem das embalagens cartonadas.
Fonte: Nascimento et al. (2007) (adaptado).

2.1.2.1 Reciclagem das fibras de papel

A etapa inicial do processo de reciclagem das embalagens cartonadas acontece nas indústrias recicladoras de papel, e consiste em separá-lo dos outros dois componentes presentes na embalagem, o polietileno e o alumínio. Para que isso aconteça, embalagens inteiras são adicionadas em agitação com água (sem qualquer aditivo químico ou calor) em um equipamento denominado desagregador ou “hidrapulper” (Figura 7), que pode ser de alta, média (10 a 15%) ou baixa consistência (abaixo de 6 %), dependendo do tipo de rotor utilizado. Neves (1999) afirma que a escolha do tipo de rotor está relacionada à qualidade da fibra, uma vez que processos a alta consistência promovem uma desagregação mais branda,

enquanto processos a baixa consistência ocasionam o corte das fibras, podendo alterar as características finais do papel. O tempo de residência do material no hidrapulper geralmente varia entre 30 a 40 minutos. Após este período de hidratação, as fibras presentes na embalagem se destacam e ficam suspensas, tornando possível a sua retirada.



Figura 7- Hidrapulper antes e após o processo de desagregação.

Fonte: Neves (1999).

Após a desagregação das fibras, é possível retirar o material em suspensão por meio de bombeamento pela parte inferior do hidrapulper, passando através de uma placa perfurada que impedirá a passagem das camadas de polietileno e do alumínio. Estes são retirados pela lateral do desagregador para serem encaminhados a processos de lavagem a fim de extrair o residual de fibras (BORGES, 2007).

A suspensão de água e fibra é então, conduzida a depuradores centrífugos, onde são retiradas algumas impurezas, como grãos de areia e pequenos pedaços de ferro, comumente encontradas em materiais que vem da coleta seletiva. Após a realização desta etapa, a massa de fibras celulósicas segue para os engrossadores (peneiras vibratórias) que são responsáveis por retirar o excesso de água e preparar a pasta de celulose para o processo produtivo. Assim, o material fibroso obtido pode ser utilizado diretamente na máquina de papel, ou misturado com outros tipos de fibras para alcançar as propriedades desejáveis ao produto final (SEIDEL, 2004).

As fibras de embalagens cartonadas recicladas têm sido utilizadas na fabricação de vários tipos de produtos como papelão ondulado, papel cartão, embalagem para ovos, palmilhas para sapatos, papel toalha, papel higiênico, entre outros.

2.1.2.2 Reciclagem do Polietileno/Alumínio

Depois de separadas das fibras celulósicas na primeira etapa de reciclagem das embalagens cartonadas, as camadas de polietileno e alumínio passam por processo de separação residual de fibras e lavagem, sendo ainda prensados e secados ao ar. O material segue então para algum processo de reaproveitamento, uma vez que não é de utilidade para a indústria recicladora de papel.

Segundo NEVES (1999), uma alternativa a ser utilizada para o aproveitamento do alumínio e do polietileno gerados na reciclagem das embalagens cartonadas é a incineração com recuperação de energia. Neste processo, o material é utilizado como combustível para a geração de vapor e energia, reduzindo assim o uso de combustíveis fósseis. Sistema de lavadores de gases ou precipitadores eletrostáticos devem ser implantados na caldeira onde ocorrerá a combustão, para garantir a retenção dos particulados de alumínio. Durante a combustão, o alumínio reage com o oxigênio produzindo trióxido de alumínio, que pode ser usado como agente floculante em tratamentos de água ou como refratário em altos fornos.

Outra opção interessante para a reciclagem da mistura polietileno/alumínio é o processamento desta em indústrias recicladoras de plásticos. Por se tratar de um polímero termoplástico, o polietileno pode ser reprocessado várias vezes, de modo que o alumínio presente na estrutura do material, não afeta o processo de injeção ou extrusão (que ocorre entre 180 e 220 °C), ficando apenas incluído na peça final. Alguns exemplos de produtos que podem ser feitos com o material de plástico com alumínio incorporado, em forma de *pellets* são: brindes, materiais de escritório, coletores de lixo e bases de vassouras pelo processo de termo-injeção (SEIDEL, 2004).

As camadas de plástico/alumínio ainda com residuais de fibras, geradas na etapa inicial da reciclagem nas indústrias de papel, têm sido usadas em grande escala atualmente para a produção de placas e telhas. O processo de fabricação destas é simples, e consiste das seguintes etapas: fragmentação do material em pequenos pedaços em um moinho de facas, a fim de criar uma maior homogeneidade; aquecimento do material triturado sob pressão, em prensas a 180°C; e por fim o seu resfriamento, que pode ser ao ar livre ou em outra prensa fria, e demora um tempo

aproximado de 5 a 10 minutos dependendo da espessura das placas ou telhas a serem produzidas (DAMAS, 2008).

Existem, ainda, os processos que permitem a recuperação do alumínio, separando-o do polietileno. De todos os componentes presentes nas embalagens cartonadas, o alumínio é o de maior valor agregado, o que faz com que a possibilidade da sua separação seja extremamente interessante do ponto de vista econômico. Uma tecnologia bastante promissora para a recuperação do alumínio, mas ainda pouco utilizada, é a pirólise, que consiste no aquecimento do material em uma atmosfera com baixo teor de oxigênio, a fim de evitar a oxidação do alumínio durante a degradação térmica do material. Uma das fontes de energia utilizada para o aquecimento em fornos de pirólise é o plasma térmico, que consiste em uma tocha que é acionada eletricamente e ioniza a atmosfera no interior do forno (reator), podendo atingir temperaturas em torno de 15.000°C. A mistura de polietileno e alumínio é adicionada ao reator, a temperaturas entre 650 e 700°C, nas quais ocorre a fusão do alumínio que é retirado líquido e alimentado a uma lingoteira, onde pode ser transformado em folhas e utilizado novamente na fabricação de embalagens cartonadas. O polietileno, por sua vez, é decomposto e forma uma mistura de hidrocarbonetos gasosos que serão condensados dando origem à parafina, que é vendida para a indústria petroquímica (NEVES, 2004).

A utilização da tecnologia de pirólise na reciclagem das embalagens cartonadas permite o aproveitamento de todos os seus componentes, além de promover a sua coleta seletiva e prevenir o envio de seus resíduos para aterros sanitários. Deste modo, serão apresentados a seguir os conceitos necessários para compreender melhor a pirólise, que é objeto de estudo neste trabalho.

2.2 Pirólise de resíduos

O termo pirólise (do grego: piros=fogo; lisis=quebra) caracteriza a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência parcial ou total de um agente oxidante. Durante a pirólise, grandes moléculas decompõem-se em moléculas relativamente menores e mais simples de gases, líquidos e sólidos em diferentes

proporções, dependendo das condições de operação do processo e das características do material a ser tratado. Os gases são constituídos principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos leves, o líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo, sendo composto por hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos orgânicos e o sólido é constituído por carbono quase puro (*char*) e outros materiais inertes (ALMEIDA, 2008; LESSA, 2008).

Em geral, os principais fatores que interferem no rendimento do produto e na sua distribuição durante o processo de pirólise são o tempo e a temperatura. Além disso, a pirólise é regulada pelas variáveis de funcionamento: taxa de aquecimento e velocidade do gás; e influenciada pelo tamanho da partícula do material a ser pirolizado (MIRANDA, 2011; GONÇALVES, 2007).

Assim, dependendo das condições em que ocorre, existem vários tipos de pirólise, que têm por objetivo maximizar ou minimizar determinada fração dos produtos. Sabe-se, por exemplo, que temperaturas otimizadas e curtos tempos de residência são utilizados para aumentar o rendimento de produto líquido, enquanto longos tempos de permanência e baixas temperaturas levam a um crescimento na produção de sólidos (*char*).

2.2.1 Tipos de pirólise

Os dois principais tipos de pirólise existentes são classificados de acordo com a taxa de reação, em pirólise lenta e pirólise rápida. Enquanto a pirólise rápida é operada a taxas de aquecimento extremamente altas para maximizar a produção de gases e/ou líquidos, a pirólise lenta utiliza taxas de aquecimento baixas, favorecendo a produção de carvão. Nos dois casos, à medida que a temperatura de pirólise torna-se maior, a quantidade de gás produzido também aumenta, enquanto a de outras frações diminui. A Tabela 3 apresenta os principais tipos de pirólise, mostrando as condições de conversão e os principais produtos formados. Nota-se que o tempo de residência e a temperatura são fatores determinantes na obtenção de diferentes produtos.

Tabela 3- Principais processos básicos de pirólise.

Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos obtidos
Carbonização	Dias	Muito baixa	400 a 450	Carvão vegetal
Lenta (convencional)	5 a 30 min	Baixa	Até 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 a 5s	Muito alta	550 a 650	Bio-óleo
Flash-líquido	Menos de 1s	Alta	Inferior a 650	Bio-óleo
Flash-gás	Menos de 1s	Alta	Superior a 650	Produtos químicos e gás combustível

Fonte: Kimura (2009).

O tipo de tecnologia de pirólise define a proporção de produtos com maior ou menor peso molecular, o que afeta diretamente na qualidade do bio-óleo produzido. Moléculas grandes geram líquidos viscosos dificultando seu uso como combustível e matéria-prima para a fabricação de resinas, apesar de que essa propriedade ainda pode ser útil para outras finalidades (para substâncias com atividade superficial). Da pirólise rápida são gerados os óleos leves, que encontram várias oportunidades de aplicação, tornando este processo bastante atrativo na atualidade (BRIDGWATER et al., 2008).

Tanto na pirólise lenta como na carbonização são utilizadas baixas taxas de aquecimento, baixas temperaturas e elevados tempos de residência. Tais condições são empregadas com o objetivo de maximizar a produção de resíduos sólidos carbonosos, como o carvão vegetal (ONAY; KOCKAR, 2003). Segundo Klass (1998), as misturas produzidas na pirólise lenta são complexas e possuem uma baixa seletividade para produtos específicos. Porém, esta seletividade pode ser melhorada com a adição de catalisadores ou ainda, com a modificação das condições de operação.

O processo de pirólise rápida é caracterizado por adotar velocidades de aquecimento elevadas, baixos tempos de residência e temperaturas mais altas se comparadas aquelas adotadas nos outros tipos de pirólise. Este processo visa uma maior produção de líquidos, que são altamente oxigenados e de grande utilidade por causa do seu valor calórico, fácil manuseio e componentes individuais de interesse.

AGUADO et al. (2000) afirma que para reduzir a quantidade de oxigênio e a razão C/H dos produtos líquidos da pirólise rápida, utilizam-se as seguintes rotas para a desoxigenação e descarboxilação: transformações catalíticas, desidratação e craqueamento. Assim, produtos líquidos mais homogêneos, estáveis e menos corrosivos podem ser obtidos.

Na técnica de pirólise instantânea ("flash") as velocidades de aquecimento são bastante elevadas, enquanto os tempos de residência dos materiais são baixos (menores do que 1 segundo). Nestas condições é favorecida a produção de líquidos e gases, principalmente, quando são utilizadas partículas pequenas do material, de modo a maximizar a transferência de calor.

Segundo Cortez et al. (2008), a tecnologia flash não é um processo de pirólise propriamente dito, pois ao contrário dos outros tipos apresentados, esta apresenta características que indicam que deve ser considerada um processo de gaseificação.

2.2.2 Aplicações da pirólise

Atualmente, com os avanços tecnológicos, a pirólise vem se tornando um instrumento útil no combate aos impactos ambientais, resultantes da disposição inadequada de resíduos. De modo que, diversos países desenvolvidos têm adotado o processo pirolítico, a fim de reduzir os resíduos sólidos urbanos, e ainda obter produtos líquidos de elevado poder calorífico (OLIVEIRA, 2006).

O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com maior poder calorífico e melhores propriedades de uso quando comparados com as suas matérias-primas (FAAIJ et al., 2005). Os resíduos sólidos urbanos, por exemplo, podem ser convertidos, através da pirólise, em resíduos de carbono puro (char), com eficiência de mais de 90% em peso, ressaltando a conversão de 80% para o plástico e 65% para o resíduo industrial (OJOLO et al., 2004). O produto obtido desta conversão pode ser ainda reaproveitado energeticamente. Deste modo, reatores de pirólise têm sido bastante utilizados na produção de carvão, coque a partir de carvão e gás combustível a partir de frações pesadas de petróleo.

Existem dois tipos de reaproveitamento energético de resíduos utilizando-se a técnica de pirólise: o direto via conversão térmica dos gases e vapores produzidos durante o processo; e o indireto, através de reciclagem ou reutilização dos produtos formados. Segundo Miranda (2011), o sistema de pirólise como técnica de recuperação de resíduos não necessita de energia externa, pois trata-se de um processo autossustentável que produz mais energia do que consome.

No reaproveitamento indireto, o carvão produzido a partir da reação de pirólise, pode ser usado como substituinte ao carvão de cimenteiras ou de caldeiras para a geração de vapor industrial. Já o produto líquido pode ser utilizado como combustível direto em substituição ao óleo combustível, ou ainda como fonte de matéria-prima para a fabricação de produtos químicos específicos, mediante o seu melhoramento por meio de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Bhaskar et al (2003), a melhor maneira de preservar as reservas de petróleo e reduzir o descarte de recursos não degradáveis ao meio ambiente é utilizar a técnica de pirólise. Kaminsky et al. (2004) afirmam que a utilização do óleo produzido a partir da pirólise de resíduos plásticos tem apresentado bons resultados em refinarias em escala piloto e semicomercial.

Alguns estudos tem analisado a reação de pirólise dos principais componentes da embalagem cartonada: papel cartão (material lignocelulósico) e polietileno (CONESA et al., 1994; MILOSAVLJEVIC et al., 1996; AGUADO et al., 2002; LOULOU et al., 2003; PAIK; KAR, 2009; QU et al., 2011; CHAOS et al., 2013). Qu et al. (2011) realizaram experimentalmente a pirólise rápida da celulose, xilana e lignina em um forno tubular entre 350 e 650 °C. Os autores investigaram o efeito da temperatura sobre a pirólise dos produtos (carvão, gases não condensáveis, e bio-óleo). Paik e Kar (2009) utilizaram a análise termogravimétrica (TGA) em uma faixa de temperaturas de 25 a 600 °C sob uma atmosfera de N₂ e com as taxas de aquecimento de 5, 10 and 15 °C/min, para estudar o comportamento da degradação de partículas de polietileno de diferentes diâmetros e também calcularam as energias de ativação da reação usando alguns modelos cinéticos tais como os de: Friedman, Freeman–Carroll, Kissinger, Kim–Park e Flynn–Wall.

Wu e Chang (2001) analisaram a cinética da reação de pirólise da embalagem cartonada e de seus componentes puros utilizando termogravimetria. Os autores sugerem que a taxa de reação global da embalagem cartonada pode ser expressa pela soma das taxas dos seus componentes individuais multiplicados por suas porcentagens em massa. O modelo cinético usado para estimar a energia de ativação da reação foi o modelo proposto por Friedman (1965). Korkmaz et al. (2009) realizaram um estudo da pirólise de embalagem cartonada em um reator semi-batelada de leito fixo, sobre atmosfera inerte, quantificando o rendimento dos produtos de pirólise (carvão, líquido e gases). Os autores, afirmaram que os resíduos destas embalagens são recursos úteis para a reciclagem. De modo que, a conversão destes resíduos em carbono sólido e ceras deve ser reconhecida como uma alternativa eficaz para gerar produtos com alto poder calorífico, que podem ser utilizados para a geração de energia.

2.3 Técnicas de análise térmica

A análise térmica de uma substância, ou de seus produtos de reação consiste em um grupo de técnicas que permite o monitoramento de uma propriedade física ou química em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Os métodos térmicos possuem diversas aplicações, podendo ser utilizados no controle de qualidade e em pesquisas de produtos industriais, como polímeros, vidros, cerâmicas, produtos farmacêuticos, minerais, argilas, metais, ligas, entre outros. Tais métodos deferem-se nas propriedades medidas e nos programas de temperatura aplicados, e estão focados nos seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; diagramas de fase e transformações etc (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; SKOOG et al, 2002).

As principais vantagens do uso das técnicas de análise térmica são: o fato de não ser necessário um preparo prévio da amostra para o ensaio ser realizado, a

possibilidade de realização de análises com pequenas quantidades de amostras e a variedade de resultados obtidos em um único gráfico. Além disso, estas técnicas podem ser aplicadas na obtenção de parâmetros cinéticos a partir do uso de modelos matemáticos adequados ao tipo de estudo realizado.

2.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG) consiste na medição da variação de massa de um material, resultante de transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação), em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada. Exemplos comuns de atmosferas utilizadas na termogravimetria são: gases reativos, como o oxigênio e o ar, ou gases inertes, como o nitrogênio.

Por se tratar de uma técnica de análise basicamente quantitativa, a termogravimetria permite o cálculo da estequiometria do material em uma dada temperatura. As medidas das análises termogravimétricas são de alta precisão, uma vez que a temperatura e outras condições experimentais são bem conhecidas e controladas (VÁRHEGYI et al., 2009).

As análises termogravimétricas podem ser realizadas de três maneiras diferentes, conforme mostra a Figura 8:

- a) Isotérmica: a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante;
- b) Semi-isotérmica: neste caso, a temperatura é mantida constante a partir do momento em que se inicia a perda de massa da amostra, e permanece até que a massa se estabilize novamente.
- c) Dinâmica: as amostras são submetidas a um programa controlado de variação de temperatura a uma taxa constante, para obtenção de dados de perda de massa, em função do tempo ou temperatura.

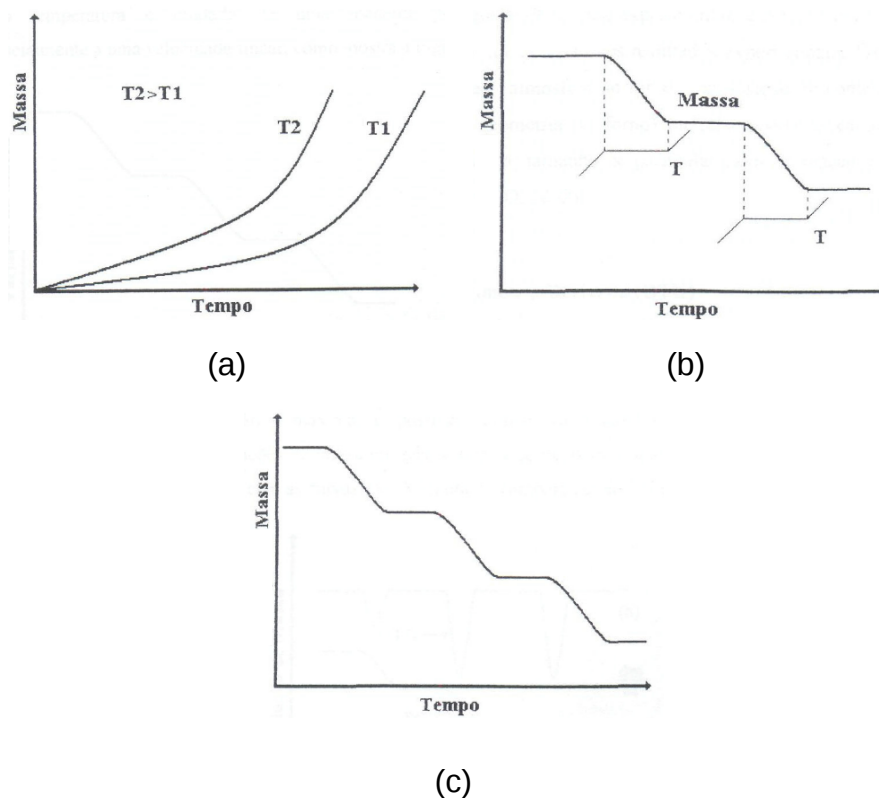


Figura 8- Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c).

Fonte: Mothé e Azevedo (2002) (adaptado).

As inflexões observadas nas curvas termogravimétricas ocorrem por causa do processo de degradação térmica da amostra, que é altamente dependente da natureza química (estrutura) do material e da extensão das forças de interação (MIRANDA, 2009).

A termogravimetria dinâmica é a mais utilizada na caracterização do perfil de degradação térmica de polímeros e de outros materiais. Isso porque este tipo de análise mostra o perfil de estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura.

A termogravimetria, assim como outras técnicas experimentais diversas, apresenta alguns fatores que afetam a natureza e a precisão dos seus resultados. Estes fatores podem ser instrumentais (taxa de aquecimento, atmosfera utilizada, fluxo do gás de arraste e geometria do forno), ou ainda relacionados às características da amostra (quantidade, tamanho de partícula, calor de reação, natureza da amostra etc).

Dentre as diversas aplicações da termogravimetria, destacam-se as seguintes análises: a degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, a corrosão de materiais em atmosferas variadas, as curvas de adsorção e dessorção, a decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, e ainda o estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

As técnicas de análise termogravimétrica têm sido bastante utilizadas para a determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise, tais como a energia de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial. Existem vários métodos matemáticos capazes de estimar estes parâmetros cinéticos, simplesmente a partir das curvas termogravimétricas.

Através do conhecimento destes parâmetros cinéticos, utilizando a Equação de Arrhenius é possível realizar uma modelagem matemática dos processos de pirólise, bem como calcular a velocidade das reações químicas durante a emissão de voláteis e determinar o tempo requerido para que ocorra a degradação completa do material (LAKSHMANAN e WHITE, 1994).

2.3.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica de perda de massa (dm/dt) em função do tempo ou da temperatura. Com o objetivo de melhorar a avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria. Estas ajudam a esclarecer cada passo da degradação do material, pois mostram os picos relacionados a cada etapa de variação de massa, possibilitando uma melhor precisão no intervalo de temperatura, indicando ainda a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima.

As curvas DTG também permitem determinar as variações de massa em reações que se sobrepõem, o que é muito difícil observando somente as curvas TG. A Figura 9 mostra as diferenças entre os perfis das curvas de TG e DTG.

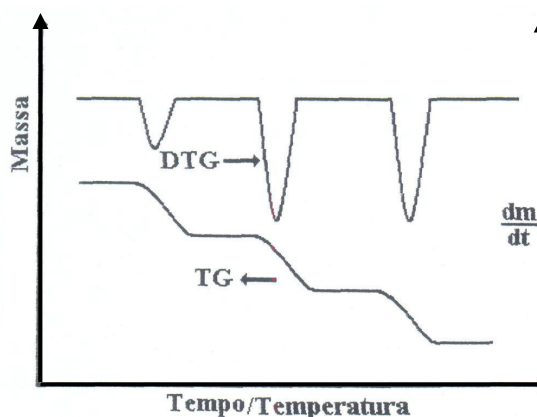


Figura 9- Comparação entre curvas TG e DTG.

Fonte: Mothé e Azevedo (2002) (adaptado).

2.4 Cinética de degradação térmica

A cinética estuda a velocidade com que a composição química de um sistema muda ao longo tempo, ou seja, a velocidade das reações químicas. As razões para a realização deste tipo de estudo são: a determinação do mecanismo de reação mais provável e a obtenção dos parâmetros cinéticos.

A análise da cinética de decomposição térmica de reações no estado sólido pode ser realizada utilizando-se técnicas termoanalíticas em condições isotérmicas ou dinâmicas (PIMENTEL e ARBILLA, 1998). Ambas as formas permitem a obtenção de informações sobre energia de ativação, fator pré-exponencial, estabilidade oxidativa, envelhecimento, tempo de vida, além da possibilidade de poder aperfeiçoar os processos utilizados (FERREIRA, 2012).

A pirólise é considerada um processo complexo, pois é composta por muitas reações paralelas primárias e secundárias, bem como de reações competitivas. Desta maneira, é difícil propor mecanismos para caracterizar com precisão a reação de decomposição e, também, para entender a ordem dessas reações (ÓRFÃO et al., 1999; LIRA et al., 2010). Entretanto, em algumas aplicações práticas de engenharia, considerar apenas as características básicas da decomposição térmica, através de mecanismos simplificados pode ser suficiente (GRONLI et al., 2002).

Nas análises cinéticas também existe dificuldade na separação entre os efeitos químicos e de fenômenos de transporte. Em relação aos efeitos de transferência de calor e massa, uma das preocupações principais é com o tamanho ou massa da amostra durante a pirólise, que pode causar diferenças de temperatura significantes entre a amostra e o medidor de temperatura (SANTOS, 2011).

São apresentados a seguir dois métodos bastante utilizados na modelagem da cinética da pirólise lenta: os métodos isoconversionais e o método das reações paralelas independentes (RPI).

2.4.1 Modelos cinéticos de degradação térmica

A modelagem e otimização da técnica de pirólise é fundamental para que haja uma melhoria nos processos e novas aplicações industriais de grande porte. O conhecimento prévio da cinética da reação e dos fenômenos de transporte tem grande importância para o projeto de gaseificadores e reatores de pirólise (DEMIRBAS, 1998).

O modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido geralmente é determinado analisando-se os dados experimentais e utilizando-se a equação que promove um melhor ajuste da curva, com posterior determinação dos parâmetros cinéticos, que são frequentemente estimados por métodos analíticos. A determinação de parâmetros cinéticos pode ainda, envolver cálculos mais complicados que precisem ser resolvidos através de análises computacionais, que tem como vantagens o ganho de tempo e respostas minuciosas (FERREIRA, 2012).

Dentre os parâmetros obtidos com o uso dos modelos cinéticos, os mais importantes são a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0). Sendo que, a energia de ativação representa o limiar de energia que deve ser superada para que as moléculas possam reagir e formar produtos e o fator pré-exponencial fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do seu nível de energia.

A maior parte das investigações cinéticas nas últimas décadas estão centradas principalmente no uso de analisadores termogravimétricos para a realização da pirólise lenta. A utilização de baixas taxas de aquecimento e amostras suficientemente pequenas nestas análises visa à garantia do controle cinético, e a degradação geralmente se inicia em cerca de 500 K. Porém, se taxas de aquecimento mais rápidas forem utilizadas, a degradação começa em cerca de 570 K (SHAFIZADEH, 1985; ANTAL; VÁRHEGYI, 1995).

Di Blasi (2008) afirma que as curvas termogravimétricas são utilizadas na formulação de mecanismos de reação semi-globais. Uma vez que a perda de massa durante a pirólise resulta da atividade de inúmeras reações em série e/ou em paralelo, vários são os mecanismos de reação propostos derivados de diferentes estudos. No entanto, a maioria coincide ao propor mecanismos de reações múltiplas mistas, cujo modelo cinético requer várias equações de velocidade. Exemplos destes modelos são propostos por Várhegyi et al. (2002), Vamvuka et al. (2003), Manyà et al. (2003) e Manyà and Araùzo (2008).

No final do século XIX, o químico sueco Svante Arrhenius identificou o efeito quantitativo da temperatura em uma velocidade de reação. Ele observou que se colocasse em um gráfico o logaritmo do fator pré-exponencial (constante de velocidade) em função do inverso da temperatura absoluta obtinha uma linha reta. Atualmente, os modelos cinéticos utilizam a dependência de Arrhenius na temperatura, introduzindo os parâmetros de energia de ativação e o fator pré-exponencial, usando uma dependência linear ou de lei de potência na fração mássica do componente, que pode ser acompanhado de algum parâmetro (os expoentes) (SANTOS, 2011).

Serão descritos a seguir os principais métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos dos diferentes modelos utilizados neste trabalho.

2.4.1.1 Métodos isoconversionais

O uso de modelos cinéticos isoconversionais é recomendado como uma forma confiável para obtenção de informações cinéticas consistentes a partir de dados

termogravimétricos dinâmicos (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999). A principal vantagem dos modelos isoconversionais é poder estimar a energia de ativação, sem ter o conhecimento da rota de decomposição ou da ordem dessas reações (SANTOS et al., 2011).

Os métodos isoconversionais não descrevem os dados de taxa de perda de massa com detalhes, no entanto, podem gerar resultados cinéticos consistentes, que permitam uma razoável previsão da conversão final do processo de pirólise (ÓRFÃO et al., 1999). Na literatura, encontram-se modelos isoconversionais que podem ser utilizados no estudo da cinética da reação de pirólise. Dentre estes, pode-se destacar os métodos propostos por: Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996; STARINK, 2003; STARINK, 2007), Kissinger (KISSINGER, 1956) e Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA;SUNOSE, 1971) utilizados neste trabalho.

2.4.1.2 Método das reações paralelas independentes (RPI)

As curvas de DTG costumam apresentar diferentes picos (“ombros”), que indicam a ocorrência de mais de um tipo de mecanismo de reação, e ainda que o material analisado é constituído por componentes com reatividades diferentes.

Portanto, a decomposição pirolítica de materiais heterogêneos, tais como a embalagem cartonada e o papel cartão, analisados neste trabalho, é mais bem descrita considerando a ocorrência de reações paralelas e independentes, admitindo-se a presença de pseudo-componentes.

O método das reações paralelas e independentes é uma forma prática para descrever matematicamente a curva DTG, de modo que os pseudo-componentes do material são degradados individualmente, garantindo uma eventual decomposição simultânea. Desta maneira, a taxa de perda de massa total é calculada considerando-se as taxas individuais de reação e suas respectivas frações mássicas (SANTOS, 2011).

Uma das vantagens de se utilizar o modelo de reações paralelas independentes é que os parâmetros para todas as possíveis reações ocorridas durante a

decomposição podem ser estimados. Além disso, os parâmetros calculados utilizando-se este modelo apresentam valores consistentes com a literatura e um baixo erro de ajuste aos dados experimentais de perda de massa, obtidos por termogravimetria (MIRANDA, 2011).

Um exemplo típico do gráfico gerado pelo uso do modelo RPI é mostrado na Figura 10. Nota-se que a curva da derivada da perda de massa total apresentada no gráfico é dada pela soma das contribuições da degradação individual de cada um de seus subcomponentes, que para a biomassa em questão são: a hemicelulose, a celulose e a lignina.

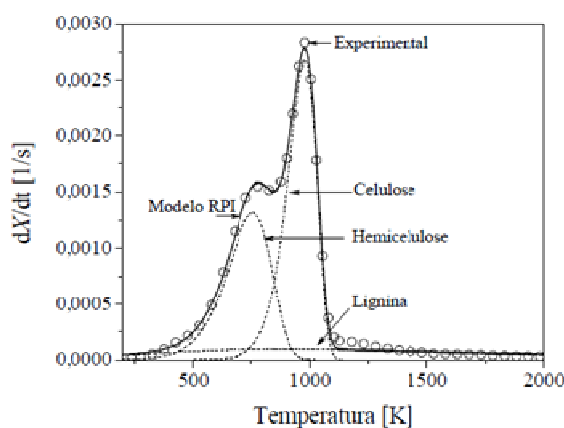


Figura 10- Exemplo da aplicação do modelo cinético RPI à pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte (15 K/min).

Fonte: Santos (2011).

A utilização do modelo RPI depende da resolução de um complexo sistema de equações e as rotinas computacionais baseadas nos métodos clássicos de otimização encontram dificuldades em resolvê-lo, principalmente por causa da sensibilidade a estimativa inicial do parâmetro, o que se torna pior ainda quando há uma grande quantidade deles (SANTOS, 2011). Assim, uma solução alternativa para resolver o sistema de equações do modelo RPI e poder estimar os parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais, é o emprego de metodologias não-determinísticas, tais como o método de evolução diferencial, que é explicado a seguir.

2.4.2 Estimativa de parâmetros empregando o algoritmo de evolução diferencial

As metodologias determinísticas têm o seu fundamento principal no cálculo variacional, e apresentam dificuldades nos tratamentos da convexidade, da continuidade e de valores discretos. Estas também não são eficientes em encontrar pontos de mínimo ou de máximo globais, pois há a possibilidade do método empregado ficar aprisionado em um ponto de mínimo ou de máximo local ao invés do global.

Já os métodos randômicos, ou não-determinísticos, têm mais facilidade de escapar de um ponto local. Tais métodos dispensam o uso de derivadas e não investem todo o esforço computacional em um único ponto, operando sobre uma população de pontos, variando assim o seu desempenho a cada execução (COELHO, 2007; LOBATO et al., 2008).

O algoritmo de Evolução Diferencial (DE) é um dos métodos não-determinísticos mais promissores para o tratamento de problemas reais, isso se deve a sua estrutura simples, a facilidade de implementação, ao fato de não necessitar de informações sobre as derivadas, de ser capaz de escapar de ótimos locais, e ainda ser veloz e robusto. Todavia, apresenta a desvantagem de realizar um elevado número de avaliações da função objetivo (BABU; SASTRY, 1999; PRICE et al., 2005).

Proposto por Storn e Price (1995), o algoritmo DE é uma técnica de otimização evolutiva criada para resolver o problema de ajuste polinomial de Chebyshev. A sua abordagem difere da de outros algoritmos evolucionários no regime de mutação e fase de recombinação utilizada. Esta técnica tem obtido sucesso em vários projetos em que tem sido aplicada, tais como: na estimativa dos parâmetros de secagem em secadores rotativos (LOBATO et al., 2008), da difusividade térmica aparente durante a secagem de frutas (MARIANI et al., 2008), de parâmetros de transferência de calor em um reator (BABU; SASTRY, 1999), de parâmetros de um processo de fermentação em batelada alimentada (WANG et al., 2001), dentre outros.

No intuito de avaliar como as variações de cada parâmetro podem afetar no modelo cinético, medidas do coeficiente de sensibilidade paramétrica podem ser feitas.

Estas permitem tomar maiores cuidados durante as estimações dos parâmetros a fim de garantir uma maior precisão de cálculo.

2.4.3 Análise de sensibilidade paramétrica

A análise de sensibilidade consiste de uma ferramenta útil para quantificar a intensidade da dependência das previsões de um modelo a determinados parâmetros e condições iniciais. Tem sido bastante utilizada na avaliação de problemas de engenharia nos quais os modelos matemáticos são descritos por sistemas de equações diferenciais ordinárias (ODE) ou algébrico-diferenciais (EAD). Representando o sistema de equações de um modelo pela equação geral:

$$F(x, y, y', p) = 0 \quad y(0) = y_0 \quad (1)$$

Em que, $y \in R^{n_y}$ e $p \in R^{n_p}$, sendo n_y e n_p a dimensão e o número de parâmetros do sistema original, respectivamente.

A análise de sensibilidade usada neste trabalho consiste em encontrar a derivada de uma variável dependente característica do modelo em relação a cada parâmetro de interesse:

$$s_i = \frac{dy}{dp_i} \quad (2)$$

Sendo s_i o coeficiente de sensibilidade absoluta, e $\frac{dy}{dp_i}$ a derivada da variável dependente em relação ao parâmetro.

As equações de sensibilidade podem ser resolvidas de forma analítica somente se a equação do modelo analisado tiver solução analítica conhecida, o que não acontece na maioria dos casos. Assim, torna-se necessária a utilização de métodos numéricos para aproximar as soluções das equações de sensibilidade.

Modelos cinéticos costumam apresentar sensibilidade paramétrica elevada, de modo que a variação em alguns parâmetros pode conduzir a resultados completamente diferentes e inesperados. Assim, conhecer a influência dessas variáveis a resposta

do modelo pode auxiliar e muito na compreensão do mecanismo da reação, além de indicar quais são os parâmetros que devem ser estimados com uma precisão maior (ABOUTBOUL et al., 1988).

2.5 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o conceito de pirólise, bem como os seus principais tipos e aplicações, com enfoque para as técnicas de análise térmica: termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG). Foi realizada também uma revisão dos principais trabalhos relativos ao estudo da pirólise das embalagens cartonadas, assim como dos modelos cinéticos de degradação térmica, isoconversionais e o modelo das reações paralelas independentes.

Devido à escassez de trabalhos na literatura que abordem a cinética da reação de pirólise das embalagens cartonadas, constatou-se a necessidade da realização deste estudo. Através do qual se pretende encontrar os valores dos parâmetros cinéticos da pirólise da embalagem cartonada e de seus componentes, a fim de facilitar o projeto de reatores pirolíticos a serem utilizados no reaproveitamento de resíduos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Amostras limpas de resíduos de Embalagem cartonada (caixa de leite Tetra Pak);
- Polietileno de baixa densidade puro em forma de *pellets* e papel cartão duplex, utilizados na fabricação das embalagens cartonadas (obtidos junto à empresa Tetra Pak);

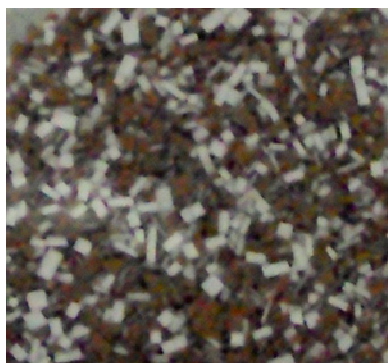
A fim de minimizar possíveis problemas de transferência de calor e massa durante as análises termogravimétricas, as amostras utilizadas (Figura 11) foram previamente reduzidas de tamanho e peneiradas de forma a constituírem um conjunto de partículas de tamanho menor do que 1,00 mm.



(a)



(b)



(c)

Figura 11- Amostras dos materiais utilizados: (a) Resíduos de embalagem cartonada; (b) Polietileno de baixa densidade puro; (c) Papel cartão duplex.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Análise imediata

Foram realizadas as seguintes análises para as amostras de resíduos de embalagem cartonada e seus componentes puros (papel cartão duplex e polietileno de baixa densidade):

- Umidade: determinada pelo cálculo da perda de massa da amostra em uma estufa aquecida, a uma temperatura de 105°C por 24h.
- Teor de cinzas: utilizou-se o método descrito pela NBR 8112, em que um grama da amostra, já sem umidade e voláteis, é colocado em um cadinho e levado ao interior de um forno mufla. A temperatura do forno é elevada para 710°C, e a amostra permanece nessa condição durante uma hora. Ao final, ficam dentro do cadinho somente as cinzas. O teor de cinzas é calculado utilizando a equação a seguir:

$$T_{cinzas} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde T_{cinzas} é o teor de cinzas da amostra, m_i é a massa da amostra antes do experimento e m_f é a massa da amostra após o experimento. Necessariamente, o teor de cinzas é expresso em base seca.

- Massa específica real: determinada através do método de picnometria a gás, utilizando um picnômetro de gás hélio, da marca Micromeritics e modelo Accupyc 1331, do Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foram realizadas três análises e os resultados finais são as médias dos valores. A sensibilidade de medida do picnômetro a gás utilizado é de 10^{-4} g/cm^3 .

3.2.2 Análise elementar

Para realizar a análise elementar dos resíduos de embalagens cartonadas e de seus componentes puros utilizou-se o equipamento CHNS-932 Leco (Figura 12), do

Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo. A sensibilidade de medida do equipamento é de 0,01%. A massa analisada foi de 2mg para cada amostra e três amostras de cada material foram analisadas, sendo o resultado final o valor médio entre elas. Por meio desta análise determinou-se o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio das diferentes amostras.



Figura 12- Equipamento utilizado na análise elementar das amostras de embalagem e seus componentes puros - CHNS-932 Leco.

3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos isotérmicos e dinâmicos para os resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros (papel cartão e polietileno) foram realizados no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando o analisador termogravimétrico modelo DTG-60H, da marca Shimadzu (Figura 13), que apresenta sensibilidade de 0,1K para a medida de temperatura e possui balança analítica com sensibilidade de medida de 10^{-6} g.

As análises foram feitas sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso a uma taxa de 50 mL.min⁻¹. A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 6 mg. Os ensaios

dinâmicos foram executados desde a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os ensaios isotérmicos para as amostras de papel cartão e embalagem cartonada foram realizados nas temperaturas de 225, 275, 325, 375 e $525\text{ }^{\circ}\text{C}$, e para as amostras de polietileno nas temperaturas de 400, 425, 450, 475 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até que a temperatura desejada fosse atingida. As análises isotérmicas para o papel cartão e para a embalagem cartonada foram feitas a partir de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois está é a temperatura aproximada em que se inicia a decomposição destes materiais (desconsiderando-se a perda de água), e a partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o polietileno, pois está é a temperatura aproximada em que se inicia a degradação deste material.

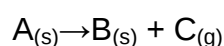


Figura 13- Equipamento DTG-60H Shimadzu, utilizado nos experimentos de termogravimetria (UFU).

3.4 Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica

3.4.1 Modelos isoconversionais

Considerando que o fenômeno de decomposição térmica no estado sólido admite uma reação única do tipo:



O modelo usado na determinação da cinética desta reação é usualmente baseado em uma equação que representa a taxa de conversão e pode ser escrita em função de $k(T)$ e $f(X)$, da seguinte maneira (ERCEG et al., 2009; MORENO et al., 2006):

$$\frac{dX}{dt} = f(X) \times K(T) \quad (4)$$

Em que X representa a conversão do material sólido em gases e voláteis (também chamada devolatização) e pode ser definida como:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (5)$$

onde, X é a conversão, m é a massa de sólido em um dado instante de tempo, m_0 é a massa inicial de sólido e m_∞ é a massa residual de sólido.

$k(T)$ é a constante da taxa de reação e sua dependência em relação à temperatura é descrita pela equação de Arrhenius:

$$K(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

na qual E_a é a energia de ativação, R é a constante de gás ideal, k_0 é o fator pré-exponencial e T é a temperatura da amostra.

Considerando que a degradação térmica do material sólido inicia a temperatura T_0 e é conduzida por termogravimetria com aumento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$), na qual β é a taxa de aquecimento, então a taxa de aquecimento da amostra pode ser definida como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

Assim, substituindo as equações 6 e 7 na equação 4, obtém-se:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

Integrando a Equação 8, a partir da temperatura inicial (T_0), correspondente à conversão ($X_0=0$), até a temperatura de inflexão (T), correspondente à conversão X , temos:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (9)$$

Devido a complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser simplificada admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem:

$$f(X) = (1 - X) \quad (10)$$

Os métodos cinéticos isoconversionais propostos por Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996) e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (Akahira e Sunose, 1971) seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas e diferem quanto ao método de aproximação da integração da Equação 9. Já o método proposto por Kissinger (1956) utiliza a técnica de integração por partes e se baseia no deslocamento do pico de temperatura mais alta à medida que há o aumento na taxa de aquecimento. De modo que, o valor da energia de ativação é obtido por regressão linear simples. Para tanto, em diferentes taxas de aquecimento, usam-se os dados experimentais na forma: $\ln(\beta/T_{max}^2)$ como uma função de $1/T_{max}$ (RIEGEL et al., 2008). T_{max} é o pico de temperatura mais alta na curva DTG.

A Tabela 4 mostra as equações, geradas pela integração da Equação 9 de acordo com cada método utilizado para determinar a energia de ativação.

Tabela 4- Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação	Referências
Ozawa	$\ln \beta = -1,0518[E_a/RT] + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(X) - 5,3305]$	OZAWA (1965)
K-A-S	$\ln[\beta/T_x^2] = \ln[k_0 R] - [\ln g(X)] - [E_a/R][1/T_x]$	AKAHIRA;SUNOSE (1971)
Starink	$\ln[\beta/T_x^{1,8}] = -A[E_a/RT_x] + C_2$; com $A = 1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a$	STARINK(1996)
Kissinger	$\ln[\beta/T_{max}^2] = [\ln[k_0 R/T] - \ln g(X)] - [E_a/R][1/T_{max}]$	KISSINGER (1956)

3.4.2 Modelo cinético de reações paralelas independentes (RPI)

Segundo Vamvuka et al. (2003) e Lira et al. (2010), no modelo cinético das reações paralelas independentes, a taxa de conversão de cada subcomponente do material analisado pode ser escrita individualmente, sendo a constante da taxa expressa pela equação de Arrhenius, da seguinte maneira:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (11)$$

em que, X_i , k_{0i} , E_{ai} e n_i são a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a ordem de reação, relativos a cada subcomponente respectivamente, t é o tempo, T é a temperatura e R , a constante universal dos gases.

A taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica c_i de cada um dos N subcomponentes do material analisado (VÁRHEGYI et al., 1989 apud LIRA et al., 2010):

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^N c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (12)$$

Assim, a perda de massa com o tempo é calculada através da seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^N c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (13)$$

Neste trabalho os materiais analisados são: a embalagem cartonada, o papel cartão duplex e o polietileno de baixa densidade. Dessa maneira, o cálculo da perda de massa total com o tempo é realizado utilizando-se a equação 13, com o valor de N adequado para cada material. No caso do polietileno que é uma substância pura, há apenas uma reação de decomposição não havendo necessidade do uso do somatório de equações ($N=1$) (Modelo de reação global). Já para a pirólise do papel cartão são consideradas quatro reações parciais de cada um de seus subcomponentes (celulose, hemicelulose, lignina e aditivos), com $N=4$. A embalagem cartonada, por sua vez, apresentará cinco reações parciais ($N=5$), dos seguintes subcomponentes: hemicelulose, celulose, lignina, aditivos (componentes do papel cartão) e polietileno de baixa densidade. Lembrando que o alumínio apesar de fazer parte da estrutura da embalagem, não é um subcomponente passível a

reação de pirólise na faixa de temperatura analisada neste trabalho (temperatura ambiente até 600°C), não sendo incluído no modelo cinético.

Os parâmetros do modelo são determinados pela avaliação dos dados experimentais, que pode ser feita tanto na curva de perda de massa (TG) ou em sua derivada (DTG). As funções objetivo a serem minimizadas consistem no somatório dos quadrados dos resíduos e são representadas pelas equações 14 (para a curva TG), e 15 (para a curva DTG):

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left(m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc} \right)^2 \quad (14)$$

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc} \right)^2 \quad (15)$$

No intuito de avaliar o ajuste do modelo e comparar com os resultados apresentados na literatura define-se o desvio na curva de perda de massa e de sua derivada, respectivamente, como:

$$DESVIO \text{ TG } (\%) = 100 \sqrt{(F.O.) / N} / \max(|m_j^{obs}|) \quad (16)$$

$$DESVIO \text{ DTG } (\%) = 100 \sqrt{(F.O.) / N} / \max(|(dm/dt)_j^{obs}|) \quad (17)$$

Neste trabalho, as ordens de reação de cada subcomponente não foram consideradas como parâmetros a serem estimados, sendo fixadas em valores constantes de acordo com a literatura. A hemicelulose e a celulose geralmente seguem uma cinética de primeira ordem (ÓRFÃO et al., 1999; VÁRHEGYI et al. 2002; MANYÀ et al., 2003; GOMÉZ et al., 2004), logo, neste trabalho considerou-se n fixo e igual a um para estes dois subcomponentes. Vários trabalhos da literatura consideram a reação de terceira ordem como uma boa aproximação para a decomposição da lignina (GÓMEZ, 2006; MANYÀ et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GÓMEZ et al., 2004), assim para este subcomponente, utilizou-se $n=3$. A ordem de reação adotada para a decomposição do polietileno neste trabalho, assim como em outros encontrados na literatura (KAYACAN; DOGAN, 2008; KHAGHANIKAVKANI; FARID, 2011; CEAMANOS et al., 2002; SØRUM; TASK, 2001)

é igual a um. Para os aditivos como forma de simplificação, também se optou por assumir a ordem de reação unitária.

A composição do papel cartão encontrada na literatura está compreendida na faixa de 0,107-0,140 para hemicelulose; 0,495-0,630 para celulose, 0,115-0,287 para lignina e 0,103-0,146 para aditivos (YÁÑEZ et al., 2004; LUTOMSKI, 1991; YUAN et al., 2012; KINNARINEN et al., 2012). Assim, de forma proporcional, as frações mássicas dos subcomponentes da embalagem cartonada, que é composta por 75% de papel cartão e 20% de polietileno, serão na faixa de aproximadamente: 0,08-0,11 para hemicelulose; 0,37-0,47 para celulose, 0,09-0,22 para lignina e 0,08-0,11 para aditivos. Desta maneira, as frações mássicas dos subcomponentes da embalagem cartonada e do papel cartão foram estimadas, sendo mantidas dentro dos limites de composição encontrados na literatura.

As estimativas para o Modelo RPI foram feitas através da utilização do *software* MATLAB R2009b, empregando o Método de Evolução Diferencial, que será descrito a seguir.

3.4.3 Estimativa dos Parâmetros Cinéticos usando o Algoritmo de Evolução Diferencial (ED)

O algoritmo de evolução diferencial apresenta os seguintes parâmetros de controle: N, o tamanho da população; CR, a taxa de cruzamento; D, número de parâmetros; F a taxa de perturbação. De modo que, N deve ser cerca de 5 a 10 vezes a dimensão D (número de parâmetros em um vetor) do problema, e F e CR devem estar na faixa de 0,4-1,0 (STORN; PRICE, 1995).

A convenção geral utilizada para o método de Evolução Diferencial é $DE/\alpha/\beta/\gamma$, em que α representa o vetor a ser perturbado, β é o número de vetores de diferença considerados para perturbação de α , e γ é o tipo de cruzamento a ser utilizado (exponencial e Bin-binomial). A perturbação pode ser feita a partir do melhor vetor da geração anterior (melhor) ou de qualquer vetor escolhido de forma aleatória (rands).

A Figura 14 mostra um esquema com as etapas que compõe o algoritmo de Evolução Diferencial, são elas: a definição dos parâmetros; a geração e avaliação da população inicial, a mutação, o cruzamento, a seleção do indivíduo com melhor solução; a avaliação da função objetivo, até que o critério de parada seja atingido.

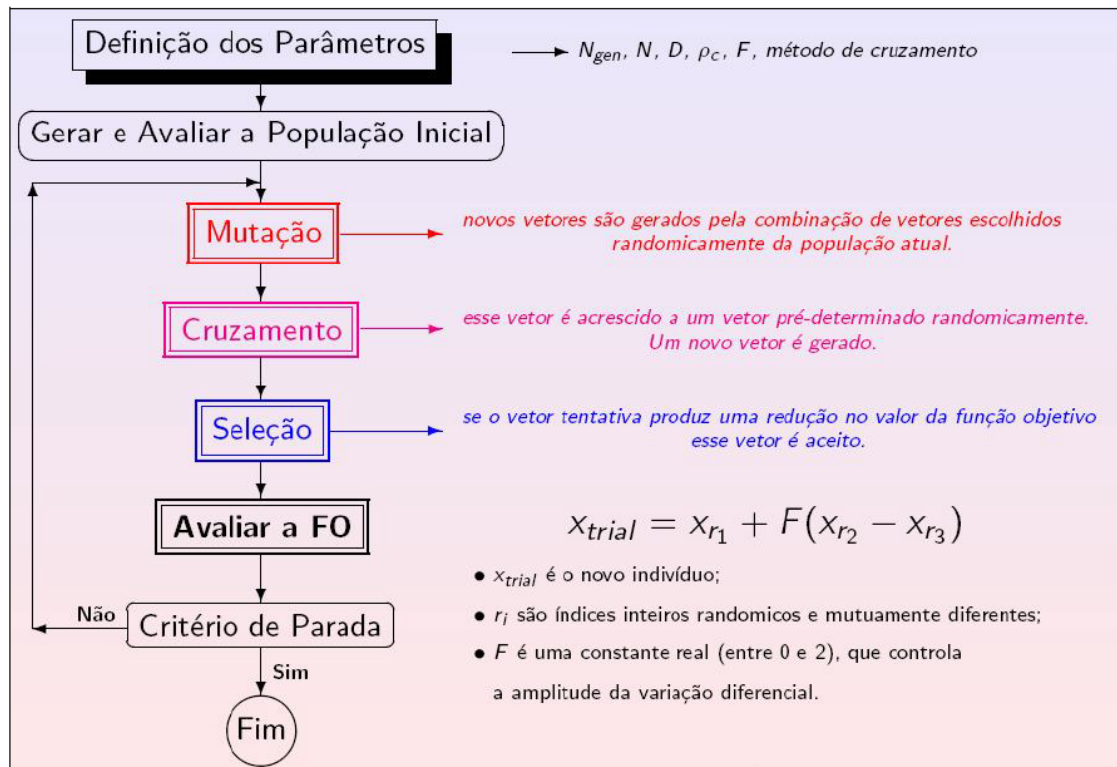


Figura 14- Esquema da aplicação do algoritmo de Evolução Diferencial.

Fonte: Lobato et al. (2008).

3.4.4 Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético RPI

Os coeficientes de sensibilidade e as equações diferenciais do modelo cinético RPI, foram resolvidos utilizando o código DASPK 3.0 (LI; PETZOLD, 1999), que é um código desenvolvido em FORTRAN para resolver sistema de EADs com índice zero, um ou dois, bem como executar o cálculo de coeficientes de sensibilidade absoluta de parâmetros e condições iniciais.

O DASPK 3.0 disponibiliza vários métodos para resolver sistemas de equações e calcular coeficientes de sensibilidade, dependendo da complexidade do problema. O código e alguns exemplos podem ser encontrados no site dos desenvolvedores

(<http://www.engineering.ucsb.edu/~cse/software.html>). Neste trabalho foram utilizados os métodos padrão do pacote devido a sua simplicidade e, também, porque ao se utilizarem outras opções, não houve grandes diferenças nos resultados.

O sistema de equações analisado pelo código DASPK é composto de ' $N+1$ ' equações diferenciais, referentes à decomposição individual dos ' N ' subcomponentes do material analisado mais a equação da decomposição total (soma das equações de decomposição dos subcomponentes, ponderada por suas concentrações). Além destas, o código apresenta as ' N ' equações constitutivas que descrevem a constante da taxa da reação por meio da equação de Arrhenius. As condições iniciais do problema são informadas, além dos valores dos parâmetros do modelo. Neste trabalho, analisou-se a sensibilidade da equação de taxa de conversão total dos materiais (embalagem cartonada, papel cartão e polietileno) aos parâmetros: fator pré-exponencial (k_{0i}) e energia de ativação (Ea_i).

A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros calculados com o modelo RPI, para os três materiais analisados neste trabalho, na taxa de aquecimento de 20 °C/min, que foram utilizados na análise de sensibilidade paramétrica deste trabalho.

Tabela 5- Parâmetros do modelo RPI para a taxa de aquecimento de 20°C/min (k_0 em 1/s e Ea em kJ/mol).

Subcomponente	K_{0i}	Ea_i
Polietileno de baixa densidade puro	$3,154 \cdot 10^{15}$	$2,472 \cdot 10^2$
Papel cartão		
Hemicelulose (i=1)	$2,129 \cdot 10^9$	$1,258 \cdot 10^2$
Celulose (i=2)	$2,644 \cdot 10^{15}$	$2,076 \cdot 10^2$
Aditivos (i=3)	$1,105 \cdot 10^9$	$1,674 \cdot 10^2$
Lignina (i=4)	$1,009 \cdot 10^7$	$1,231 \cdot 10^2$
Embalagem cartonada		
Hemicelulose (i=1)	$2,405 \cdot 10^{10}$	$1,368 \cdot 10^2$
Celulose (i=2)	$1,636 \cdot 10^{14}$	$1,930 \cdot 10^2$
Aditivos (i=3)	$3,895 \cdot 10^8$	$1,649 \cdot 10^2$
Lignina (i=4)	$3,772 \cdot 10^{10}$	$1,543 \cdot 10^2$
Polietileno (i=5)	$1,744 \cdot 10^{16}$	$2,551 \cdot 10^2$

Escolheu-se avaliar os coeficientes de sensibilidade dos parâmetros k_0 e E_a em relação às estimativas realizadas com o modelo RPI na taxa de 20 °C/min, por este ser um valor intermediário de taxa de aquecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise imediata e elemental

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise imediata dos três materiais analisados neste trabalho, embalagem cartonada, polietileno e papel cartão.

Tabela 6- Análise imediata dos materiais utilizados neste trabalho.

Material	Umidade (%)	Cinzas (%)	Massa específica real [g/cm ³]
Embalagem Cartonada	4,09 ± 0,42	11,21 ± 0,53	1,3234
Polietileno	0,04 ± 0,03	0,00	0,9414
Papel Cartão	5,57 ± 0,70	7,42 ± 0,83	1,4893

As umidades dos materiais analisados neste trabalho não apresentaram valores maiores do que 10%, o que favorece a transformação destas matérias-primas em processos termoquímicos como a pirólise. Pois altas umidades não permitem a volatilização rápida do material, fazendo com que haja a necessidade de uma secagem prévia, ocasionando maiores gastos energéticos ao processo (MIRANDA, 2011).

O valor médio da massa específica do polietileno encontrada neste trabalho foi de 0,9414 g/cm³. Este valor se encontra dentro da faixa de massas específicas encontradas na literatura para o polietileno de baixa densidade: 0,910 e 0,949 g/cm³ (ALCATRADING, 2013).

A Tabela 7 mostra os valores de referência encontrados na literatura para a umidade e cinzas do papel cartão e da embalagem cartonada.

Tabela 7- Valores de referência encontrados na literatura para umidade e cinzas do papel cartão e da embalagem cartonada.

Referência	Umidade (%)	Cinzas (%)
Embalagem Cartonada (WU e CHANG, 2001)	4,73	12,75
Papel cartão (SALVADOR et al., 2004)	7,00	5,60
Papel Cartão (Sørum e Task, 2001)	6,20	8,40

Comparando os dados das tabelas 6 e 7, verifica-se que os teores de umidade e cinzas da embalagem cartonada encontrados neste trabalho foram próximos aos valores obtidos por Wu e Chang (2001). Além disso, nota-se que o teor de cinzas estimado para o papel cartão nesta pesquisa foi ligeiramente maior do que o valor reportado por Salvador et al. (2004), e próximo ao valor encontrado em Sørum e Task (2001), considerando-se o desvio padrão. Já o teor de umidade do papel cartão encontrado neste trabalho foi menor do que os valores reportados por Salvador et al. (2004) e Sørum e Task (2001). Tais diferenças no teor de umidade e cinzas podem ter ocorrido devido a possíveis variações na composição do material. Dependendo da indústria em que o papel cartão é produzido, pode haver mudanças nos teores de celulose, hemicelulose, lignina e aditivos que o compõe.

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise elementar dos três materiais analisados neste trabalho e os valores de referência encontrados na literatura. Observa-se que os valores encontrados neste trabalho para a análise elementar da embalagem cartonada foram próximos aos reportados na literatura por: Wu e Chang (2001) e por Haydary et al. (2013). Já os resultados da análise elementar para o polietileno e papel cartão nesta pesquisa foram semelhantes aos encontrados por Salvador et al. (2004).

Tabela 8- Resultados da análise elementar dos materiais e valores de referência encontrados na literatura.

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)
Embalagem Cartonada	48,17 ± 0,49	7,54 ± 0,39	<0,01
Polietileno	84,60 ± 0,10	14,52 ± 0,59	<0,01
Papel Cartão	38,75 ± 0,16	5,29 ± 0,14	<0,01
Embalagem Cartonada (WU e CHANG, 2001)	47,45	6,23	0,07
Embalagem Cartonada (HAYDARY et al., 2013)	47,33-49,70	7,43-7,71	0,02-0,26
Papel cartão (SALVADOR et al., 2004)	38,72	5,59	0,46
Polietileno (SALVADOR et al., 2004)	86,00	14,00	<0,01

Nota-se ainda da Tabela 8, que os teores de carbono e de hidrogênio encontrados para o polietileno foram maiores do que aqueles estimados para a embalagem cartonada. Esta, por sua vez, apresentou maiores porcentagens de carbono e

hidrogênio do que o papel cartão. Altos teores de carbono e hidrogênio garantem uma melhor eficiência na queima e uma maior liberação de energia, assim, quanto maior o teor de carbono, mais elevado é o poder calorífico do material.

4.2 Análises termogravimétricas

4.2.1 Análise termogravimétrica isotérmica

Os resultados isotérmicos da perda de massa (TG) para a embalagem cartonada pós-consumo, papel cartão e polietileno são apresentados na Figura 15.

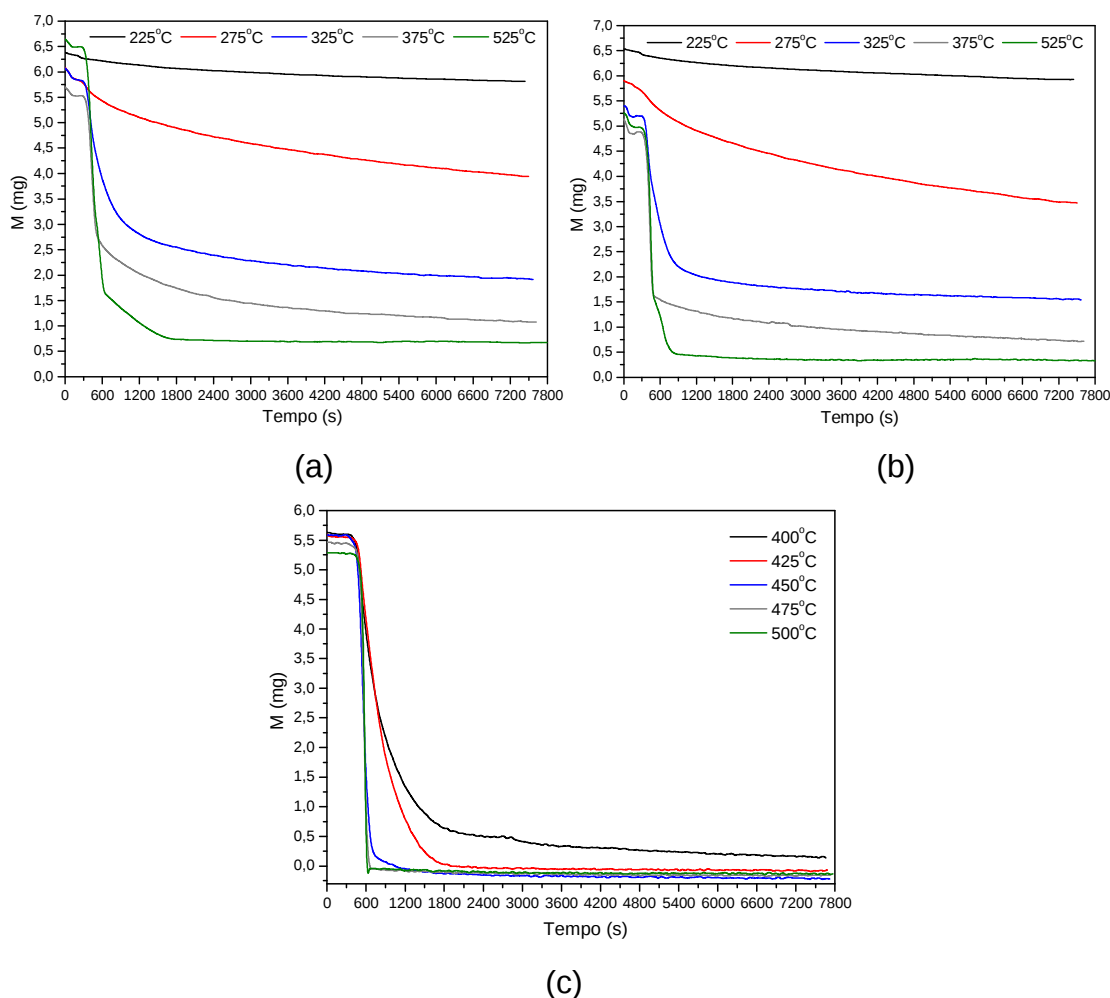


Figura 15- Perda de massa isotérmica em diferentes temperaturas, para: (a) Embalagem cartonada; (b) Papel cartão; (c) Polietileno.

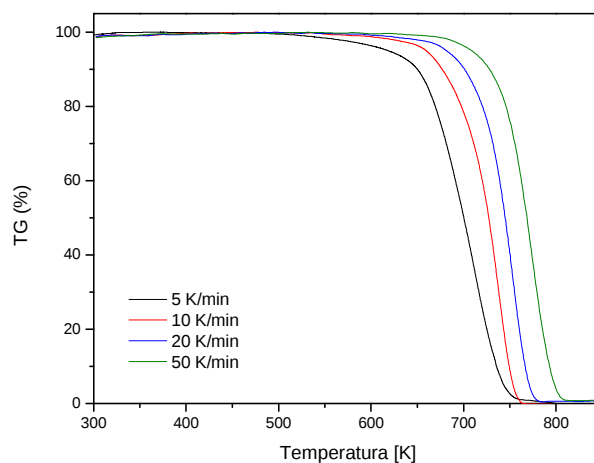
Pode-se observar que para todas as curvas de perda de massa isotérmica (TG) mostradas na Figura 15, quanto maior a temperatura mais rápida é a conversão, pois maior é a abrangência das etapas de devolatilização.

A Figura 15 (a) e (b) mostra que as curvas isotérmicas de perda de massa da embalagem cartonada e do papel cartão apresentam comportamento semelhante. Observa-se que não há a volatilização total de seus componentes, o que está de acordo com a composição destes materiais. Após a pirólise, o papel cartão gera um resíduo sólido constituído de carvão e a embalagem cartonada, por sua vez, gera um resíduo constituído de carvão e alumínio (KORKMAZ et al., 2009).

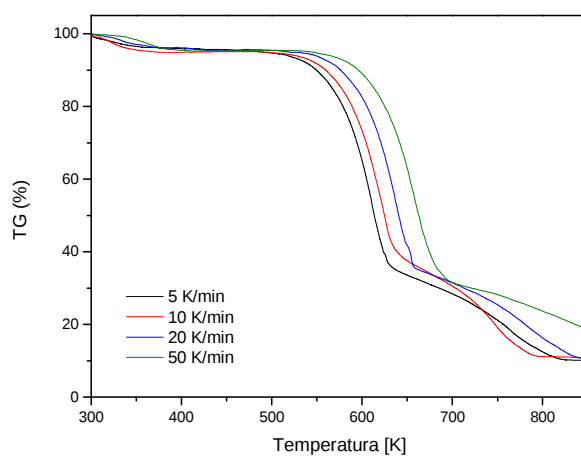
A Figura 15 (c) exhibe as curvas da perda de massa (TG) do polietileno. É possível constatar que a partir da temperatura de 450 °C a sua decomposição é total, confirmando o fato de que não há resíduo de polietileno após a devolatilização da embalagem cartonada pós-consumo.

4.2.2 Análise termogravimétrica dinâmica

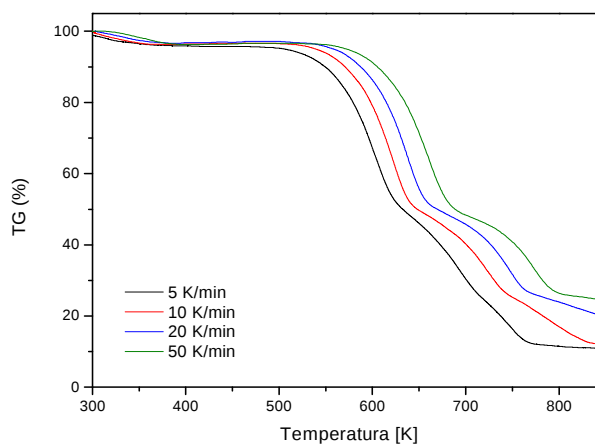
As Figuras 16 e 17 mostram as curvas referentes à perda de massa (TG) e taxa da perda de massa (DTG) respectivamente, nos ensaios dinâmicos para a amostra de embalagem cartonada pós-consumo e seus componentes puros (papel cartão e polietileno). Em geral, as curvas de TG e DTG de cada material possuem perfis semelhantes. Estas curvas apresentaram deslocamento gradual para maiores temperaturas, com o aumento da taxa de aquecimento. Segundo Cavalheiro et al. (1995), isso não quer dizer que as temperaturas de transição do material são alteradas com a mudança na taxa de aquecimento; tal fato pode ser atribuído a mudanças na velocidade com que o equipamento consegue detectar a variação da massa. POLLETO et al. (2010), afirmam ainda que este fenômeno geralmente acontece porque as baixas taxas de aquecimento geram grandes intervalos de tempo para a construção das respectivas curvas. Além das limitações do equipamento, outra possível causa destes deslocamentos seriam mudanças no mecanismo de decomposição dos materiais em diferentes taxas de aquecimento.



(a)

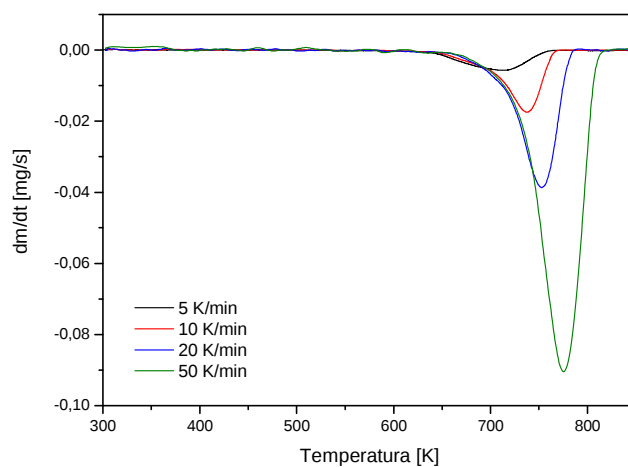


(b)

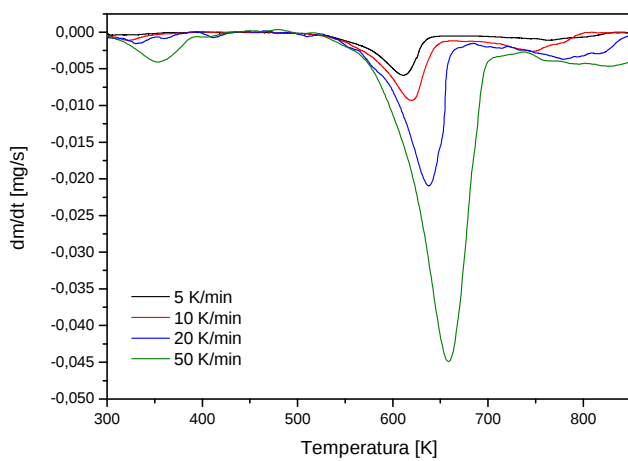


(c)

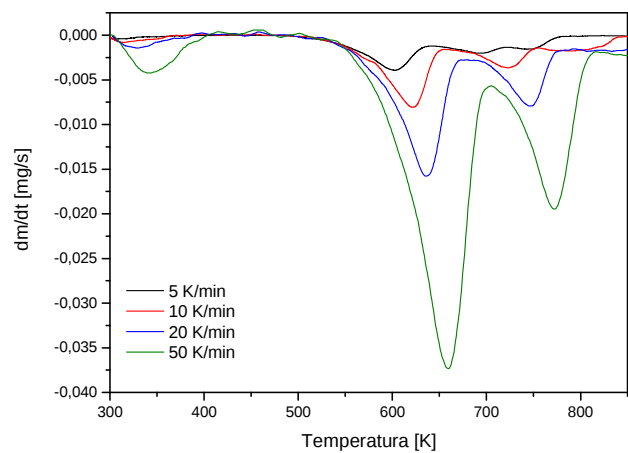
Figura 16- Curva experimental da perda de massa percentual (TG) em função da temperatura a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) Polietileno; (b) Papel cartão; (c) Embalagem cartonada.



(a)



(b)



(c)

Figura 17- Curva experimental da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) Polietileno, (b) Papel cartão, (c) Embalagem cartonada.

Na Figura 17 (c) observa-se que existem quatro etapas distintas de devolatilização das amostras de embalagem cartonada. Na primeira etapa, em temperaturas mais baixas (até 373 K), ocorre a perda de massa devido à perda de umidade. Observando a Figura 17 (b) nota-se que a segunda e a quarta etapas de degradação da embalagem cartonada, que ocorrem nas faixas de 550 a 700K e acima de 773K, respectivamente, são perfeitamente correlacionadas à devolatilização do papel cartão. A terceira etapa de degradação pode ser correlacionada à devolatilização do polietileno, mostrada na Figura 17 (a), que ocorre na faixa de 673 a 823 K.

Segundo Di Blasi (2008), a hemicelulose se decompõe por volta de 498-598 K e a celulose entre 598-648 K, a lignina se decompõe gradualmente ao longo da faixa de temperatura de 523-773 K. Com base na literatura (MANYÀ; ARAÚZO, 2008; RIEGEL et al., 2008), atribui-se o segundo pico de degradação do papel cartão, após a perda de umidade, principalmente as reações de decomposição da hemicelulose e celulose, com a contribuição da degradação da lignina, que acontece de forma lenta, paralelamente as outras reações, e em uma ampla faixa de temperatura. De acordo com Reyes et al. (2001), Wu e Chang (2001) e Figen et al. (2013), o último pico nas curvas de degradação do papel cartão, que também aparece na degradação da embalagem cartonada, por volta de 770 K, pode ser relacionado à decomposição dos aditivos (agentes de colagem, pigmentos etc.) que fazem parte da composição do papel cartão e consequentemente da embalagem cartonada.

A velocidade máxima de conversão do material durante a pirólise aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, para os três materiais analisados. Este fato também foi observado por Santos (2011), durante a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Isto reforça que a velocidade de reação está diretamente relacionada a quantidade de energia fornecida ao sistema reacional.

Como as embalagens cartonadas são constituídas de papel cartão, polietileno e alumínio, é possível notar das curvas DTG apresentadas na Figura 17 (c), que não há correspondência para picos referentes à decomposição do alumínio. Isso acontece porque este componente não é passível de devolatilização. Em trabalho

recente, Korkmaz et al. (2009) observaram que o resíduo da decomposição de embalagens cartonadas é composto de carvão e alumínio.

4.3 Cálculo da energia de ativação global - Métodos isoconversionais

As Figuras 18, 19 e 20 mostram as regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S), para a reação de pirólise da embalagem cartonada, do papel cartão e do polietileno, respectivamente, em uma faixa de conversão de 10 a 70%.

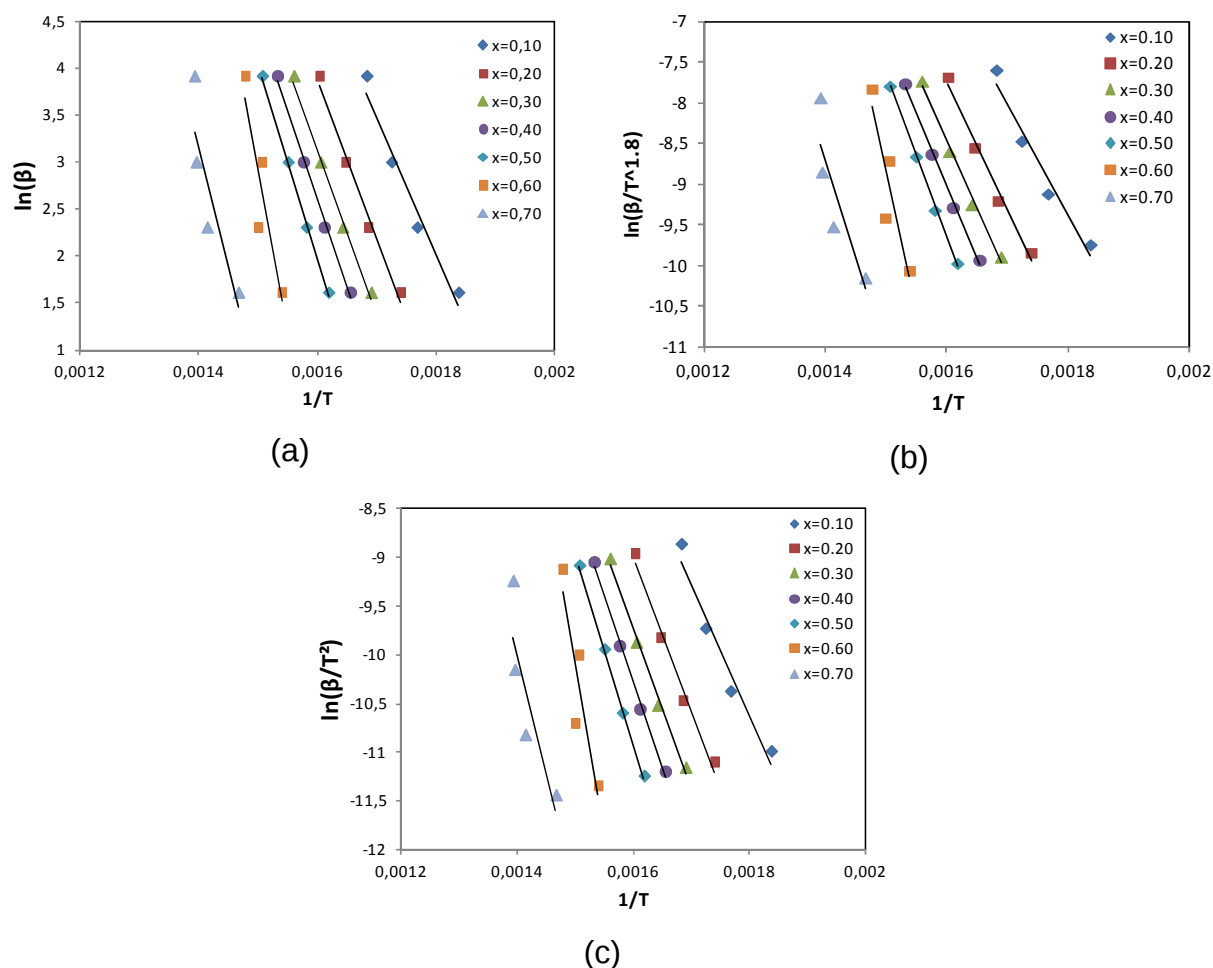


Figura 18- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise da embalagem cartonada: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.

Em todos os métodos apresentados na Figura 18, as retas obtidas do ajuste linear são aproximadamente paralelas na faixa de 20 a 50% de conversão. O paralelismo

destas retas denota um comportamento cinético semelhante, indicando que provavelmente o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas. Entretanto, o não paralelismo das retas a 60 e 70% de conversão indica que existem mudanças nos mecanismos de reação a altas temperaturas. Consequentemente, mecanismos de reação distintos apresentam diferentes valores para a energia de ativação. O não paralelismo da reta a 10% de conversão pode ser associado à devolatilização da água, que caracteriza um processo com mecanismo de reação diferente.

Figura 19 mostra que, para o papel cartão, as linhas de ajuste linear são paralelas na faixa de 10-60% de conversão. Isto indica que nesta faixa de conversão a reação provavelmente segue um mesmo mecanismo. O não paralelismo da linha a 70% de conversão indica que há mudanças nos mecanismos de reação e diferentes valores de energia de ativação são encontrados.

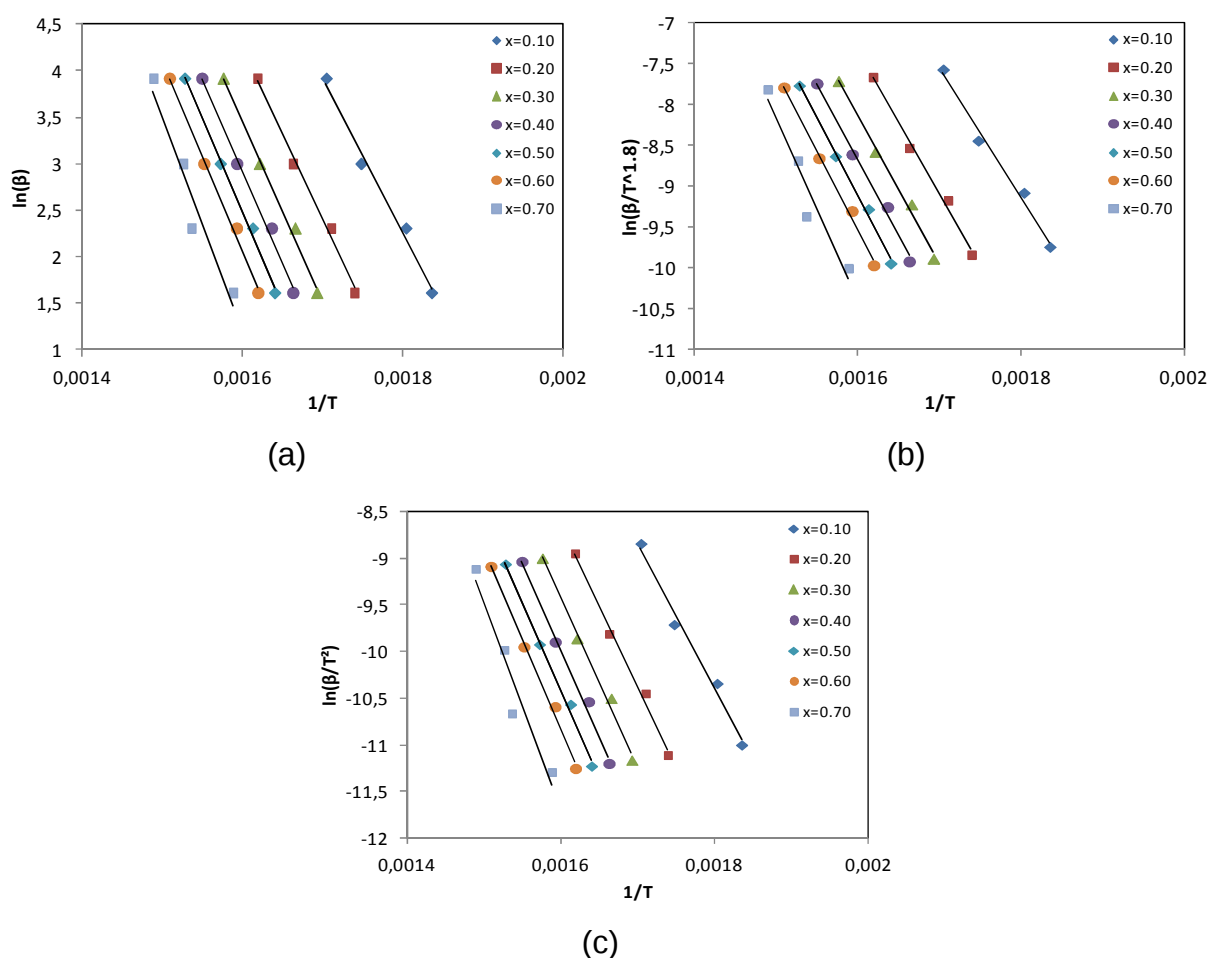


Figura 19- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise do papel cartão: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.

Para o polietileno, a Figura 20 mostra que as linhas do ajuste não são aproximadamente paralelas, sugerindo que existem mecanismos de reação distintos para cada processo de conversão do material. Consequentemente, isto conduz a diferentes valores de energias de ativação para cada conversão analisada.

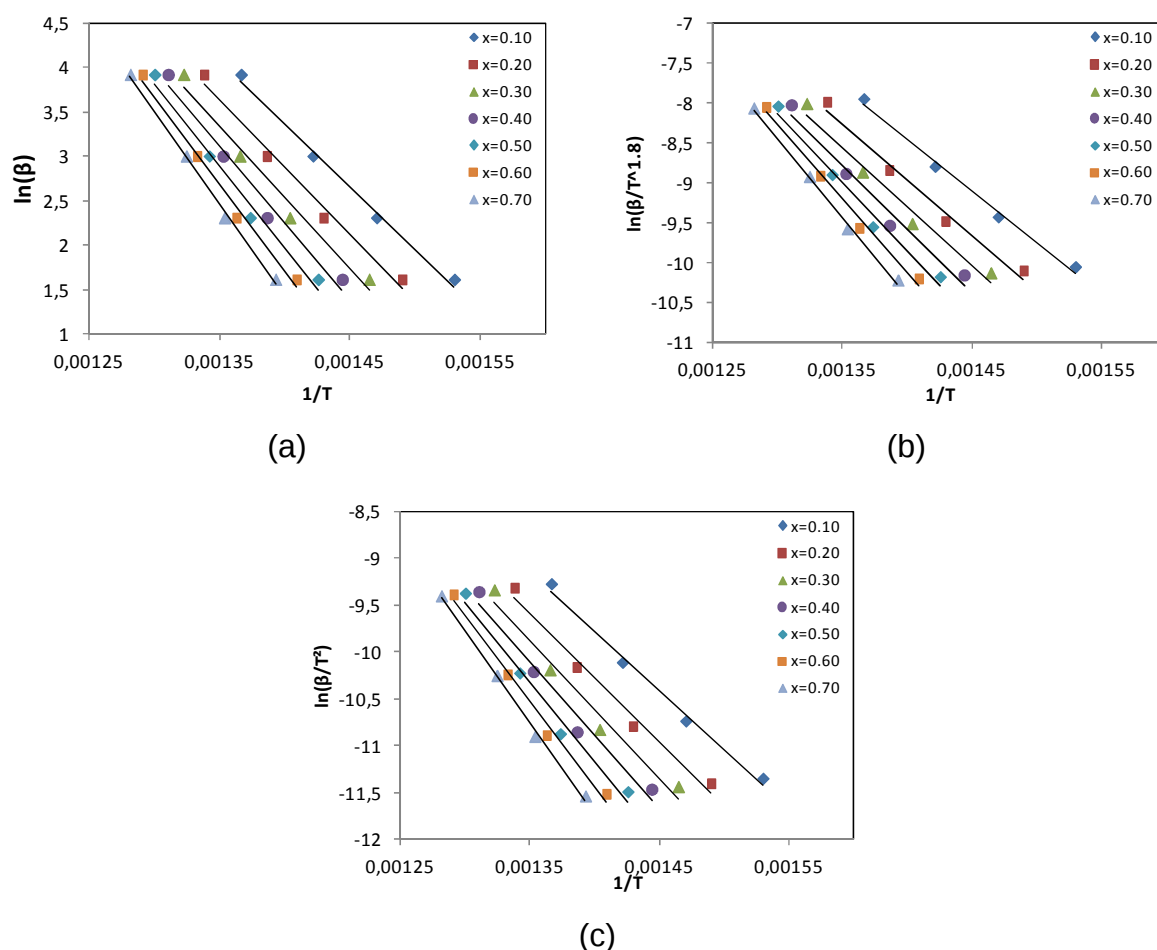


Figura 20- Estimativa da energia de ativação global para a reação de pirólise do polietileno: (a) Gráfico de Ozawa, (b) Gráfico Starink e (c) Gráfico K-A-S.

As Tabelas 9, 10 e 11 mostram as energias de ativação calculadas para cada valor de conversão, utilizando-se os métodos de K-A-S, Starink e Ozawa para a reação de pirólise da embalagem cartonada, do papel cartão e do polietileno, respectivamente. Para embalagens cartonadas, os valores dos coeficientes de determinação (r^2) e da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) dos ajustes lineares mostrados na Tabela 9 são adequados para as estimativas de energia de ativação em uma faixa de conversão de 10-60% ($0,81 \leq r^2 \leq 1,00$ e $0,03 \leq RMSE \leq 0,36$). Os resultados dos ajustes lineares para o papel cartão (Tabela 10) são aceitáveis em toda a faixa de

conversão analisada ($0,93 \leq r^2 \leq 1,00$ e $0,05 \leq \text{RMSE} \leq 0,21$). Para os ajustes lineares do polietileno (Tabela 11), os resultados também mostram que os dados são bem estimados em toda a faixa de conversão analisada ($0,97 \leq r^2 \leq 1,00$ e $0,05 \leq \text{RMSE} \leq 0,13$).

Tabela 9- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise da embalagem cartonada.

Embalagem Cartonada									
X	K-A-S			Starink			Ozawa		
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE
0,1	112,04	0,96	0,16	112,34	0,96	0,16	115,50	0,96	0,16
0,2	129,91	0,98	0,10	130,19	0,98	0,10	132,97	0,99	0,10
0,3	137,24	0,99	0,07	137,52	0,99	0,07	140,21	0,99	0,07
0,4	146,31	0,99	0,06	146,58	1,00	0,06	149,03	1,00	0,06
0,5	162,38	1,00	0,03	162,62	1,00	0,03	164,50	1,00	0,03
0,6	280,00	0,81	0,36	280,07	0,81	0,36	276,68	0,82	0,36
0,7	197,93	0,75	0,41	198,16	0,75	0,41	199,23	0,77	0,41
Média	166,54			166,78			168,30		
DP	56,94			56,87			54,64		

Tabela 10- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise do papel cartão.

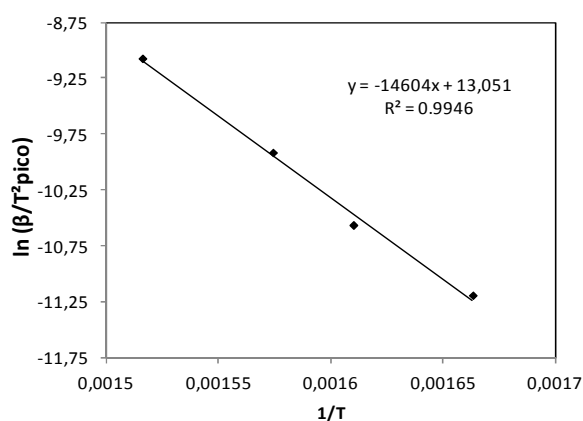
Papel Cartão									
X	K-A-S			Starink			Ozawa		
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE
0,1	130,18	0,99	0,09	130,40	0,99	0,09	132,71	0,99	0,09
0,2	143,32	0,99	0,07	143,54	0,99	0,07	145,68	0,99	0,07
0,3	149,19	0,99	0,07	149,42	0,99	0,07	151,52	0,99	0,07
0,4	153,45	0,99	0,07	153,69	0,99	0,07	155,74	0,99	0,07
0,5	156,52	1,00	0,05	156,76	1,00	0,05	158,80	1,00	0,05
0,6	159,00	0,99	0,06	159,24	0,99	0,06	161,28	1,00	0,06
0,7	182,59	0,93	0,21	182,79	0,93	0,21	183,87	0,94	0,21
Média	153,46			153,69			155,66		
DP	16,08			16,08			15,71		

Tabela 11- Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos: K-A-S, Starink e Ozawa, para a reação de pirólise do polietileno.

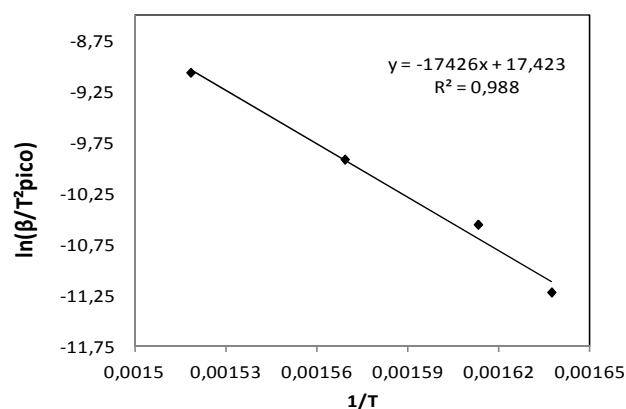
Polietileno									
X	K-A-S			Starink			Ozawa		
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE	Ea (kJ.mol ⁻¹)	r ²	RMSE
0,1	105,55	0,99	0,07	106,08	0,99	0,07	111,27	0,99	0,07
0,2	114,05	0,98	0,10	114,59	0,98	0,10	119,63	0,99	0,10
0,3	122,12	0,97	0,13	122,64	0,97	0,13	127,46	0,98	0,13
0,4	131,45	0,97	0,13	131,95	0,97	0,13	136,46	0,98	0,13
0,5	141,32	0,98	0,11	141,79	0,98	0,11	145,97	0,98	0,11
0,6	151,50	0,99	0,08	151,94	0,99	0,08	155,76	0,99	0,08
0,7	161,42	1,00	0,05	161,85	1,00	0,05	165,31	1,00	0,05
Média	132,49			132,98			137,41		
DP	20,21			20,17			19,53		

Diferentemente dos outros modelos analisados até aqui, o método de Kissinger está baseado no deslocamento do pico de temperatura mais alta à medida que há mudança na taxa de aquecimento da reação. Este método permite estimar a energia de ativação global para um dado intervalo de temperatura de reação. Analisando os dados da Figura 21 pode-se notar que o modelo de Kissinger mostra um bom ajuste com os dados experimentais ($r^2 = 0,99$ para a embalagem cartonada, $r^2 = 0,99$ para o papel cartão e $r^2 = 0,98$ para o polietileno). Os valores de energia de ativação calculados por este modelo foram de: 121,42 kJ.mol⁻¹, 144,89 kJ.mol⁻¹ e 155,15 kJ.mol⁻¹, para a pirólise da embalagem cartonada, papel cartão e polietileno, respectivamente. Através da comparação das energias de ativação estimadas com os diferentes modelos, pode-se afirmar que os modelos Ozawa, K-A-S e Starink apresentam resultados semelhantes, no entanto o método de Kissinger mostra valores ligeiramente diferentes. Esta diferença pode ser atribuída às alterações no método de integração da Equação 9 utilizado pelos autores.

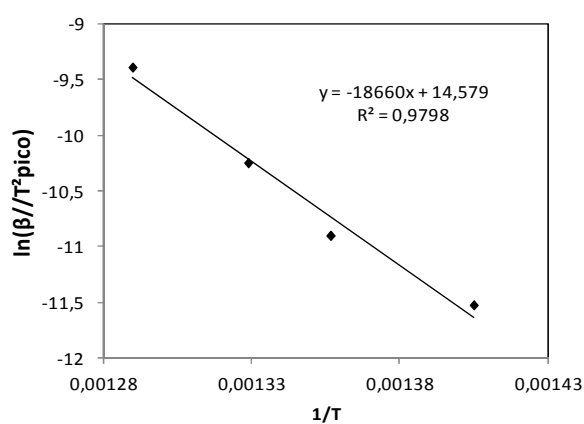
Santos (2011) afirma que o método de Kissinger geralmente subestima os valores de energia de ativação, como aconteceu com a embalagem cartonada e com o papel cartão neste trabalho. Apesar disto, trata-se de um método de fácil aplicação que pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação do processo de pirólise.



(a)



(b)



(c)

Figura 21- Cálculo da energia de ativação da reação de pirólise por meio do método de Kissinger, para os seguintes materiais: (a) Embalagem Cartonada, (b) Papel cartão, (c) Polietileno.

A Figura 22 mostra os gráficos dos resíduos em função dos valores preditos pelos modelos cinéticos de Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S), Starink e Kissinger na faixa de conversão de 10-70%. Nesta análise os resíduos apresentam um comportamento aleatório, o que indica que todos os modelos cinéticos de regressão linear utilizados neste trabalho são apropriados para a descrição dos dados experimentais.

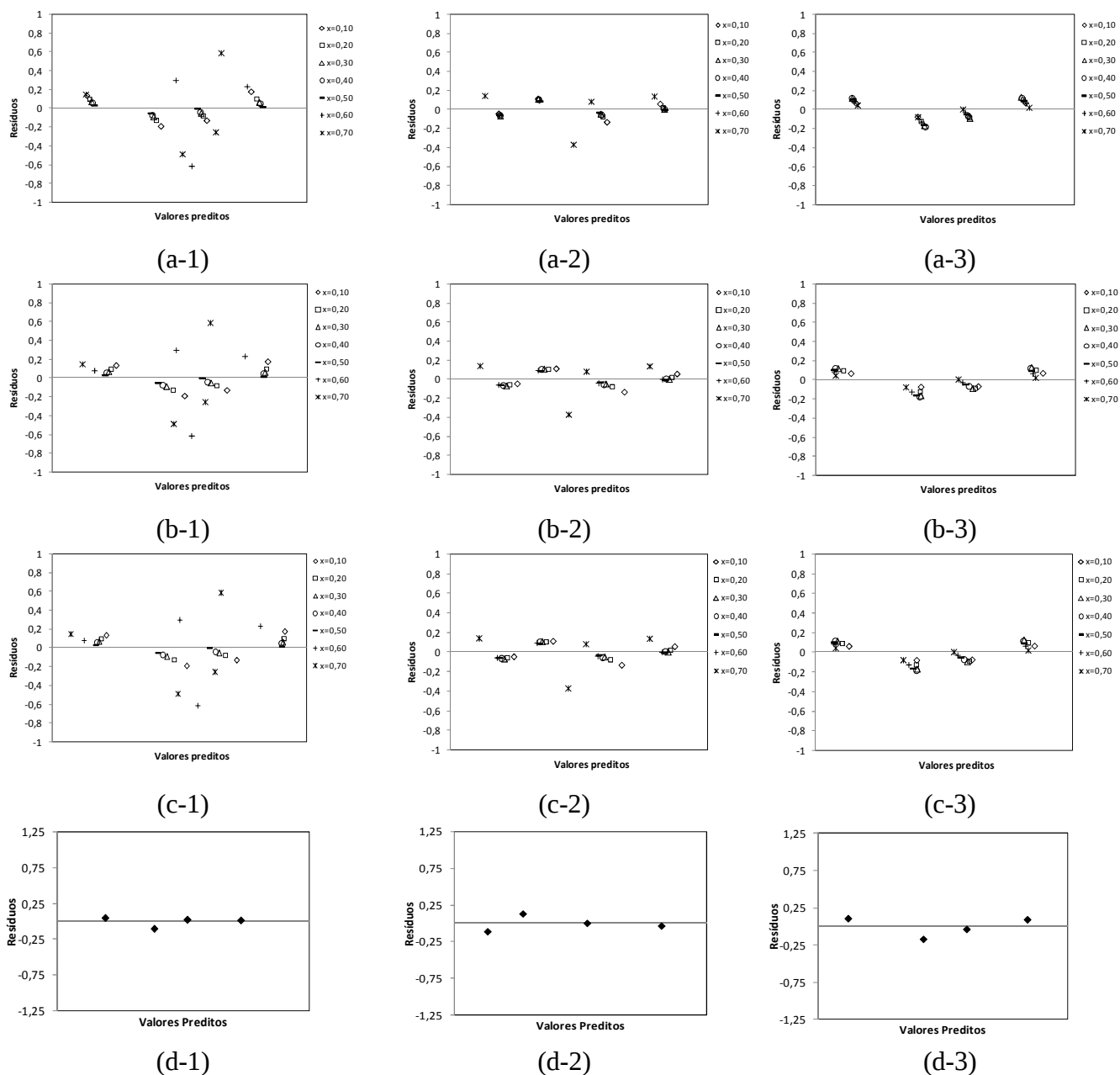


Figura 22- Resíduos como função dos valores preditos, para os modelos de: (a) Ozawa, (b) K-A-S, (c) Starink and (d) Kissinger para a reação de pirólise das embalagens cartonadas (1), papel cartão (2) e polietileno (3).

A Tabela 12 mostra valores de energia de ativação global encontrados em algumas referências da literatura para os materiais em estudo¹. Comparando os resultados do cálculo da Ea neste trabalho com aqueles obtidos por Wu e Chang (2001), Wu et al. (1993) e Conesa et al. (1995), observa-se que apesar dos valores não serem tão

¹ Na Literatura não foram encontradas referências para o valor da Ea global da pirólise do papel cartão. Assim, utilizou-se na comparação o valor encontrado para a Ea global da pirólise da celulose, que é o principal componente deste material.

próximos, encontram-se na mesma ordem de grandeza, mesmo considerando o uso de modelos cinéticos e condições operacionais diferentes (ver Tabela 12).

Tabela 12- Energias de ativação obtidas da literatura.

Referências	Condições operacionais	Modelo Cinético	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Wu e Chang (2001) (Embalagem cartonada)	- Vazão de N ₂ : 50 mL.min ⁻¹ ; - Taxas de aquecimento: 5,2; 12,8 e 21,8 K.min ⁻¹ ; - Temperatura ambiente (~25°C) até 600°C.	Friedman (1965)	150,0
Wu et al. (1993) (Polietileno)	- Vazão de N ₂ : 50 mL.min ⁻¹ ; - Taxas de aquecimento: 1, 2 e 5,5 K.min ⁻¹ ; - Temperatura ambiente (~298 K) até 800 K.	Friedman (1965)	206,4
Conesa et al. (1995) (Celulose)	- Vazão de N ₂ : 60 mL.min ⁻¹ ; - Taxas de aquecimento: 5, 25 e 50 K.min ⁻¹ ; - Temperatura ambiente (~25°C) até 500 °C.	Prout e Tompkins (1944)	217,2

4.4 Cálculo dos parâmetros cinéticos – Modelo RPI

Os métodos isoconversionais utilizados anteriormente permitiram calcular a Ea global para a reação de pirólise do material analisado. O método RPI, por sua vez, possibilita, através da utilização de algoritmos, a estimação dos parâmetros cinéticos para cada reação ocorrida durante o processo de pirólise do material.

O polietileno de baixa densidade é uma substância pura, que apresenta uma única reação de decomposição durante a pirólise. Dessa maneira, a utilização do modelo RPI para a análise cinética da decomposição deste material, consiste em um caso de aplicação de um modelo de reação global.

A Tabela 13 mostra os parâmetros cinéticos estimados para a pirólise do polietileno utilizando o modelo de reação global. Observa-se que os desvios calculados tanto para as curvas TG, quanto para as curvas DTG apresentaram valores menores do

que 2,48% para as taxas de aquecimento de 5, 20 e 50 K/min. Já para a taxa de 10 K/min, os valores de desvios calculados foram um pouco maiores (2,90% para a curva TG e 4,24% para a DTG). Em geral, esses desvios são considerados pequenos e apresentam valores próximos aqueles encontrados em outros trabalhos da literatura que utilizam este mesmo indicador de ajuste (SANTOS, 2011; MIRANDA, 2011; CARDOSO, 2012).

Tabela 13- Parâmetros cinéticos para a pirólise do polietileno: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).

Modelo de reação global (1ª ordem) – Polietileno			
β	k_0	E_a	Desvio (%)
5	$2,25 \cdot 10^7$	134,34	0,99 ^a 2,25 ^b
10	$2,14 \cdot 10^{13}$	215,94	2,90 ^a 4,24 ^b
20	$3,15 \cdot 10^{15}$	247,17	2,04 ^a 2,48 ^b
50	$7,42 \cdot 10^{15}$	257,41	0,98 ^a 1,96 ^b

^aDesvio TG (%); ^bDesvio DTG (%);

Os valores calculados para o fator pré-exponencial (k_0) e para a energia de ativação (E_a) do polietileno, mostrados na Tabela 13, se encontram dentro das faixas de valores estimados para estes parâmetros cinéticos por Sinfrônio et al. (2005) e por Encinar e Gonzalez (2008), para os quais E_a varia entre 126-285 kJ/mol e k_0 entre $1,6 \cdot 10^6$ - $2,3 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$.

A Figura 23 mostra as curvas da perda de massa (TG) e da derivada da perda de massa (DTG) experimentais e simuladas com o modelo global, para o polietileno na taxa de 20 K/min. Verifica-se que os resultados de ajustes do modelo encontram-se próximos aos dados experimentais, indicando que o modelo representa de forma adequada esta reação de decomposição.

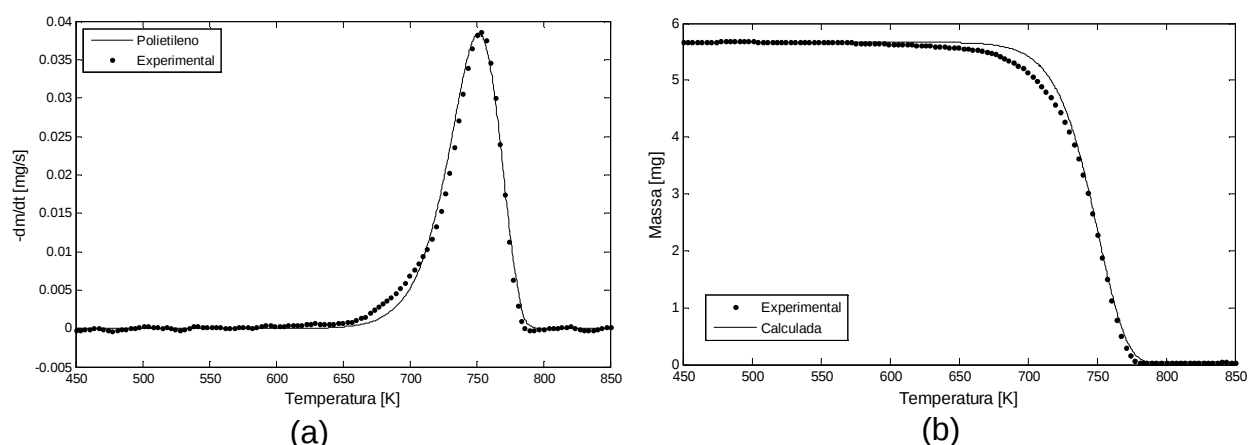


Figura 23- Decomposição do polietileno de baixa densidade: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo de reação global; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta = 20$ K/min.

A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos calculados para os subcomponentes do papel cartão utilizando o modelo RPI, sendo que para: hemicelulose ($i=1$), celulose ($i=2$), aditivos ($i=3$) e lignina ($i=4$).

Tabela 14- Parâmetros cinéticos para a pirólise do papel cartão: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).

Modelo RPI - Papel Cartão					
β	i	C_i	K_0	E_a	Desvio
5	1	0,14	$1,28 \cdot 10^8$	113,85	1,18 ^a
	2	0,52	$2,77 \cdot 10^{14}$	194,89	0,97 ^b
	3	0,14	$5,55 \cdot 10^7$	152,30	
	4	0,20	$1,08 \cdot 10^5$	99,46	
10	1	0,13	$5,15 \cdot 10^8$	118,68	1,02 ^a
	2	0,51	$8,06 \cdot 10^{13}$	187,44	1,43 ^b
	3	0,14	$1,78 \cdot 10^{12}$	206,52	
	4	0,22	$9,81 \cdot 10^7$	134,06	
20	1	0,14	$2,13 \cdot 10^9$	125,86	1,11 ^a
	2	0,54	$2,64 \cdot 10^{15}$	207,68	1,05 ^b
	3	0,13	$1,10 \cdot 10^9$	167,45	
	4	0,19	$1,01 \cdot 10^7$	123,18	
50	1	0,13	$2,35 \cdot 10^7$	105,72	0,57 ^a
	2	0,52	$1,32 \cdot 10^{14}$	196,87	0,96 ^b
	3	0,10	$8,60 \cdot 10^8$	166,70	
	4	0,25	$6,09 \cdot 10^8$	130,32	

^aDesvio TG (%); ^bDesvio DTG (%);

Observa-se da Tabela 14 que os valores dos desvios calculados para o modelo RPI foram menores do que 1,18% para a curva TG e do que 1,43% para a curva DTG. Isso mostra que o modelo caracteriza, de forma adequada, a reação de pirólise do papel cartão. As concentrações dos subcomponentes do material estimadas pelo modelo RPI apresentaram os seguintes valores médios: 13,5% de hemicelulose, 52,25% de celulose, 12,75% de aditivos e 21,5% de lignina. Como esperado, estes valores encontram-se dentro das faixas de concentrações apresentadas na Tabela 1 da seção 2.1.1.2 desta dissertação.

A Figura 24 apresenta as curvas TG e DTG experimentais e simuladas com o modelo RPI, para o papel cartão na taxa de 20 K/min. Como as curvas dos dados experimentais estão bem próximas às curvas simuladas, nota-se que o modelo representa de forma eficaz a reação total de decomposição do material através da soma das reações parciais de cada um de seus subcomponentes.

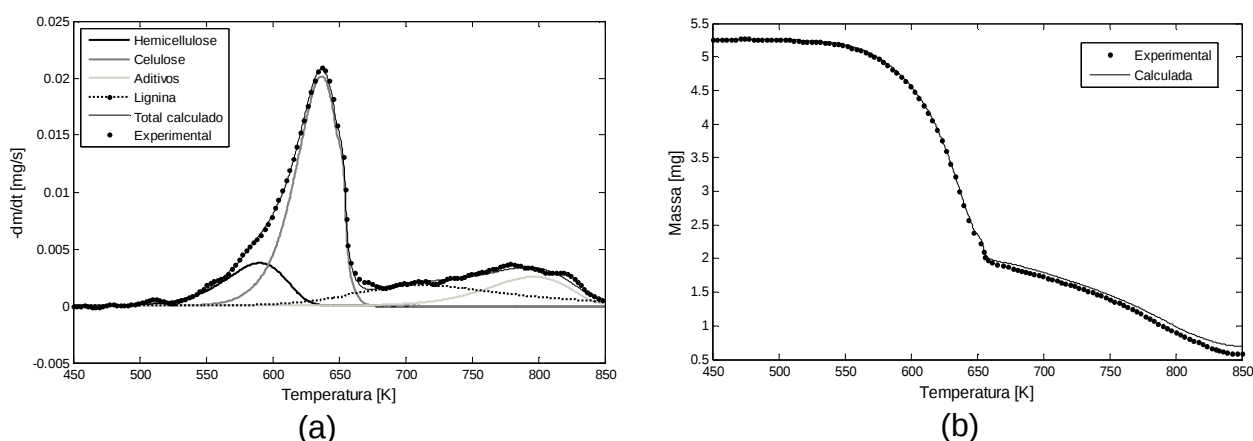


Figura 24- Decomposição total e individual dos subcomponentes do papel cartão: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta=20$ K/min.

A Tabela 15 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos calculados para os subcomponentes da embalagem cartonada utilizando o modelo RPI, considerando-se para: hemicelulose ($i=1$), celulose ($i=2$), aditivos ($i=3$), lignina ($i=4$) e polietileno ($i=5$). Pode-se notar que os valores de desvios calculados, mostrados na Tabela 15, foram um pouco maiores ($<3,87\%$ para a curva TG e $<2,39\%$ para a curva DTG) do que os valores calculados para os desvios do modelo RPI para o polietileno e para o papel cartão. Isto possivelmente ocorre devido ao fato de que a embalagem cartonada é um material com um maior número de subcomponentes, o que

consequentemente, aumenta o número de parâmetros a serem estimados pelo modelo, e dificulta a otimização do ajuste. Em trabalho recente, Miranda (2011) também verificou que quanto maior a heterogeneidade de um material (variedade de componentes), mais elevados são os valores dos desvios entre os dados experimentais e os simulados.

Tabela 15- Parâmetros cinéticos para a pirólise da embalagem cartonada: modelo RPI (β em K/min, k_0 em 1/s e Ea em kJ/mol).

Modelo RPI - Embalagem cartonada					
β	i	C_i	K_{0i}	Ea	Desvio
5	1	0,08	$1,86 \cdot 10^8$	113,58	3,26 ^a
	2	0,37	$9,51 \cdot 10^{10}$	153,22	2,04 ^b
	3	0,11	$4,60 \cdot 10^{19}$	313,07	
	4	0,22	$2,21 \cdot 10^9$	146,18	
	5	0,17	$2,96 \cdot 10^{10}$	171,76	
10	1	0,10	$1,98 \cdot 10^9$	124,97	3,79 ^a
	2	0,37	$5,90 \cdot 10^{13}$	186,36	2,39 ^b
	3	0,11	$1,30 \cdot 10^{12}$	217,17	
	4	0,17	$3,49 \cdot 10^7$	122,04	
	5	0,20	$1,69 \cdot 10^{11}$	183,93	
20	1	0,10	$2,40 \cdot 10^{10}$	136,76	3,72 ^a
	2	0,37	$1,63 \cdot 10^{14}$	193,00	2,00 ^b
	3	0,08	$3,89 \cdot 10^8$	164,94	
	4	0,20	$3,77 \cdot 10^{10}$	154,31	
	5	0,20	$1,74 \cdot 10^{16}$	255,08	
50	1	0,09	$6,64 \cdot 10^9$	132,18	3,87 ^a
	2	0,37	$7,36 \cdot 10^{13}$	193,64	2,07 ^b
	3	0,08	$8,68 \cdot 10^5$	116,85	
	4	0,22	$8,74 \cdot 10^{10}$	155,78	
	5	0,19	$6,38 \cdot 10^{16}$	270,17	

^aDesvio TG (%); ^bDesvio DTG (%);

A Figura 25 mostra as curvas TG e DTG experimentais e simuladas com o modelo RPI, para a embalagem cartonada na taxa de 20 K/min. Pode-se verificar, neste caso, que as curvas simuladas não estão tão próximas às curvas experimentais, como estão as curvas da simulação da reação de pirólise do polietileno e do papel cartão (Figuras 23 e 24).

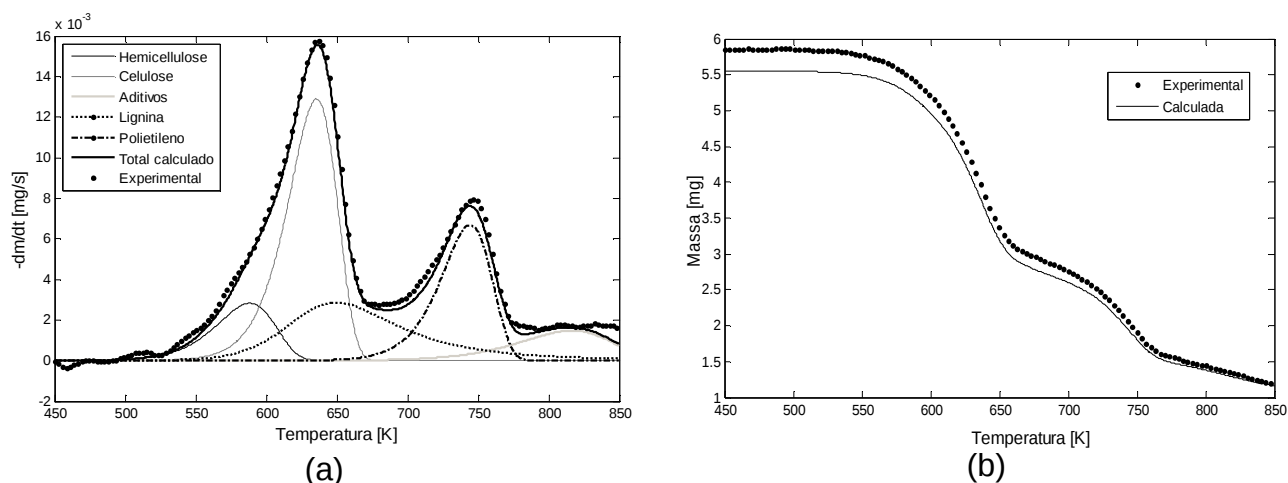


Figura 25- Decomposição total e individual dos subcomponentes do papel cartão: (a) Curvas DTG experimental e simulada com o modelo RPI; (b) Curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo, para $\beta = 20$ K/min.

Com respeito a energia de ativação, os valores desta estimados com o modelo RPI nas diferentes taxas de aquecimento, para cada subcomponente do papel cartão (Tabela 14), estão dentro dos seguintes intervalos: 105,72-125,86 kJ/mol para a hemicelulose, 187,44-207,68 kJ/mol para a celulose, 152,30-206,52 kJ/mol para os aditivos e 99,46-134,06 kJ/mol para a lignina. Já os valores de energia de ativação estimados pelo modelo RPI para a reação de pirólise da embalagem cartonada (Tabela 15), variaram dentro das seguintes faixas para cada subcomponente: 113,58-136,76 kJ/mol para a hemicelulose; 153,22-193,64 kJ/mol para a celulose; 116,85-313,07 kJ/mol para os aditivos; 122,04-155,78 kJ/mol para a lignina e 171,76-270,17 kJ/mol para o polietileno.

Os valores da E_a e do k_0 estimados para o polietileno como subcomponente da embalagem cartonada (Tabela 15), também estão dentro da faixa de valores encontrados por Sinfrônio et al. (2005) e por Encinar e Gonzalez (2008), já mencionada anteriormente.

Trabalhos da literatura mostram que a energia de ativação varia entre 80-200 kJ/mol para a hemicelulose (RAO; SHARMA, 1998; MANYÀ, et al., 2003; HU et al., 2007; DI BLASI, 2008) e entre 132,8-286 kJ/mol para a celulose (HAJALIGOL et al., 1982; ANTAL JR.;VÁRHEGYI, 1995; ANTAL JR. et al., 1998, DI BLASI, 2008). Assim, os valores encontrados para a E_a dos subcomponentes hemicelulose e celulose neste trabalho estão dentro das faixas de valores reportados na literatura.

Devido a sua estrutura ramificada e complexa, a lignina é o subcomponente da embalagem cartonada e do papel cartão que apresenta mecanismos de degradação térmica mais complicados. A decomposição da lignina acontece de forma gradativa, começando por volta de 473 K, podendo seguir até os 1123 K (CARDOSO, 2012), sendo que a maior parte da lignina se degrada a altas temperaturas. Logo, encontra-se na literatura uma ampla faixa de valores para a energia de ativação da lignina, mostrados na Tabela 16.

Tabela 16- Energias de ativação encontradas na literatura para a lignina.

Referência	Método	Ea (kJ/mol)
DOMINGUEZ et al. (2008)	TG (não isotérmica, taxa de aquecimento única)	19,1-42,5
RAO e CHARMA (1998)	TG (não isotérmica, taxa de aquecimento única)	70,7
FERDOUS et al. (2002)	TG (não isotérmica, 3 taxas de aquecimento)	80-158
MURUGAN et al. (2008)	TG (não isotérmica, taxa de aquecimento única)	8,5-67,9
MANI et al. (2009)	TG (não isotérmica, 3 taxas de aquecimento)	83-195
WANG et al. (2008)	TG (não isotérmica, 4 taxas de aquecimento)	120,7-197,3

Na Tabela 16, observa-se que, para as estimativas da Ea da lignina feitas utilizando-se uma única taxa de aquecimento, os valores reportados foram menores do que aqueles encontrados neste trabalho. Por outro lado, considerando-se as estimativas que utilizam taxas de aquecimento múltiplas, os valores de energia de ativação da lignina estimados neste trabalho encontram-se dentro da faixa de valores reportados na literatura. De acordo com Jiang et al. (2010), diferenças entre os valores encontrados para a energia de ativação da lignina podem ainda ser causadas devido à consideração errônea do mecanismo de reação de primeira ordem por outros pesquisadores.

A identificação exata dos aditivos utilizados no papel cartão, e consequentemente nas embalagens cartonadas, é muito complicada devido aos segredos de produção das empresas do setor. Este fato dificulta, e muito, que valores de comparação para os parâmetros cinéticos deste material sejam encontrados na literatura. Apesar disto, Sørum e Task (2001) fazem referência aos aditivos utilizados na fabricação de um tipo de “papel brilhante” que apresenta o valor de energia de ativação de 160,9

kJ/mol. Este valor se encontra dentro da faixa de valores de energia de ativação encontrada para os aditivos neste trabalho.

4.5 Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético RPI

Com a análise de sensibilidade paramétrica do Modelo RPI para a taxa de aquecimento de 20 K/min, pôde-se determinar os coeficientes de sensibilidade absolutos da conversão total dos materiais com relação à perturbação de 1% nos valores dos parâmetros k_i e E_{ai} dos subcomponentes dos materiais analisados. Escolheu-se analisar somente esses dois parâmetros cinéticos, pois em recente trabalho, Santos (2011) afirma que estes são os que afetam mais fortemente a conversão total do material, observando ainda que a sensibilidade do modelo cinético RPI às ordens de reação é muito pequena, de modo que a sua solução diverge para tempos maiores do que 1000 s.

A fim de poder comparar as sensibilidades dos parâmetros umas com as outras, nesta análise foram apresentados os coeficientes de sensibilidade relativa. Estes são obtidos multiplicando-se os coeficientes de sensibilidade absoluta ($s_i = dX/dp_i$) pela razão p_i/X (sendo p_i o parâmetro analisado e X a conversão total). Sabe-se que sensibilidades próximas de zero indicam que alterações no parâmetro não causam efeito significativo na variável dependente. Em contrapartida, à medida que a sensibilidade aumenta, mudanças nos valores do parâmetro tornam-se mais significativas para a variável dependente.

A Figura 26 mostra os coeficientes de sensibilidade relativa do modelo RPI aos parâmetros cinéticos dos subcomponentes da embalagem cartonada.

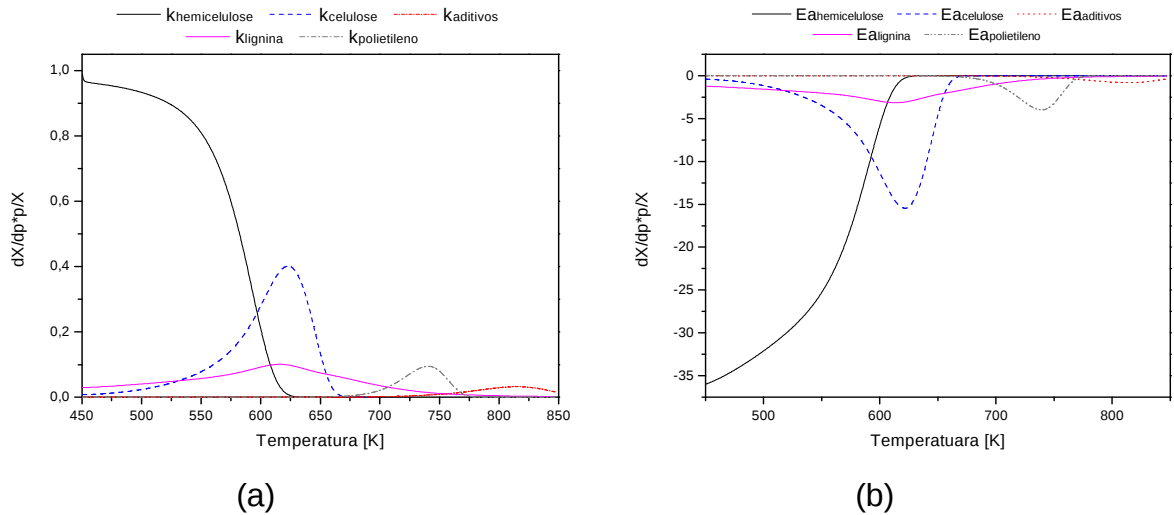


Figura 26- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise da embalagem cartonada para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação.

Os coeficientes de sensibilidade relativa do modelo RPI aos parâmetros cinéticos dos subcomponentes do papel cartão são apresentados na Figura 27.

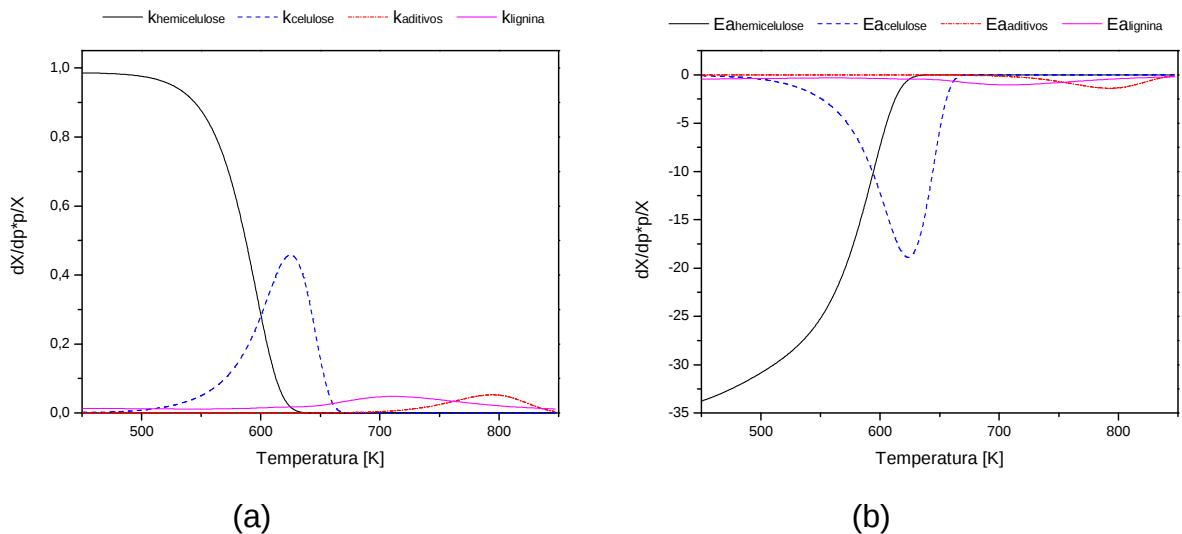


Figura 27- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise do papel cartão para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação.

Nas Figuras 26 e 27 nota-se que a sensibilidade dos parâmetros relacionados com a hemicelulose, celulose, aditivos, lignina e polietileno são importantes em suas respectivas faixas de decomposição. Verifica-se ainda, que os coeficientes de sensibilidade relativa relacionados aos parâmetros da hemicelulose e da celulose foram mais significativos do que os coeficientes dos outros subcomponentes dos materiais, em ambos os casos. Isso ocorre porque até aproximadamente 555 K, a

hemicelulose é a única a contribuir para a conversão total dos materiais, e devido ao fato de que a celulose é o subcomponente que apresenta a maior fração na composição dos materiais.

A Figura 28 apresenta os coeficientes de sensibilidade relativa do modelo RPI aos parâmetros cinéticos da reação de decomposição do polietileno. É possível notar que o modelo de decomposição do polietileno é mais sensível a variações no fator pré-exponencial e na energia de ativação do que os modelos de decomposição da embalagem cartonada e do papel cartão. Isso provavelmente acontece porque o polietileno é um material puro, em consequência, a sua conversão total será influenciada apenas pelos seus parâmetros cinéticos globais. Já para o modelo RPI da embalagem cartonada, a influência do subcomponente polietileno na conversão total é menor, pois é ponderada pela sua fração.

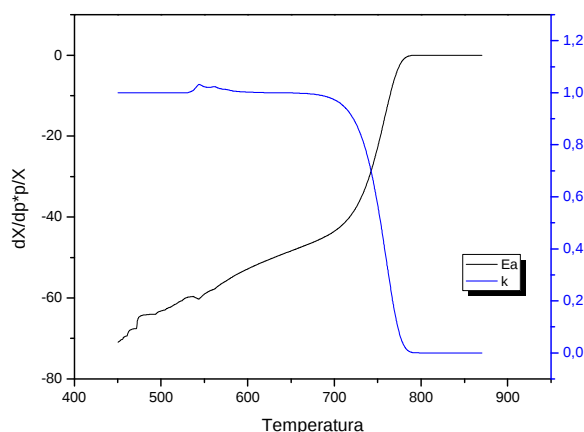


Figura 28- Coeficiente de sensibilidade do modelo da reação de pirólise do polietileno para perturbações de 1% nos parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação.

As Figuras 26 a 28 mostram, como esperado, que os fatores pré-exponenciais são diretamente relacionados à degradação dos materiais e as energias de ativação apresentam uma relação inversa com a taxa de conversão dos materiais. Observa-se ainda que, para todos os materiais analisados, as energias de ativação afetam mais fortemente as conversões totais do que o fator pré-exponencial. Isso indica que pequenas variações no valor da energia de ativação podem causar grandes diferenças nos resultados obtidos pelo modelo cinético RPI.

4.6 Comparação entre as energias de ativação obtidas com os modelos cinéticos Isoconversionais e o modelo RPI

O modelo RPI apresenta as energias de ativação para cada um dos subcomponentes do papel cartão e da embalagem cartonada, nas diferentes taxas de aquecimento analisadas (Tabelas 14 e 15). Através da soma das energias de ativação de cada subcomponente do material (E_{a_i}) ponderadas por suas concentrações (c_i), chega-se a uma energia de ativação total para a pirólise do material em cada taxa de aquecimento estudada. Os resultados da estimativa destes valores de energia de ativação são mostrados na Tabela 17, bem como o valor médio das energias de ativação calculadas nas diferentes taxas de aquecimento, para os três materiais analisados neste trabalho.

Tabela 17- Energias de ativação médias obtidas com o modelo RPI.

Material	Taxa de Aquecimento (K/min)	Ea (kJ/mol)
Embalagem Cartonada	5	161,57
	10	162,87
	20	180,16
	50	178,49
Média		170,77
Papel Cartão	5	158,50
	10	169,43
	20	174,94
	50	165,37
Média		167,06
Polietileno	5	134,34
	10	215,94
	20	247,17
	50	257,41
Média		213,72

A Tabela 18 apresenta as energias de ativação médias calculadas com os cinco diferentes modelos cinéticos utilizados neste trabalho: reações paralelas independentes, Ozawa, K-A-S, Starink e Kissinger.

Tabela 18- Energias de ativação médias obtidas dos diferentes modelos cinéticos.

Material	Modelo Cinético	Ea (Média) (kJ/mol)
Embalagem Cartonada	Reações Paralelas Independentes	170,77
	Ozawa	168,30
	K-A-S	166,54
	Starink	166,78
	Kissinger	121,42
Papel Cartão	Reações Paralelas Independentes	167,06
	Ozawa	155,66
	K-A-S	153,46
	Starink	153,69
	Kissinger	144,89
Polietileno	Reações Paralelas Independentes	213,72
	Ozawa	137,41
	K-A-S	132,49
	Starink	132,98
	Kissinger	155,15

Observa-se da Tabela 18 que os valores de energia de ativação calculados para os três materiais analisados com o modelo das reações paralelas independentes foram ligeiramente maiores do que os valores estimados com o uso dos modelos isoconversionais de Ozawa, K-A-S, Starink e Kissinger. Isto indica que os modelos isoconversionais subestimaram os valores de energia de ativação para a reação de pirólise do polietileno, do papel cartão e da embalagem cartonada, uma vez que o modelo das reações paralelas independentes representa melhor o mecanismo da reação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Com base nos resultados das análises realizadas nesta pesquisa, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- os dois diferentes tipos de modelos cinéticos utilizados (isoconversionais e RPI) foram adequados para a estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise da embalagem cartonada e de seus componentes puros.
- a reação de pirólise das embalagens cartonadas, mostrada na curva DTG, apresenta quatro etapas distintas de devolatilização. Na primeira etapa ocorre a perda de massa devido à perda de água. Já a segunda e a quarta etapas de degradação da embalagem cartonada são perfeitamente correlacionadas à devolatilização do papel cartão. A terceira etapa de degradação pode ser correlacionada à devolatilização do polietileno.
- os valores obtidos para a energia de ativação global média da reação de pirólise da embalagem cartonada, do papel cartão e do polietileno, utilizando os métodos isoconversionais de Ozawa, Starink e K-A-S, foram próximos. Entretanto, o método de Kissinger aplicado às embalagens cartonadas e ao papel cartão apresentou menores valores de E_a , se comparados aos valores estimados com os outros três métodos. Já para o polietileno, o modelo de Kissinger apresentou um maior valor de E_a .
- com base na análise estatística dos resíduos, nos baixos valores de RMSE e nos coeficientes de correlação altamente significativos, pode-se afirmar que todos os modelos isoconversionais utilizados neste trabalho apresentaram bons ajustes aos dados experimentais e podem ser usados satisfatoriamente para a estimativa da energia de ativação das reações de pirólise das embalagens cartonadas, do papel cartão e do polietileno.
- as E_a globais médias estimadas com os modelos isoconversionais para cada um dos materiais analisados neste trabalho apresentaram valores razoavelmente próximos àqueles valores encontrados na Literatura, mesmo

considerando-se o uso de diferentes modelos cinéticos e condições operacionais.

- os métodos isoconversionais permitiram calcular a E_a global para a reação de pirólise do material, já o método RPI, possibilitou, através da utilização de algoritmos, a estimação dos parâmetros cinéticos para as reações de cada um dos subcomponentes dos materiais analisados neste trabalho.
- as curvas de TG e de DTG obtidas pelo modelo RPI apresentaram bons ajustes aos dados experimentais principalmente para o papel cartão e para o polietileno. A embalagem cartonada, por possuir um maior número de subcomponentes, e conseqüentemente de parâmetros a serem estimados, apresentou maiores valores de desvios medidos entre as curvas do modelo e a experimental.
- os valores dos parâmetros cinéticos estimados através do modelo RPI para os subcomponentes do papel cartão, da embalagem cartonada e para o polietileno puro encontraram-se dentro da faixa de valores reportada na literatura. Este fato indicou que os valores de ordem de reação utilizados, bem como a faixa de concentração mássica dos subcomponentes considerada, foram adequados para a aplicação do modelo.
- a análise de sensibilidade paramétrica do modelo RPI permitiu observar que as energias de ativação afetam a conversão do material de forma mais acentuada do que o fator pré-exponencial. Além disso, as conversões totais da embalagem cartonada e do papel cartão se mostraram mais sensíveis aos parâmetros relacionados à decomposição da hemicelulose e da celulose.
- quanto à cinética de degradação térmica, este trabalho contribuiu principalmente na avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos utilizados. Ainda, uma análise de sensibilidade paramétrica possibilitou a identificação dos parâmetros aos quais o modelo é mais sensível, e que devem ser estimados com maior rigor.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

São apresentadas a seguir, algumas sugestões para a continuidade do estudo sobre a pirólise dos resíduos de embalagens cartonadas e de seus componentes puros.

- Utilizar medidas de não linearidade tais como as medidas da curvatura de Bates e Watts e as medidas do vício de Box, para avaliar se a não linearidade do modelo cinético de reações paralelas independentes é paramétrica ou intrínseca. Se for paramétrica, o modelo deve ser então reparametrizado e os parâmetros cinéticos devem ser reestimados.
- Realizar análises termogravimétricas para os resíduos de embalagens cartonadas acrescido de diferentes concentrações de sais inorgânicos como o ZnCl_2 e o MgCl_2 , ou de materiais como zeólitas e alumina, visando verificar o efeito dos catalisadores aos parâmetros cinéticos;
- Realizar análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para as amostras de embalagem cartonada pós-consumo e de seus componentes puros, empregando as condições analíticas utilizadas na termogravimetria, com o objetivo de quantificar a energia envolvida nas reações;
- Realizar a micro pirólise das embalagens cartonadas pós-consumo e de seus componentes puros, a fim de identificar e quantificar os produtos gerados durante as reações de decomposição.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. História/ Vantagens/ Processos de Produção e Reciclagem do Alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/>>. Acesso em: fev. 2013.
- ABOUTBOUL, H.; KERZNER, A. L.; SCHMIDELL, W. Modelo Matemático para fermentação alcoólica - Análise de Parâmetros. Revista Brasileira de Engenharia Química, Brasil, v. 11, p. 35-42, 1988.
- ABRE. Associação Brasileira de Embalagens. Mercado mundial de embalagem asséptica vai movimentar US\$ 36 bilhões em 2015. 2012. Disponível em: <http://www.abre.org.br/arquivo_est/mercado_asseptica.pdf>. Acesso em: fev. 2013.
- ABREU, M. Reciclagem de Cartão para Bebidas. Lund, Suécia: Tetra Pak, 2003.
- ABTCP. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Técnicas de Fabricação de papéis e cartões para embalagem. (Curso). São Paulo: ABTCP, 1994.
- AGUADO, R.; OLAZAR, M.; BARONA, A.; BILBAO, J. Char-formation kinetics in the pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 75, p. 583–588, 2000.
- AGUADO, R.; OLAZAR, M.; GAISÁN, B.; PRIETO, R.; BILBAO, J. Kinetic Study of Polyolefin Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, p. 4559-4566, 2002.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. Research Report Chiba Institute and Technology, v. 16, p. 22–31, 1971.
- ALCATRADING. LDPE. Disponível em: <<http://www.alcatrading.com.br/conteudos/index.asp?eFh4fDMY>>. Acesso em: fev. 2013.
- ALMEIDA, M. B. B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. Analysis of Reaction Kinetics of Carton Packaging Pyrolysis. *Procedia Eng.*, v. 42, p. 136–145, 2012.
- ANTAL JR, M. J.; VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose pyrolysis kinetics: Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1267-1275, 1998.
- ANTAL JR, M.J.; VÁRHEGYI, G. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 703-717, 1995.
- ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Operating Conditions for the Pyrolysis of Poly-(ethylene terephthalate) in a Conical Spouted-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 2064–2069, 2010.
- AYLLÓN, M.; AZNAR, M.; SÁNCHEZ, J. L.; GEA, G.; ARAUZO, J. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem. Eng. J.*, v. 121, p. 85-96, 2006.
- BABU, B. V.; SASTRY, K. K. N. Estimation of heat-transfer parameters in a trickle-bed reactor using differential evolution and orthogonal collocation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 327–339, 1999.
- BACELOS, M. S.; JESUS, C. D. F.; FREIRE, J. T. Modeling and Drying of Carton Packaging Waste in a Rotary Dryer. *Dry. Technol.*, v. 27, p. 927-937, 2009.
- BACELOS, M. S.; FREIRE, J. T. Equilibrium moisture content of waste mixtures from post-consumer carton packaging. *Environ. Technol.*, v. 33, p. 783-790, 2012.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). *Química Nova*, v. 8, n. 31, p. 2035-2041, 2008.
- BHASKAR, T.; UDDIN, M. D. A.; MURAI, K.; KANEKO, J.; HAMANO, K.; KUSABA, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, p. 579-587, 2003.

- BORGES, D. G. Aproveitamento de Embalagens Cartonadas em compósito de Polietileno de Baixa Densidade. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.
- BRIDGWATER, C.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PIISKORZ, J.; RADLEIN, D. Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook. Aston University, Bio-Energy Research Group, UK, 2008.
- CARDOSO, C. R. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Tese (doutorado) - UFU, Uberlândia-MG, 2012.
- CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. Química Nova, v. 3, n. 18, p. 305-308, 1995.
- CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Guia da Coleta Seletiva de Lixo. São Paulo, 1999.
- CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Embalagens Cartonadas Longa Vida. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/ft_longavida.php>. Acesso em: abr. 2013.
- CHAOS, M.; KHAN, M. M.; DOROFEEV, S. B. Pyrolysis of corrugated cardboard in inert and oxidative environments. Proceedings of the Combustion Institute, v. 34, i. 2, p. 2583-2590, 2013.
- COELHO, L. S.; MARIANI, V. C. Improved Differential Evolution algorithms for handling economic dispatch optimization with generator constraints. Energy Conversion and Management, v. 48, p. 1631–1639, 2007.
- CONESA, J. A.; MARCILLA, A.; FONT, R. Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.30, p.101-120, 1994.
- CONESA, J. A.; CABALLERO, J. A.; MARCILLA, A.; FONT, R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. Thermochemica Acta, v. 254 (C), p.175-192, 1995.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Editora UNICAMP. Campinas-SP, 2008.

- COZZANI, V. Characterization of Coke Formed in the Pyrolysis of Polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 5090-5095, 1997.
- DAMAS, E. A. Reciclagem das embalagens cartonadas longa vida: análise da viabilidade técnica. Monografia (TCC) - Faculdade de Telêmaco Borba, PR, 2008.
- DEMIRBAS, A. Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energy Conversion & Management*, v. 39, p. 685-690, 1998.
- DI BLASI, C., Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 47–90, 2008.
- DOMINGUEZ, J. C.; OLIET M.; ALONSO, M. V.; GILARRANZ M. A.; RODRIGUEZ, F. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from Eucalyptus globules. *Ind. Crops Prod.*, v. 27, p. 150–156, 2008.
- ELORDI, G.; OLAZAR, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; BILBAO, J. Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 6650–6659, 2011.
- ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F. Pyrolysis of Synthetic Polymers and Plastic Wastes. Kinetic Study. *Fuel Processing Technology*, v. 89(7), p. 678-686, 2008.
- ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposites: isothermal degradation and kinetics analysis. *Thermochimica Acta*, v. 485, p. 26-32, 2009.
- EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuel*, v. 1, p. 123–137, 1987.
- FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. *Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa*. p.339-411. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005.
- FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; BEJ, S. K.; THRING, R. W. Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies. *Energy Fuels*, v. 16, p. 1405–1412, 2002.

- FERREIRA, A. D. Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2010.
- FERREIRA, R. A. R. Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.
- FIGEN, A. K.; TERZI, E.; YILGÖR, N.; KARTAL S. N.; PISKIN S. Thermal degradation characteristic of Tetra Pak panel boards under inert atmosphere. The Korean Journal of Chemical Engineering, v. 30, i. 4, p. 878-890, 2013.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. Thermal Analysis of Polymer by Thermogravimetric Analysis. J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 70, p. 487-523, 1966.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-foaming plastics from thermogravimetry: application to a phenolic resin. J. Polymer Sci., v. 6C, p. 183–195, 1965.
- GOMÉZ, C. J.; MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Further Applications of a Revisited Summative Model for Kinetics of Biomass Pyrolysis. Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, p. 901–906, 2004.
- GONÇALVES, C. K. Pirólise e combustão de resíduos plásticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.
- GONZÁLES, J. F.; ENCINAR, J. M.; CANITO, J. L.; SÁBIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. J. Anal. Appl. Pyrol., v. 57, p. 165-190, 2003.
- GRONLI, M. G.; VARHEGYI, G.; DI BLASI, C. M. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, p. 4201–4208, 2002.
- HAJALIGOL, M. R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J. P.; PETERS, W. A. Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose. Ind.Eng Chem. Res., v. 21, p. 457-465, 1982.

- HANLON, J. F. Handbook of package engineering. New York: McGraw- Hill, v. 1, 1971.
- HAYDARY, J.; SUSA, D.; DUDÁŠ, J. Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decomposition. Waste Management, v. 33(5), p. 1136-1141, 2013.
- HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of chinese biomass slow pyrolysis: comparison of diferent kinetic models. Fuel, v. 86, p. 2778-2788, 2007.
- IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: diagnóstico dos resíduos urbanos, agrosilvopastoris e a questão dos catadores. 2012. Disponível em: <www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/comunicado/120425_comunica_doipea0145.pdf>. Acesso em: jan. 2013.
- IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A./SENAI. Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação da pasta celilósica. vol. 1. 2ª ed., 1988.
- ISLAM, M. N.; BEG, M. R. A. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. Bioresource. Technol., v. 92, p. 181-186, 2004.
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. Thermochemica Acta, v. 498, p. 61-66, 2010.
- KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. Polymer Degradation and Stability, v. 85, p. 1045-1050, 2004.
- KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.
- KINNARINEN, T.; HUHTANEN, M.; HÄKKINEN, A.; LOUHI-KULTANEN, M. Solid-liquid separation of hydrolysates obtained from enzymatic hydrolysis of cardboard waste. Industrial Crops and Products, v. 38, p. 72-80, 2012.

- KISSINGER, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, v. 57, p. 217-221, 1956.
- KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego: Academic Press, 1998.
- KOPINKE, F. D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K.; MILDER, M.; WACHSEN, O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly (lactic acid). *Polym. Degrad. Stabil*, v. 43, p. 329-342, 1996.
- KORKMAZ, A.; YANIK, J.; BREBU, M.; VASILE, C. Pyrolysis of the tetra pak. *Waste Management*, v. 29, p. 2836-2841, 2009.
- LAKSHMANAN, C. C.; WHITE, N. A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics. *Energy and Fuels*, v.8, p. 1158-1167, 1994.
- LESSA, J. H. P. Análise técnico-econômica do processo BTL (biomass-to-liquid) pela síntese FISCHER-TROPSCH no Brasil. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Química – UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2008.
- LI, S.; PETZOLD, L. R. Design of new DASPK for sensitivity analysis. Santa Barbara, 1999.
- LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The Use of Nonlinearity Measures in the Estimation of Kinetic Parameters of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. *Chem. Eng. Technol.*, v. 33, p. 1699-1705, 2010.
- LOBATO, F. S.; STEFFEN JR., V.; ARRUDA, E. B.; BARROZO, M. A. S. Estimation of drying parameters in rotary dryers using differential evolution. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 135, 2008.
- LOPEZ, G.; OLAZAR, M.; AGUADO, R.; ELORDI, G.; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; BILBAO, J. Vacuum Pyrolysis of Waste Tires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 8990–8997, 2010.
- LOULOU, T.; SALVADOR, S.; DIRION, J. L. Determination of Reaction Parameters for Cardboard Thermal Degradation Using Experimental Data. *Trans IChemE*, v. 81, Part A, p. 1265-1270, 2003.

- LUTOMSKI, K. Changes in chemical composition of spruce solid wood and spruce cardboard under the influence of *Coniophora puteana* (Schum. Ex Fr.) Karst. fungus. *Fol. Forest. Pol. Ser. B*, v. 22, p. 31-42, 1991.
- MANI, T.; MURUGAN, P.; MAHINPEY, N. Determination of distributed activation energy model kinetic parameters using simulated annealing optimization method for nonisothermal pyrolysis of lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 1464–1467, 2009.
- MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 434-441, 2003.
- MANYÀ, J. J.; ARAÚZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 139, p. 549-561, 2008.
- MARIANI, V. C.; LIMA, A. G. B.; COELHO, L. S. Apparent thermal diffusivity estimation of the banana during drying using inverse method. *Journal of Food Engineering*, v. 85, p. 569–579, 2008.
- MARQUES, I. I. D. R.; ROCHA, S. M. S.; LIRA, T. S.; BACELOS, M. S. Air-Carton Packaging Waste Flow Dynamics in a Conical Spouted Bed. *Procedia Eng.*, v. 42, p. 78–87, 2012.
- MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V.; SUUBERG, E. M. Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 653-662, 1996.
- MIRANDA, I. C. Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- MIRANDA, M. R. S. Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.

- MORENO, R. M. B.; MEDEIROS, E. S.; FERREIRA, F. C.; ALVES, N.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC Hevea rubber clones using Flynn-Wall-Ozawa approach. *Plast. Rubber Compos.*, v. 35, p. 15–21, 2006.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo. Ieditora, 2002.
- MURUGAN, P.; MAHINPEY, N.; JOHNSON, K. E.; WILSON, M. Kinetics of the pyrolysis of lignin using thermogravimetric and differential scanning calorimetry methods. *Energy Fuels*, v. 22, p. 2720–2724, 2008.
- NASCIMENTO, R. M. M.; VIANA, M. M. M.; SILVA, G. G.; BRASILEIRO, L. B. Embalagem cartonada longa vida: Lixo ou luxo? *Química Nova na Escola*, São Paulo. n.25, p. 3-7, 2007.
- NEVES, F. L. *Reciclagem de Embalagens Cartonadas Tetra Pak*. O Papel, São Paulo, p. 38-45, 1999.
- NEVES, F. L. Efeito da interação entre fibras virgens e recicladas nas características físicas de cartões multifolhados. *Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba*, 2000.
- NEVES, F. L. Novos desenvolvimentos para reciclagem de embalagens longa vida. 37º Congresso Internacional de Celulose e Papel, São Paulo, Outubro, 2004. Disponível em: <<http://www.afcal.pt/destinoFinal/NovosDesenvolvimentosReciclagem.pdf>>. Acesso em: dez. 2012.
- ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel*, v. 78, p. 349-358, 1999.
- OJOLO, S. J.; BAMGBOYE, A. I.; AIYEDUN, P. O.; OGUNYEMI, A. P. Pyrolysis of shredded plastic waste. In: *Proceedings of the 7th Africa-America International conference on manufacturing Technology*, Port-Harcourt, Nigeria, v. 1, p. 412-518, 2004.

- OLAZAR, M.; AGUADO, R.; VÉLEZ, D.; ARABIOURRUTIA, M.; BILBAO, J. Kinetics of Scrap Tire Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 3918-3924, 2005.
- OLIVEIRA, M. L. Caracterização e pirólise dos resíduos da Bacia de Campos: análise dos resíduos da P-40. Dissertação (mestrado), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, v. 28, p. 2417-2433, 2003.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 38, p. 1881, 1965.
- PAIK, P.; KAR, K. K. Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles: Effects of particle size. *Mater. Chem. Phys.*, v. 113, p. 953-961, 2009.
- PÉREZ, J. M. M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- PIMENTEL, A.; ARBILLA, G. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. *Química Nova*, v. 3, n. 21, p. 263-266, 1998.
- PLASTIVIDA. O Ciclo de Vida dos Plásticos. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br>>. Acesso em: jan. 2012.
- POLLETO, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. *Mat. Res.*, v. 13, p. 375-379, 2010.
- PROUT, E. G.; TOMPKINS, F. C. The thermal decomposition of potassium permanganate. *Trans. Faraday Soc.*, v. 40, p. 488, 1944.
- PUREVSUREN, B.; AVID, B.; GERELMAA, T.; DAVAAJAV, YA.; MORGAN, T. J.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. The characterisation of tar from the pyrolysis of animal bones. *Fuel*, v. 83, p. 799-805, 2004.

- QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 10424–10433, 2011.
- RAO, T.R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, v. 23, p. 973–978, 1998.
- RESENDE, A. A. P. Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose Kraft branqueada. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.
- REYES, J. A.; CONESA, J. A.; MARCILLA, A. Pyrolysis and combustion of polycoated cartons: kinetic model and MS-analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 58–59, p.747-763, 2001.
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. Harvested in Rio Grande do Sul, Brasil. *R. Árvore*, v. 32, p. 533–543, 2008.
- ROMAN, A. Transformação do Polietileno – PEBD. São Paulo: Érica, 1995.
- SANTOS, K. G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- SANTOS, K. G.; MALAGONI, R. A.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Isoconversional kinetic analysis of pyrolysis of sugarcane bagasse. In: 8th PTECH - Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology. Florianópolis - SC, p. 1-6, 2011.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1-7, 2012.
- SEIDEL, J. M. Análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental das várias formas de reciclagem de embalagens cartonadas revestidas com plástico e alumínio. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, São Paulo, SP, 2004.
- SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 3, p. 283–305, 1982.

- SHAFIZADEH, F. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK, editors. Fundamentals of biomass thermochemical conversion. London: Elsevier. p. 183–217, 1985.
- SHINOBI, Y.; KANRI, Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technol.*, v. 90, p. 241-247, 2003.
- SINFRÔNIO, F. S. M.; SANTOS, J. C. O.; PEREIRA, L. G.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; FONSECA, V. M. Kinetic of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 393–399, 2005.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5 Ed. Bookman, 2002.
- SOUZA, F. F. Proposta metodológica para aplicação de logística reversa de embalagens cartonadas no âmbito municipal. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.
- SØRUM, L.; TASK, I. E. A. Characterisation of MSW for Combustion Systems. SINTEF Energy Research, 2001.
- STARINK, M. J. A New Method for the Derivation of Activation-Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate. *Thermochim. Acta*, v. 288, p. 97, 1996.
- STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta*, v. 404, p. 163, 2003.
- STARINK, M. J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral. *J. Mater. Sci.*, v. 42, p. 483- 489, 2007.
- STORN, R.; PRICE, K. Differential Evolution: a simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces. *International Computer Science Institute*, v. 12, p. 1–16, 1995.

- PRICE, K.; STORN, R. M.; LAMPINEN, J. A. Differential Evolution: A Practical Approach to Global Optimization (Natural Computing Series). Springer, New York, 2005.
- TETRA PAK – Protege o que é bom. Embalagens Cartonadas da Tetra Pak. Disponível em : <www.tetrapak.com.br/negocios/embalagens/familias.asp>. Acesso em: abr. 2013.
- UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technol.*, v. 97, p. 569-576, 2006.
- VÁRHEGYI, G.; ANTAL JR., M. J.; SZEKELY, T.; SZABO, P. Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. *Energy & Fuels*, v. 3, p. 329-335, 1989.
- VÁRHEGYI, G.; SZABO, P.; ANTAL JR., M. J. Kinetics of charcoal devolatilization. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 724-731, 2002.
- VÁRHEGYI, G.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C. Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 310-322, 2009.
- VAMVUKA, V.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, v. 82, p. 1949-1960, 2003.
- VÖLKER, S.; RIECKMANN, TH. Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis - impact of initial and final mass on kinetic results. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 62, p. 165-177, 2002.
- VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim. Acta.*, v. 340/341, p. 53-68, 1999.
- WANG, F. S.; SU, T. L.; JANG, H. J. Hybrid Differential Evolution for problems of kinetic parameter estimation and dynamic optimization of an ethanol fermentation process. *Industry Engineering Chemical Research*, v. 40, p. 2876–2885, 2001.
- WANG, G.; LI, W.; LI, B.; CHEN, H. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, v. 87, p. 552–558, 2008.

- WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI JR., A.; MADUREIRA, L. A. S.; CHIVANGA BARROS, A. A.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*, v. 88, p. 2135-2141, 2009.
- WU, C.; CHANG, C.; HOR, J.; SHIH, S.; CHEN, L.; CHANG, F. On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics. *Waste Manage.*, v. 13, p. 221-235, 1993.
- WU, C.; CHANG, H. Pyrolysis of tetra pack in municipal solid waste. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 76, p. 779–792, 2001.
- WU, C.; LIU, Y. Pyrolysis Products of Tetra Pack in Different Oxygen Concentrations, *Energy Fuels*, v. 15(4), p. 841–847, 2001.
- YÁÑEZ, R.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J.C. Production of hemicellulosic sugars and glucose from residual corrugated cardboard. *Proc. Biochem.*, v. 39, p. 1543-1551, 2004.
- YUAN, X.; CAO, Y.; LI, J.; WEN, B.; ZHU, W.; WANG, X.; CUI, Z. Effect of pretreatment by a microbial consortium on methane production of waste paper and cardboard. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 281–288, 2012.
- ZHU, X. F.; LU, Q. Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass. In: *Biomass*, Book edited by: Maggie Momba and Faizal Bux, ISBN 978-953-307-113-8, p. 202 , Sciyo, Croatia, 2010.
- ZORTEA, R. B. Viabilidade econômica e tecnológica para a reciclagem das embalagens cartonadas longa vida pós-consumo de Porto Alegre. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.