



**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
**Comissão Nacional de Energia Nuclear**

**Trabalho de Conclusão do Curso – TCC**

**Título:**

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PVC POR  
OXIDAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS**

**Orientado:** Alexandre Sanioto Sarapka

**Orientador:** Dr. Paulo Ernesto de O. Lainetti

Laboratório de Processos Térmicos – CQMA\_IPEN-  
CNEN/SP

**Bolsa:** Sem ônus

**Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA**

**São Paulo – Agosto / 2011**

São Paulo, 05 de Agosto de 2011.  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA  
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, São Paulo – SP Brasil.  
Cidade Universitária – São Paulo

## Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Dr. Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, pela possibilidade de realização do TCC, incluindo nisso a escolha de um tema adequado para o escopo da disciplina, a orientação, a bibliografia recomendada, a possibilidade de utilização do equipamento disponível no IPEN, todos os comentários e discussões realizadas.

Agradeço também aos professores do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica Prof. Dr. José Luis de Paiva e Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pela disposição para ajuda, pelas conversas, levantamento de problemas e sugestões de bibliografia. Agradeço ainda à Prof. Dra. Isabel Correia Guedes, orientadora da disciplina PQI2411 (TCC I) e PQI2000 (TCC2).

Referindo-me à Escola Politécnica, no entanto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, agradeço ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela sugestão bibliográfica.

Finalmente, agradeço a todos os professores que contribuíram com minha formação acadêmica. Sem o ensino promovido por eles ao longo destes cinco anos, não teria sido possível desenvolver um tema tão abrangente e que envolve tantas questões de engenharia.

## Resumo do trabalho

O presente trabalho refere-se ao tratamento de PVC em uma técnica conhecida como MSO (Molten Salt Oxidation), esta é utilizada para tratar pesticidas no IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. O TCC divide-se basicamente em duas seções principais:

- Levantamento dos problemas de disposição ou de tratamento de PVC quando este é utilizado na indústria nuclear ou quando este faz parte de lixo hospitalar. Nesta seção abordam-se temas como a motivação do trabalho e características do resíduo gerado.
- Descrição de uma técnica para oxidação de PVC adequada para a indústria nuclear (*MSO* ou *oxidação em banho de sais fundidos*). Nesta seção abordam-se de temas relacionados a fenômenos de transporte e operações unitárias para o caso do equipamento utilizado no IPEN. Visa-se obter uma visão preliminar e simplificada de modelagem teórica do reator existente para que se possa ter uma primeira abordagem do processo.

## Abstract

The following work refers to the treatment of PVC in a technique called MSO (Molten Salt Oxidation). In the research Center called IPEN – “Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares”, this technique is used to treat pesticides. The work is divided in two main sections:

- Information gathering in the treatment or final disposal of PVC, when this material is used in the nuclear industry or in hospital waste. In this section are discussed subjects such as reason for doing the work and characteristics of the residue.
- Portrait of a proper technique to oxidize PVC in the nuclear industry (MSO in that case). In this section, subjects related to transport phenomena and unit operations are particularized for the equipment in IPEN. One of the main goals is to obtain a simplified theoretical modeling of the existing reactor.

## Conteúdo

Agradecimentos.....	3
Resumo do trabalho.....	4
Abstract.....	5
Objetivos .....	12
1. Introdução .....	13
2. Os resíduos sólidos e o PVC.....	13
3. Problemas ambientais relacionados aos compostos orgânicos clorados e sua geração a partir de PVC.....	15
3.1 Poluentes orgânicos clorados .....	16
3.2 O inconveniente da incineração.....	17
3.3 Formação de dioxinas e furanos .....	19
3.4 Convenções de Basel e Estocolmo .....	20
3.5 PVC: uma das maiores fontes mundiais de geração de dioxinas.....	20
3.6 Efeitos à saúde humana.....	21
4. Oxidação de PVC em banho de sais fundidos.....	22
4.1 Poli-cloreto de vinila (PVC) .....	22
4.1.1 Problemas de disposição .....	22
4.1.2 Definição, classificação, usos e propriedades.....	23
4.2 Tecnologia de oxidação em banho de sais fundidos.....	25
4.2.1 Descrição da técnica .....	26
4.2.2 Versatilidade da técnica.....	27
4.2.3 Configuração do equipamento.....	28
4.2.4 Introdução de compostos líquidos e gasosos no reator.....	29
4.2.5 Desenvolvimento da MSO em outros centros de pesquisa.....	29

4.2.6	Possíveis problemas .....	30
5.	Modelagem esquemática do reator.....	32
5.1	Pirólise de plásticos .....	32
5.2	Pirólise de PVC .....	33
5.3	Decomposição térmica dentro do banho de sais fundidos .....	35
5.4	Mecanismo proposto de oxidação em sais fundidos .....	35
5.5	Modelagem da cinética de reação de oxidação.....	36
5.6	Consumo de sal .....	38
5.7	Efeitos difusivos .....	40
5.8	Modelagem simplificada do reator .....	41
5.9	Refrigeração do reator .....	44
5.9.1	Balanço de massa .....	45
5.9.2	Balanço de energia sem sistemas de refrigeração no reator.....	45
5.9.3	Balanço de energia com refrigeração no reator .....	47
6.	Introdução de compostos sólidos no reator.....	48
6.1	Cominuição de PVC .....	48
6.2	Considerações sobre o tamanho e a forma das partículas.....	49
6.2.1	Forma das partículas.....	50
6.2.2	Distribuição de tamanho de partículas.....	50
6.3	Transporte pneumático .....	51
6.4	Proposta de configuração da lança .....	53
6.5	Balanço de energia mecânica na lança.....	56
6.6	Balanço de energia na lança .....	58
7.	Considerações sobre o trabalho e conclusões.....	59
8.	Recomendações .....	59

9. Referências bibliográficas.....	60
10. Apêndices.....	64
Apêndice A – PVC: obtenção, aplicações e aditivos .....	64
Obtenção.....	64
Aplicações.....	68
Aditivos .....	69
Plastificantes .....	69
Lubrificantes .....	71
Cargas e reforços .....	72
Modificadores de impacto .....	73
Pigmentos.....	73
Biocidas .....	73
Apêndice B - Estimativa do tempo de aquecimento das partículas de PVC dentro do banho de sais fundidos .....	74
Apêndice C - Balanço de massa no reator.....	76
Apêndice D - Balanço de energia no reator para o caso de convecção natural.....	77
Apêndice E - Cálculo do número de Nusselt no balanço de energia para o caso de resfriamento a ar externo.....	81
Apêndice F - Técnicas de medição.....	82
Apêndice G - Balanço de energia para a configuração de tubo único.....	83
Apêndice H - Recuperação de carbonato de sódio para posterior reutilização.....	86



## Lista de Figuras

Figura 1: Setores de geração de resíduos sólidos <sup>[1]</sup> .....	14
Figura 2: Distribuição volumétrica dos plásticos encontrados no resíduo urbano .....	15
Figura 3: Relação entre porcentagem de cloro na carga e formação de PCDD <sup>[5]</sup> .....	17
Figura 4: Formação de dioxinas em relação a porcentagem de PVC no lixo incinerado. ....	18
Figura 5: Principais fontes de geração de dioxina a partir de PVC. <sup>[6]</sup> .....	21
Figura 6: Processos de transformação da resina .....	23
Figura 7: Esquema ilustrativo da oxidação em sais fundidos <sup>[16]</sup> .....	28
Figura 8: Rotas da decomposição térmica do PVC. <sup>[19]</sup> .....	34
Figura 9: Consumo de sal .....	39
Figura 10: Difusão dos reagentes para o seio do banho de sais fundidos possibilitando as reações desejadas.....	40
Figura 11: Perfis esquemáticos das concentrações dos reagentes. ....	41
Figura 12: Balanço de massa para o componente A. <sup>[22]</sup> .....	42
Figura 13: Balanço de massa para o componente B. <sup>[22]</sup> .....	42
Figura 14: Representação esquemática de um sistema aberto. ....	46
Figura 15: Esquema de uma lança de injeção de reagentes no seio do banho de sais fundidos. <sup>[10]</sup>	54
Figura 16: Esquema de válvulas para uso com materiais particulados. <sup>[26]</sup> .....	55
Figura 17: Esquema mais detalhado de uma válvula e de arraste de gás. <sup>[26]</sup> .....	56
Figura 18: Equações das reações de obtenção de PVC (processo balanceado) <sup>[11]</sup> .....	64
Figura 19: Fluxograma do processo balanceado de produção de PVC <sup>[29]</sup> .....	65
Figura 20: Partícula de PVC obtida por polimerização em suspensão <sup>[29]</sup> .....	66
Figura 21: Corte de uma partícula de PVC obtida em suspensão. <sup>[29]</sup> .....	66
Figura 22: Resina de PVC obtida por polimerização em emulsão <sup>[29]</sup> .....	67
Figura 23: Mercados de aplicação do PVC .....	68

Figura 24: Aplicações na economia nacional.....	68
Figura 25: Ligações polares entre as moléculas de PVC <sup>[29]</sup> .....	70
Figura 26: Interações dipolo-dipolo entre o plastificante e o PVC <sup>[29]</sup> .....	70
Figura 27: PVC sem plastificante (esquerda) e com plastificante em sua superfície (direita) .....	71
Figura 28: Esquema da transferência de calor por condução e do perfil de temperaturas nas paredes do reator. ....	78
Figura 29: Esquema do perfil de temperatura na lança.....	84
Figura 30: Solubilidade dos compostos: NaCl e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em água de 0°C a 35°C. ....	88

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação de Resíduos Sólidos segundo a norma NBR 10.004 .....	14
Tabela 2: Propriedades principais da resina PVC .....	24
Tabela 3: Propriedades dos diferentes tipos de PVC.....	24
Tabela 4: Efeito dos vários fatores de operação na pirólise de plásticos. <sup>[17]</sup> .....	33
Tabela 5: Valores do coeficiente de atrito em função do cálculo do número de Reynolds. <sup>[28]</sup> .....	52

## Objetivos

Em uma primeira etapa, o objetivo foi o levantamento de informações sobre os problemas ambientais associados à queima de compostos orgânicos clorados, ao estudo detalhado do PVC, suas propriedades e problemas associados à disposição final dos seus rejeitos, bem como o levantamento de informações sobre a oxidação em sais fundidos.

Na segunda etapa o principal objetivo foi apresentar uma modelagem matemática aproximada do comportamento do reator, estudar possíveis mecanismos de reação e o transporte pneumático para introdução de compostos sólidos.

O principal enfoque do TCC foi desenvolver uma abordagem teórica para um problema já abordado de forma prática no IPEN, lidando com temas relacionados a transporte de massa, energia e engenharia de reações químicas.

## **1. Introdução**

O presente trabalho se refere ao estudo da decomposição de poli(cloreto de vinila), em um reator contendo um banho de sais fundidos que promovem a oxidação do mesmo. Essa técnica oxidativa é conhecida como Molten Salt Oxidation (MSO) e pode ser utilizada para pesticidas, poluentes organoclorados, e até mesmo para compostos fluorados, sulfurados e nitrogenados.

O PVC, apesar de ser um plástico inerte e não tóxico, pode vir a oferecer uma série de problemas ambientais relacionados à sua combustão (formação de PCB's, por exemplo), bem como as dificuldades de descarte quando este é utilizado na indústria nuclear ou de uso hospitalar.

Como forma de organização do trabalho, tratou-se primeiramente dos problemas associados à disposição ou à incineração do PVC. O trabalho segue contendo descrições, em linhas gerais, da motivação do estudo e da técnica de oxidação em sais fundidos.

É feita uma descrição mais detalhada da técnica MSO, do equipamento para realizar a oxidação, do trabalho realizado em outros centros de pesquisa que estudam a mesma técnica, dos possíveis equipamentos auxiliares durante a operação, bem como os problemas que podem ocorrer pela sua utilização para a oxidação do produto.

É discutido também o mecanismo das reações envolvendo hidrocarbonetos durante a MSO, visando criar uma modelagem simplificada do reator. Apresenta-se, também, uma modelagem simples dos fenômenos associados aos processos de transferência de calor e massa. Finalmente, são discutidos tópicos como: introdução de material particulado sólido no reator, levando em conta possíveis formas de realizar a mesma. Uma vez que o material a ser tratado é sólido, discute-se brevemente a técnica de cominuição e moagem necessárias para torná-lo particulado, bem como as características resultantes desse processo.

## **2. Os resíduos sólidos e o PVC**

Resíduos sólidos são definidos pela norma NBR 10.004/2004 como: materiais nos estados sólido e semisólido resultantes de atividades da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de

serviços e de varrição<sup>[1]</sup>. Para os efeitos desta norma, os resíduos são classificados de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 1: Classificação de Resíduos Sólidos segundo a norma NBR 10.004

Classificação dos Resíduos	
<b>Classe I</b>	Perigosos
<b>Classe II</b>	Não – Perigosos
- <b>Classe II A</b>	Não – Perigosos e Não – Inertes
- <b>Classe II B</b>	Não – Perigosos e Inertes

Os principais resíduos perigosos são de origem industrial, nuclear e radioativa e hospitalar. Damos o nome de **resíduo sólido urbano** ao lixo disposto por residências, instalações comerciais, instituições, fazendas e fábricas pequenas. Já os **resíduos industriais** são aqueles que englobam o material gerado na indústria pesada, automobilística, de construção civil, resíduos de demolição e incineração. A classificação dos resíduos quanto à sua origem pode ser observada na figura abaixo.



Figura 1: Setores de geração de resíduos sólidos<sup>[1]</sup>

Atualmente, a geração de resíduos sólidos apresenta três aspectos a serem considerados:<sup>[2]</sup>

- Volume crescente, devido ao crescimento populacional e das áreas urbanas, além do uso indiscriminado de produtos descartáveis;
- Complexidade dos resíduos, devido aos aditivos, plastificantes e ao próprio desenvolvimento de novos materiais introduzidos no dia-a-dia.

- Poluição visual, causada pelo volume de resíduos cada vez maior, e desvalorização imobiliária da área onde os mesmos são depositados.

A cidade de São Paulo (em 1997) gerou cerca de 15000 t/d de resíduos sólidos, dos quais cerca de 700 toneladas são constituídas por embalagens plásticas de diversas resinas. Destes, o PVC representa cerca de 14% do volume total de plásticos dispostos como resíduo, como podemos observar na figura abaixo.

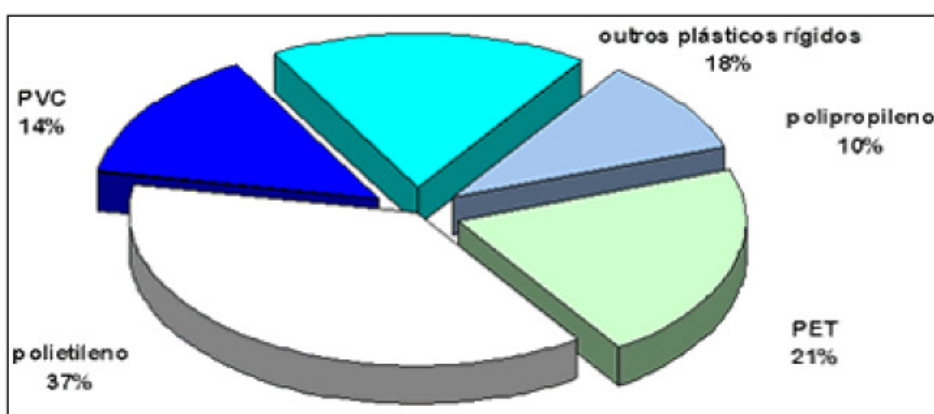


Figura 2: Distribuição volumétrica dos plásticos encontrados no resíduo urbano

Uma solução comum para os plásticos é a reciclagem dos mesmos. A Alemanha é pioneira neste tipo de solução, tendo em 1994, reciclado 125000 toneladas de resíduos plásticos.<sup>[2]</sup> No Brasil, cerca de 99% dos resíduos é depositado em aterros<sup>[3]</sup>, alguns poluentes entretanto, são considerados tóxicos e nocivos à saúde, não podendo ser reciclados e de disposição dificultada. A alternativa mais comum para o tratamento dos mesmos é a incineração. Como será explicado adiante, nem sempre é possível fazer um descarte ou disposição adequados para o PVC e a incineração apresenta certos inconvenientes que podem inviabilizar o seu uso.

### **3. Problemas ambientais relacionados aos compostos orgânicos clorados e sua geração a partir de PVC**

No item anterior, abordaram-se resíduos sólidos e classificou-se o PVC dentre eles. A seguir, descreve-se o problema que se acarreta da geração de compostos orgânicos clorados. É feita também, uma relação destes compostos com o PVC, o que justifica o trabalho. Para tanto, é feita uma definição de alguns poluentes, sua formação e riscos à saúde.

### 3.1 Poluentes orgânicos clorados

Poluentes orgânicos persistentes (POP's – Persistent organic pollutants) são considerados substâncias quimicamente estáveis utilizados como pesticidas, em processos industriais ou geradas como subprodutos.<sup>[4]</sup>

Dentre os principais POP's, temos compostos orgânicos clorados, como os PCB's (bifenilas policloradas), as dioxinas e os furanos. PCB's são compostos organoclorados resultantes da reação do grupo bifenila com cloro. No Brasil, estes compostos eram comercializados com o nome de "Ascarel". Estima-se que a produção mundial acumulada de PCB's foi de aproximadamente 1,2 milhão de toneladas. No Brasil, as restrições para o uso foram implementadas em 02/01/1981.

Na natureza, existem duas formas principais de se degradar tais compostos. Quando eles se encontram na fase gasosa a degradação fotoquímica é o principal agente. Outro método significativo é a degradação biológica, esta é limitada ao número de átomos de cloro e à posição destes na molécula.

Com relação às dioxinas (termo geral para dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs)), estas são compostos orgânicos clorados que podem se formar durante a combustão de outros compostos clorados, como PVC.<sup>[5]</sup>

Dioxinas e furanos são considerados pelos programas "United Nations Environment Programme" (UNEP) e "World Health Organization" (WHO) dois dos doze tipos de poluentes orgânicos persistentes (POP's).<sup>1</sup> Em 1998, a WHO determinou, para as dioxinas, a taxa de ingestão diária tolerável (ou TDI – tolerable daily intake) de 10 pg TEQ/kg bw/day<sup>2</sup>.

A eliminação da emissão de POP's foi abordada em 1992 na Agenda 21, no Rio de Janeiro (UNCED Rio Earth Summit Agenda 21 of 1992) e na Convenção de Barcelona de 1993. Acredita-se que para conseguir satisfatoriamente atingir os níveis de emissão, é necessário identificar a fonte e a seguir eliminar a mesma.<sup>[6]</sup>

---

<sup>1</sup> Diversas nações baniram a produção de alguns POP's há mais de 20 anos. No entanto, o seu uso por meio de estoques e reservatórios persistiu, de modo que ainda há níveis perigosos em circulação.

<sup>2</sup> "pg TEQ/kg bw/day": pico gramas "TEQ" por quilograma de massa corpórea por dia. "TEQ" significa "toxic equivalents". Pois dioxinas ocorrem em misturas, pra facilitar sua medição determinou-se a concentração equivalente a concentração da mais tóxica delas (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxina).



### 3.20 inconveniente da incineração

Acredita-se que a combustão de compostos clorados seja uma das principais fontes de emissão de dioxinas. Experiências de combustão em laboratório e escala piloto mostram que menores teores de compostos clorados tendem a diminuir a formação de tais produtos tóxicos durante a incineração<sup>[5]</sup>, o que sugere a adoção de restrições da quantidade de cloro presentes na carga para a combustão.

A relação entre quantidade de cloro e formação de dioxinas é clara, como se pode observar na figura abaixo. Relaciona-se também à formação de dioxinas a concentração de HCl gasoso na corrente de entrada da combustão.

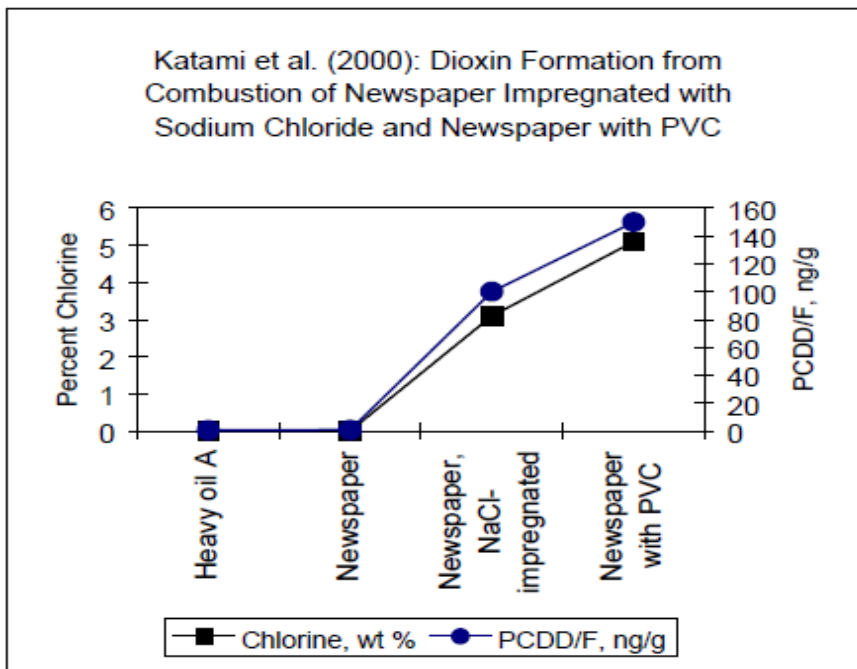


Figura 3: Relação entre porcentagem de cloro na carga e formação de PCDD<sup>[5]</sup>

Para o lixo doméstico, contendo PVC, foi associada por Gullet et. al. (2000) uma relação direta entre a formação de dioxinas e a porcentagem do plástico contendo cloro no lixo.<sup>[5]</sup> Essa relação pode ser observada na figura abaixo.

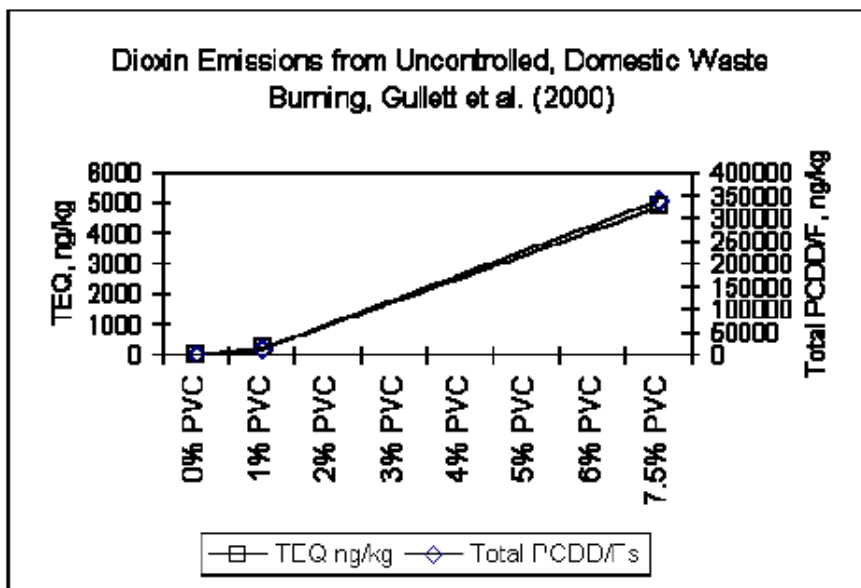


Figura 4: Formação de dioxinas em relação a porcentagem de PVC no lixo incinerado.

As controvérsias associadas a estes modelos apontam para outros fatores que também influenciam na formação de dioxinas, como por exemplo, as condições de operação da combustão. Apesar de estas serem fatores de influência, não é observada a formação destes compostos na ausência de cloro, o que significa que as condições de operação podem minimizar a formação de dioxinas, no entanto, para evitar as mesmas, é necessário limitar, ou mesmo banir a queima de compostos clorados.

Deste modo, conclui-se que a incineração convencional de certos agentes químicos tem o inconveniente de liberar poluentes potencialmente nocivos. Embora ela seja considerada um meio de destruição e uma alternativa aos aterros sanitários, ela apresenta restrições e desvantagens.

Ou seja, da maneira como é realizada atualmente, a incineração pode liberar compostos tóxicos, tais como dioxinas e furanos. Incineradores também podem liberar, pelas chaminés, substâncias químicas tóxicas como: metais pesados, material orgânico parcialmente queimado ou produtos resultantes da combustão incompleta (PCIs), além de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Estes podem ser formados durante o resfriamento dos gases (produtos da recombinação de fragmentos moleculares).

Esta preocupação é particularmente importante, considerando-se a tendência atual, por parte dos organismos ambientais, de implantar legislação

progressivamente mais restritiva quanto às emissões geradas nos processos de destruição de resíduos.

### 3.3 Formação de dioxinas e furanos

Já foi dito que é necessário cloro presente na molécula a ser oxidada para formarem-se estes compostos. Outras condições específicas para sua geração são listadas abaixo.

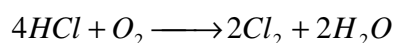
Dioxinas e furanos são gerados normalmente em unidades de tratamento térmico (TTU – Thermal treatment units), nos gases oriundos da combustão enquanto estes são lentamente resfriados na faixa de 355°C para 250°C. Os mecanismos detalhados da reação não foram claramente determinados, no entanto as condições necessárias são bem especificadas.

As seguintes condições devem ocorrer para a formação de dioxinas e furanos:

- Presença de precursores orgânicos na corrente gasosa.
- Uma fonte de cloro disponível no gás.
- Oxigênio livre na corrente gasosa.
- Quantidade significativa de material particulado.
- Tempo de residência destes compostos adequado.

Os precursores orgânicos aos quais nos referimos são hidrocarbonetos aromáticos ou aromáticos parcialmente oxigenados. O cloro (Cl<sub>2</sub>) pode ser gerado a partir de HCl (catalisado por um metal, por exemplo), quanto ao oxigênio, este favorece a formação de cloro pela oxidação do HCl, como demonstrado na equação abaixo.

**Equação 1: formação de gás cloro a partir da oxidação de HCl**



Como foi dito, a presença de material particulado também é importante, devida à presença de metais neste material, que catalisam a formação de cloro. Quanto ao tempo de residência, temos que o resfriamento deve ser lento, e que as dioxinas se formam na faixa de temperatura de 250°C a 350°C. Em um processo

de combustão, onde os gases são resfriados de temperaturas de mais de 1000 °C até cerca de 80 °C, não há dificuldade de se atingir o tempo mínimo necessário.<sup>[7]</sup>

### **3.4 Convenções de Basel e Estocolmo**

Para ilustrar a importância de se controlar a geração e administrar a destruição de poluentes orgânicos persistentes (POP's), houveram duas conferências realizadas pelo programa ambiental das nações unidas (United Nations Environment Programme) com a intenção de entrar em um consenso sobre os riscos e a melhor forma de abordar o problema.

A convenção de Basel (The Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal) aconteceu em 1989 e suas diretrizes entraram em vigor em 1992 e em 2002, 153 países já haviam aderido. O objetivo da convenção era gerenciar a geração destes compostos e denominar metodologias de disposição e tratamento.

Finalmente, nesta convenção foram determinados alguns princípios de atuação, denominados "Environmentally Sound Management (ESM) Principles", estes têm o objetivo de identificar POP's, caracterizá-los e determinar o fim adequado para estes poluentes.

A convenção de Estocolmo (The Stockholm Convention on POPs) por sua vez foi adotada em 22 de maio de 2001 e foi assinada por 150 governantes e pela União Européia. Ela visa restringir a produção de POP's e tomar medidas relacionadas à liberação e uso, bem como a produção não intencional. POP's intencionalmente gerados como DDT também são abordados na conferência.<sup>[8]</sup>

### **3.5 PVC: uma das maiores fontes mundiais de geração de dioxinas**

Foi citado até aqui que o PVC tem potencial para gerar dioxinas durante sua queima, o que falta citar, é que este plástico gera dioxinas no seu processo de manufatura também.<sup>[6]</sup> O EDC e o MDC (precursores do PVC) apresentam nos seus processos de produção altas taxas de geração de dioxinas, sendo a principal etapa geradora a pirólise do EDC.

O PVC é considerado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) um precursor de dioxinas, pois ele está presente na queima de resíduos

urbanos e hospitalares, em aterros, em operações de descarga, em fundições, incêndios acidentais, de veículos e etc. Nas figuras abaixo, podemos observar uma estimativa da porcentagem de emissão de dioxinas para cada fonte de PVC e a influência da queima de resíduos hospitalares (medical waste) e urbanos (MSW) na geração de dioxinas em alguns países europeus.<sup>[6]</sup>

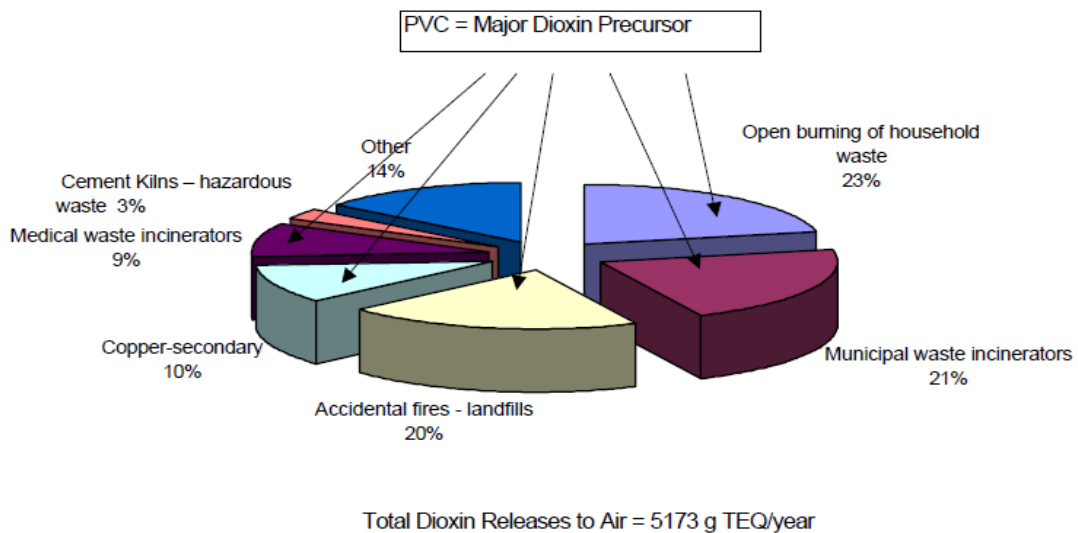


Figura 5: Principais fontes de geração de dioxina a partir de PVC.<sup>[6]</sup>

### 3.6 Efeitos à saúde humana

Dentre os efeitos nocivos à saúde humana, observam-se em fetos e recém-nascidos, influências no sistema imunológico neonatal (através da bioacumulação de dioxinas no leite materno), bem como problemas na tireóide. Associam-se também problemas de má formação de feto.

Em adultos, foi reportado um aumento em todos os tipos de câncer além de alterar funções endócrinas e do sistema imunológico. Pode haver diminuição dos níveis de testosterona e clorácne. Em crianças, são também observados os seguintes efeitos: disfunções motoras, pouco desenvolvimento neural, surdez, dificuldade de aprendizado, perda de memória e fertilidade reduzida.<sup>[35]</sup>

## **4. Oxidação de PVC em banho de sais fundidos**

Pôde ser observado nos itens anteriores que o PVC pode se tornar uma fonte de compostos perigosos à saúde e de efeito bioacumulativo quando não há tratamento adequado para o mesmo. A *oxidação em banho de sais fundidos* (MSO) neste caso constitui-se de uma alternativa à incineração convencional. A seguir, descrevem-se basicamente as características do polímero, bem como a técnica oxidativa.

### **4.1 Poli-cloreto de vinila (PVC)**

Para avaliar a viabilidade da técnica, é necessário estudar as características e propriedades do PVC. Desta forma, serão discutidos aspectos físico-químicos do mesmo, sua utilização mundial e sua forma de produção. Antes disso, entretanto, devem ser citados os problemas de disposição do mesmo.

#### **4.1.1 Problemas de disposição**

A disposição de PVC pode parecer fácil devido às suas propriedades inertes e não tóxicas. Os maiores problemas observados, entretanto, são relacionados à quantidade gerada (em termos de volume ocupado para a disposição), ao tempo de decomposição do mesmo, pois ele é inerte.

Quando se fala no PVC para uso hospitalar e na indústria nuclear, o problema é relacionado à contaminação com agentes infecciosos e radioativos respectivamente, tornando-o difícil de ser manuseado. Neste caso, percebe-se que o PVC deixa de ser classificado como resíduo tipo IIB e passa a ser considerado um resíduo tipo I (de acordo com a tabela 1). Ao ser tratado como resíduo perigoso (nuclear ou infeccioso), a sua disposição é cara e difícil, acarretando em riscos para a saúde humana e para o ambiente.

Como foi citada no item anterior, a incineração não é inteiramente adequada para a queima de PVC por haver a possibilidade de gerar uma série de poluentes perigosos.

### 4.1.2 Definição, classificação, usos e propriedades

O PVC é um material plástico muito comum, sendo a terceira resina em volume de produção. A figura abaixo sintetiza os principais métodos de produção de PVC no Brasil em 2005.

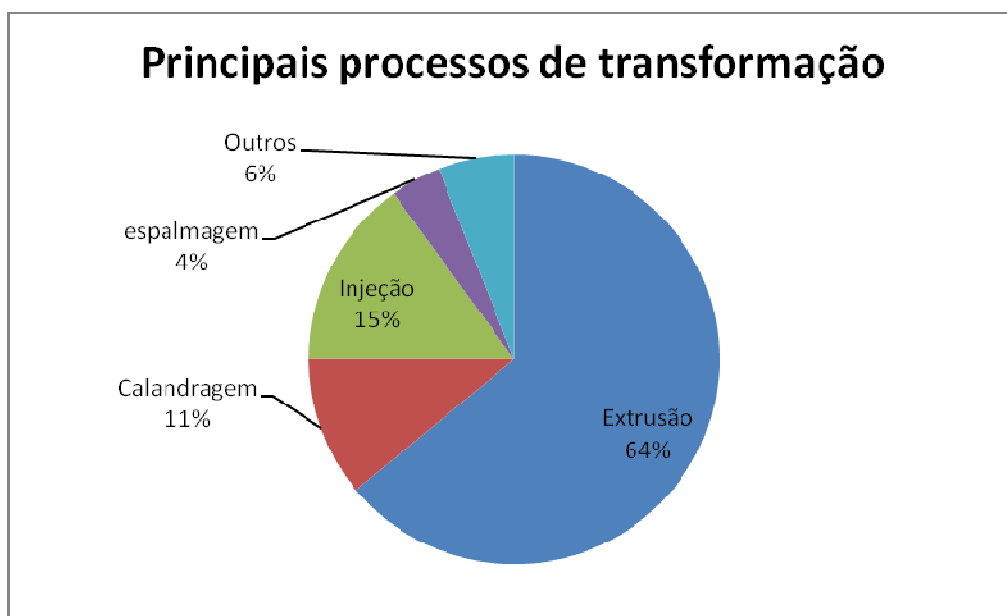


Figura 6: Processos de transformação da resina

Em 2007, seu consumo foi dado por: tubos e conexões (44,2%), laminados e espalmados (16,2%), em embalagens, filmes e frascos (4,7%), fios e cabos (5,9%); perfis para construção civil (15,7%), calçados (6,2%), mangueiras (2,1%) e em outras aplicações específicas (5,0%).<sup>[2]</sup>

A Resina PVC é composta de 57%, em massa, da indústria de cloro-soda (átomo de cloro no monômero) e 43% do petróleo (molécula de eteno). O polímero, formado de monômeros de cloreto de vinila é chamado de poli(cloreto de vinila) ou PVC e sua estrutura básica consiste de  $(CH_2CHCl)_n$ , onde  $n$  é o número de vezes que esta unidade se repete, geralmente de 300 a 1700 vezes.<sup>[2]</sup>

De um modo geral, a resina de PVC não é tóxica e inofensiva no contato com a pele, sua solubilidade em água é nula. Em condições ambientes é estável, inerte, não corrosiva, não explosiva e não inflamável. Suas propriedades principais estão listadas na tabela abaixo.<sup>[2]</sup>

Tabela 2: Propriedades principais da resina PVC

Propriedade	Valor
Massa molecular (g/mol)	50.000 a 100.000
Temperatura de fusão (°C)	273
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,39
Temperatura de transição vítrea (°C)	81
Índice de refração	1,53 - 1,56
Cristalinidade (%)	5 - 15

Outras propriedades, características e composição do polímero, bem como os métodos de obtenção do mesmo podem ser encontradas no apêndice A. Com a informação contida neste apêndice visa-se ter uma idéia do que necessariamente será introduzido no reator e do que esperar nos resultados.

Com um vasta gama de aditivos, classifica-se o PVC em três classes. Estes são conhecidos como: **Rígido, Flexível e Pastisol**. As propriedades principais de cada um dos tipos estão listadas na tabela abaixo.

Tabela 3: Propriedades dos diferentes tipos de PVC

Propriedades	Rígido	Flexível	Plastisol
<b><u>Físicas</u></b>			
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,30 - 1,58	1,2 - 1,7	1,2 - 1,7
Absorção de água (%)	0,04 - 0,40	0,16 - 0,75	0,10 - 0,80
<b><u>Mecânicas</u></b>			
Resistência à tração (102kgf/cm <sup>2</sup> )	4,20 - 5,00	11,0 - 25,0	1,5 - 5,0
Alongamento na ruptura (%)	40 - 80	200 - 450	200 - 500
Dureza Shore	69 - 85D	50 - 100A	50 - 75A



As frações de aditivos variam de um composto para o outro, sendo que o PVC Rígido é o que apresenta menor teor deles. Detalhes sobre cada aditivo podem ser observados no apêndice A.

O PVC plástico é utilizado na indústria nuclear como material para a confecção de roupas de operadores e equipamentos para usinas e reatores nucleares. Ao final do seu uso, este fica contaminado com partículas de material radioativo e deve ser tratado como lixo radioativo, como já foi citado.

Ao estudar as propriedades aqui citadas, bem como os aditivos descritos em apêndice conclui-se que, para efeitos de MSO, a diferença entre PVC plástico (utilizado na indústria nuclear) e PVC rígido (que apresenta maior disponibilidade comercial) não é significativa. Este dado é importante, pois o objetivo é tratar o primeiro, no entanto os testes preliminares em escala piloto podem ser realizados com o segundo.

## **4.2 Tecnologia de oxidação em banho de sais fundidos**

O DOE (US Department of Energy), juntamente com o MWFA (Mixed Waste Focus Area) definiu alternativas à incineração, dentre elas, a MSO para o tratamento de resíduos. Para que uma técnica fosse relevante, ela deveria apresentar alguns potenciais:

- Habilidade de destruir material orgânico sem formação de chama.
- Reduzir metais, radionuclídeos e partículas suspensas no gás residual gerado.
- Eliminar ou reduzir a produção de dioxinas e furanos.
- Evitar condições que permitam a existência de cloro livre (pela produção de dioxinas).
- Garantir uma operação que não libere quantidades significativas de material tóxico ou radioativo.

Para entender um pouco melhor a técnica e o porquê de sua efetividade, será feita a seguir uma descrição da MSO, que é a proposta para tratamento de compostos perigosos, tóxicos, contaminantes ou nucleares.

### 4.2.1 Descrição da técnica

Nos Estados Unidos, a MSO, como técnica de tratamento de rejeitos foi inicialmente desenvolvida pelo laboratório *Rockwell International* na década de 70 e 80. O seu objetivo inicial era o tratamento de combustível nuclear, mais tarde, a técnica também se mostrou eficiente para decomposição de pesticidas, armas químicas e outros rejeitos.

Desde então, diversas unidades de MSO em escala de laboratório e piloto foram desenvolvidas em Rockwell, Oak Ridge National Laboratory e Lawrence Livermore National Laboratory nos EUA para estudar a técnica.<sup>[9]</sup>

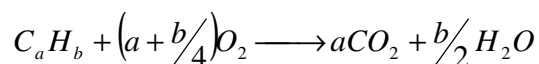
O tratamento de resíduos em sais fundidos é um processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos, no qual o resíduo a ser tratado é inserido no seio de um banho contendo um ou mais sais alcalinos no estado líquido (a temperaturas de 700 a 1000°C) junto com ar em excesso estequiométrico (que pode ser ou não enriquecido com oxigênio dependendo da temperatura que se deseja obter). A mistura composta por resíduo e comburente forma bolhas, estas, ao subirem pelo leito fundido passam pelo meio agitando o mesmo. O banho promove um meio eficiente de transferência de calor, garante temperatura uniforme e tolera mudanças bruscas das condições de operação.<sup>[9]</sup>

O processo também gera menos gases do que uma incineração convencional, pois não há necessidade de manter uma chama com combustível adicional. Os gases ácidos gerados são neutralizados pelo banho e o carbono e hidrogênio presentes são oxidados a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>[10]</sup> A temperatura de operação, é bem menor do que em reações de combustão com formação de chama. Desse modo, evita-se a formação de NO<sub>x</sub>, que poderia formar-se a partir de fixação de nitrogênio do ar (não havendo, portanto, problemas de geração de ozônio).<sup>[11]</sup>

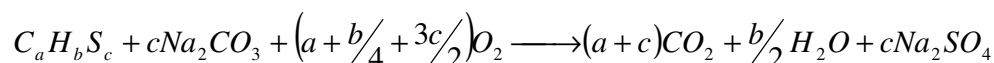
O Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é o sal fundido escolhido para o processo, pois suas características alcalinas impedem a geração dos gases ácidos como o HCl (com o aprisionamento do cloro na forma de NaCl), porque ele libera CO<sub>2</sub>, que é compatível com os produtos de combustão do PVC (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e porque ele é relativamente barato, não-tóxico, estável e não volátil.<sup>[12]</sup> Conforme forma-se NaCl dentro do reator, este perde eficiência pelo efeito deletério do sal, o que leva à necessidade de substituição do banho salino. Para recuperar parte do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pode ser feita uma cristalização seletiva entre os sais, isso é descrito com mais detalhes no apêndice H.

As reações que ocorrem quando se utiliza carbonato de sódio estão representadas abaixo, onde reagem hidrocarbonetos, compostos sulfurados e halogenados (X representa um halogênio genérico).<sup>[9]</sup>

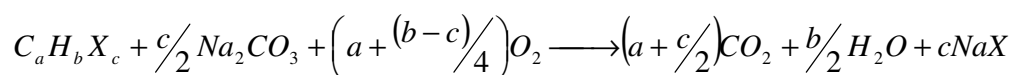
**Equação 2: Oxidação de um hidrocarboneto genérico.**



**Equação 3: Oxidação de um composto sulfurado genérico.**



**Equação 4: Oxidação de um composto halogenado genérico.**



Alem de neutralizar os gases ácidos, as cinzas (material inorgânico) inseridas no reator são retidas no banho, estas não devem exceder 20% de porcentagem mássica do banho, pois neste caso ele perde a fluidez.<sup>[11][13]</sup> Dessa forma, ao tratar lixo nuclear, materiais potencialmente tóxicos ou radioativos são retidos por serem encapsulados, dissolvidos e solvatados<sup>[14]</sup>. Ou seja, reduzimos o volume de resíduos, antes na forma de PVC, para uma pequena quantidade de sais (a condensação facilita a disposição final). Quanto a agentes infecciosos contidos em lixo hospitalar, as altas temperaturas (cerca de 1000 °C) devem destruir os microorganismos perigosos.

O aquecimento da mistura é inicialmente feito com uma resistência elétrica, no entanto, as reações de oxidação carregadas são altamente exotérmicas gerando calor suficiente para manter a temperatura de operação.<sup>[10]</sup>

#### 4.2.2 Versatilidade da técnica

Técnicas alternativas à incineração são discutidas e estudadas nos EUA desde a década de 90, visando-se destruir armas químicas, uma vez que o governo norte-americano na época havia estipulado o prazo de 31 de Dezembro de 2004 para a destruição do arsenal americano. Estima-se que na época, o exército norte-americano detinha 25000 toneladas em armas químicas.<sup>[15]</sup>

Vários métodos foram estudados, dentre eles, a MSO. Apesar de estes métodos estarem, na época, em um estágio de desenvolvimento inferior ao da

incineração, eles eram considerados alternativas futuras. Com relação às armas químicas, em especial ao gás mostarda, a MSO se mostrou eficiente, sendo que não foi relatada presença deste composto na saída do reator.<sup>[15]</sup>

### 4.2.3 Configuração do equipamento

Quanto à infra-estrutura disponível no IPEN: O reator é constituído de um vaso de Alloy 600<sup>®</sup>. Esta liga é similar ao Inconel<sup>™</sup> 600 e ela pode ser classificada segundo as normas: ASTM (EUA) B168 (chapa) e B163 (tubo), UNS (EUA) N06600, ASME (EUA) SB-168 (chapa) e SB-163 (tubo), DIN (Alemanha) Werkstoff Nr. 2.4816 17750 (chapa) e 17751 (tubo).<sup>[10]</sup>

Dispõe-se um sistema de ar comprimido e de oxigênio para injeção do comburente. Para fundir o sal utilizado no banho, há um sistema de aquecimento resistivo (12kW). Com relação às análises químicas dos produtos de oxidação, dispõe-se de um cromatógrafo (Shimadzu Mod. GC2010, dotado de dois tipos de detectores: FID e ECD). Um desenho ilustrativo da decomposição utilizada para compostos líquidos pode ser observado na figura abaixo:

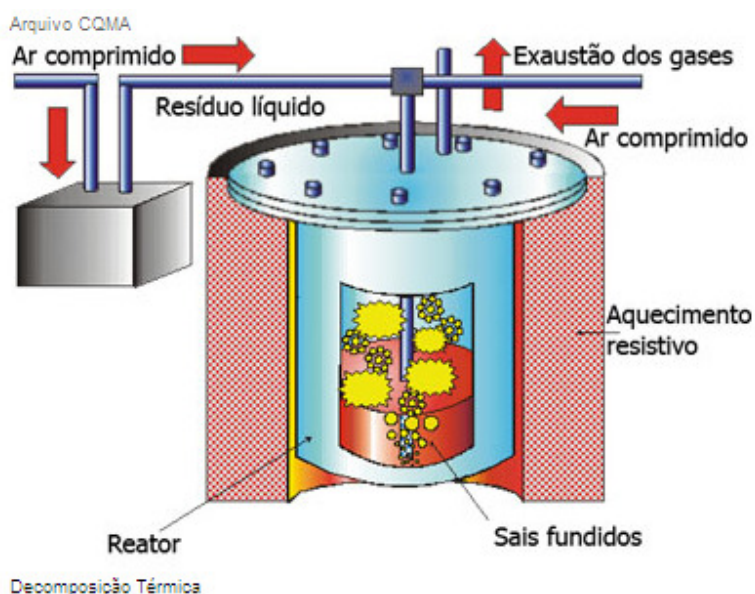


Figura 7: Esquema ilustrativo da oxidação em sais fundidos<sup>[16]</sup>

#### 4.2.4 Introdução de compostos líquidos e gasosos no reator

Os estudos realizados atualmente no IPEN se concentram no tratamento de materiais **líquidos ou gasosos**, de modo que foi desenvolvida uma lança de inonel constituída de dois tubos concêntricos. Em um dos tubos se introduz o poluente a ser tratado, este pode ser puro ou dissolvido em fase aquosa (gerando vapor ao entrar no reator contribuindo para a agitação do meio e é liberado juntamente com os produtos de oxidação). No outro tubo é alimentado o comburente, estes se misturam somente ao entrarem no banho, do contrário, a reação começaria a se processar dentro da lança, aquecendo muito a mesma e causando danos.

O banho de sais fundidos ocupa apenas metade do volume do reator, dessa forma, os gases não arrastam o sal. A geometria da lança visa gerar bolhas pequenas, pois se sabe que, quanto menor tamanho da bolha, menores as forças de empuxo e, portanto maior o seu tempo de residência no interior do reator.

#### 4.2.5 Desenvolvimento da MSO em outros centros de pesquisa

Neste item, apresentam-se alguns equipamentos e características de reatores utilizados no Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (LNLL), California e da Molten Salt Oxidation Corporation (MSO Corp.). O objetivo é dar uma noção mais ampla de que tipo de aparelhos se utiliza em outros centros de pesquisa e eventualmente até que tipo de mudanças que pode ser efetuado.

No LNLL, além do reator, são utilizados diversos subsistemas, entre eles, um sistema de tratamento de gás de escape, um sistema de tratamento da mistura salina e um sistema de imobilização final em forma cerâmica dos resíduos.<sup>[9]</sup> O objetivo do sistema de tratamento de gases é evitar que partículas de sal, vapor d'água e traços de espécies como CO e NO<sub>x</sub> sejam expelidos. O sistema de recuperação e tratamento de sais promove o tratamento da mistura salina ao final da operação, além de reduzir o volume formado de resíduo, o que é particularmente interessante no tratamento de radionuclídeos. Finalmente, o sistema de encapsulamento cerâmico dá a forma final aos resíduos, podendo assim ser manuseados.

A lança utilizada para injeção do material a ser tratado é resfriada por um sistema de resfriamento a ar, isso impede que o material se aqueça muito antes de entrar no reator.<sup>[9]</sup>

O sistema de aquecimento resistivo do reator não é único, mas sim separado em diversas resistências independentes, uma vez que a temperatura não é igual nas regiões onde se tem sais fundidos e nas regiões onde este não está presente. Conforme as reações exotérmicas se processam, é necessário um sistema de resfriamento, este é feito através de um soprador.<sup>[9]</sup>

O sistema de tratamento de gás de escape é realizado resfriando-se a corrente gasosa em um trocador bitubular com ar. Com isso os sais se solidificam e são retidos em filtros com capacidade para capturar partículas de até 0,5µm. A seguir resfria-se mais ainda a corrente com auxílio de água e etileno-glicol em um sistema casco/tubos, o objetivo desta etapa é condensar a água presente e preparar a corrente para o “HEPA” filtro, este, além de evitar que possíveis partículas de sal sejam arrastadas, promove a conversão catalítica de CO e NO<sub>x</sub> para CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>[9]</sup>

Com relação à tecnologia desenvolvida na MSO Corp., podemos citar algumas mudanças interessantes realizadas pela empresa, dentre elas:

- Eletrodos retráteis: eletrodos instalados dentro do reator, ao invés de uma resistência elétrica fora do vaso, em contato direto com o sal aquecem o mesmo. Sendo o sal um condutor elétrico, o aquecimento é rápido e as unidades estão prontas para utilização em até 4 horas.<sup>[9]</sup>
- Injeção por meio de uma rosca sem fim.<sup>[9]</sup> Deve ser ressaltado aqui que a proposta no IPEN é a modelagem de arraste de material particulado, no entanto, essa alternativa pode se mostrar promissora, sendo aqui citada.
- Válvula de drenagem de sal<sup>[9]</sup>: permite a operação contínua do sistema, uma vez que, ao remover uma corrente composta pelo sal utilizado no reator e ao se injetar sal novo no mesmo, o reator passa a se comportar como um CSTR em relação à concentração de sal.
- Parede resfriada: o controle mais fino da temperatura de resfriamento na parede interna do vaso permite que sal se solidifique e se deposite em sua forma cristalina, protegendo assim o reator da corrosão ocasionada pelo sal em estado fundido.

#### 4.2.6 Possíveis problemas

Caso haja contaminação do plástico com material radioativo, é necessário um **tempo de residência grande o bastante** para que se garanta que tais

compostos ficarão aprisionados no sal. Uma forma de aumentar o tempo de residência é construir um reator maior, o que implica em custo elevado devido ao material de construção. Outra forma é utilizar dois reatores em série, desse modo, pode-se utilizar outro sal e temperaturas mais baixas no primeiro (quando ainda há bastante combustível e comburente) juntamente com temperaturas mais altas no segundo. A diminuição de temperatura pode possibilitar a construção de um reator de outro material mais barato, dessa forma, aumenta-se o tempo de residência com aumento menos significativo no custo.

Com relação aos possíveis **contaminantes provenientes dos aditivos** do PVC, espera-se que a quantidade de compostos nitrogenados seja pequena o suficiente para não gerar  $\text{NO}_x$  em quantidades significativas, espera-se também que todos os íons metálicos sejam aprisionados em forma de cinzas.

Compostos potencialmente problemáticos são aqueles contendo **silicatos** adicionados como carga, dentre estes podemos citar a sílica fina, o quartzo e a mica. Tanto o silício, ao se combinar com o oxigênio comburente, quanto o  $\text{SiO}_2$  presente no quartzo podem depositar-se na parede do reator,<sup>[14]</sup> espera-se entretanto que a quantidade destes contaminantes utilizada não seja suficientemente significativa.

Quando houver contaminação com material radioativo, é necessário saber a **volatilidade dos compostos formados**, o objetivo é saber se há necessidade de se utilizar filtros para estes compostos. Para urânio e plutônio, calcula-se que as formas mais voláteis destes produtos sejam  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  e  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , as pressões parciais estimadas para estes compostos a  $700^\circ\text{C}$  são menores que  $10^{-11}$  e  $10^{-7}$  respectivamente. No banho de sais fundidos, entretanto as formas mais estáveis são  $\text{PuO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$ , sendo que, devido a absorção do banho ter diminuído sua fração, os valores de concentração de urânio encontrados em filtros eram cerca de 30% do calculado.<sup>[14]</sup> Apesar de estes valores serem baixos, a utilização de filtros se mostra necessária para estes compostos, uma vez que para o plutônio ( $^{239}\text{Pu}$ ), a máxima concentração permitida levando-se em conta a saúde ocupacional é de  $3 \times 10^{-14} \text{g}^{239}\text{Pu}/\text{g}_{\text{gás}}$  ou então uma pressão parcial de  $3 \times 10^{-15} \text{atm}$ .<sup>[14]</sup>

Com relação ao **arraste de sais**, este é evitado mantendo-se parte do reator não preenchida com o mesmo, de modo que as gotículas ao se depositarem nas paredes do reator se condensam, escorrendo novamente para o banho, quanto a **volatilização** do mesmo nas bolhas de gás injetadas no reator, para uma pressão parcial de 4torr, o  $\text{NaCl}$  a  $900^\circ\text{C}$  evapora a uma taxa de  $1,6 \text{g}/\text{m}^3_{\text{gás}}$ .<sup>[14]</sup> De um modo geral, entretanto, a técnica se mostra bastante eficiente.

## 5. Modelagem esquemática do reator

Como será proposta em itens a seguir, a introdução do material deve ser feita em forma particulada junto ao comburente. Entretanto é necessário entender o que acontece com o PVC uma vez que as partículas se encontram no seio do reator antes de propor qualquer tipo de modelagem. Como será discutido, a resina sofre **pirólise**, formando diversos tipos de hidrocarbonetos.

### 5.1 Pirólise de plásticos

Ao entrar em contato com um meio a altas temperaturas, materiais plásticos poliméricos sofrem uma **quebra de suas ligações**, com a ocorrência de formação de radicais livres. Neste momento, a composição química do plástico dita a forma inicial dos produtos a serem formados, embora rearranjo molecular e reações paralelas tendem a gerar produtos mais estáveis ao longo do tempo.<sup>[17]</sup>

A temperatura e a pressão são os fatores mais influentes no processo, de modo que altas temperaturas e baixas pressões favorecem a formação de compostos de cadeia cada vez menores e formação de gases. Baixas temperaturas e altas pressões favorecem a formação de produtos (normalmente olefinas) mais viscosos, bem como maior coqueamento.<sup>[17]</sup> na tabela abaixo sintetiza-se as características e condições de realização de pirólise.



Tabela 4: Efeito dos vários fatores de operação na pirólise de plásticos.<sup>[17]</sup>

Fator de Influência	Efeito
<b>Composição química das resinas</b>	Os produtos primários dependem fortemente da composição da resina.
<b>Temperatura e taxa de aquecimento</b>	Altas temperaturas e altas taxas de aquecimento favorecem a formação de moléculas pequenas.
<b>Tempo de residência</b>	Maiores tempos de residência favorecem a formação de coque e moléculas pequenas.
<b>Pressão</b>	Menores pressões devem favorecer a formação de coque e moléculas pequenas.
<b>Aditivos</b>	Aditivos inorgânicos se separam da resina diluindo-se no sal, aditivos orgânicos sofrem pirólise e decomposição.

De um modo geral, a decomposição de plásticos segue um padrão complexo, que não pode ser descrito por uma ou mais etapas de reação. Industrialmente, há mais interesse na **cinética de reação** (normalmente representada por um coeficiente fracionário) e na **natureza dos produtos** formados.<sup>[9]</sup>

Na Europa foi desenvolvida uma série de plantas para realizar a pirólise de plásticos em escala industrial. Dentre os principais testes e plantas em operação podemos citar:

- Hamburg Universität, Ebenhausen.
- BASF, Ludwigshafen.
- BP, Grangemouth.
- Veba Öl, Bottop (Kohleöl Anlage Bottop – KAB), Deutschland.

## 5.2 Pirólise de PVC

O PVC sofre pirólise em duas etapas, na primeira há liberação de HCl em estado gasoso e formação de benzeno, na segunda há formação de óleos leves e

tolueno. A ordem aparente de reação é de **1,5** para temperaturas de 210-350°C e **1,8** para temperaturas de 350-500°C.<sup>[17]</sup> Yao et al. 2011 (referência [18] da bibliografia) também confirma a hipótese de liberação inicial dos halogênios presentes no composto.

Em temperaturas de **100°C** já são observadas liberações de ácido clorídrico.<sup>[19]</sup> Desse modo, deve-se garantir que a temperatura dos reagentes no interior da lança seja inferior a este patamar. Isso será, entretanto discutido em sessões subseqüentes do trabalho.

Como foi dito, a pirólise do PVC ocorre em duas etapas, sendo que a primeira delas pode ser subdividida em outras duas, nas quais a primeira (a temperaturas mais baixas) forma mais benzeno, e a segunda é atribuída a descloração de estruturas irregulares da resina. A terceira fase é dominada pela liberação de tolueno e outros compostos aromáticos. É detectada também a presença de metano, alquenos, alcadiênos e cicloalquenos.<sup>[19]</sup> São formados também uma série de compostos organoclorados, os quais já são tratados no IPEN. O mecanismo principal pode ser observado na figura abaixo.

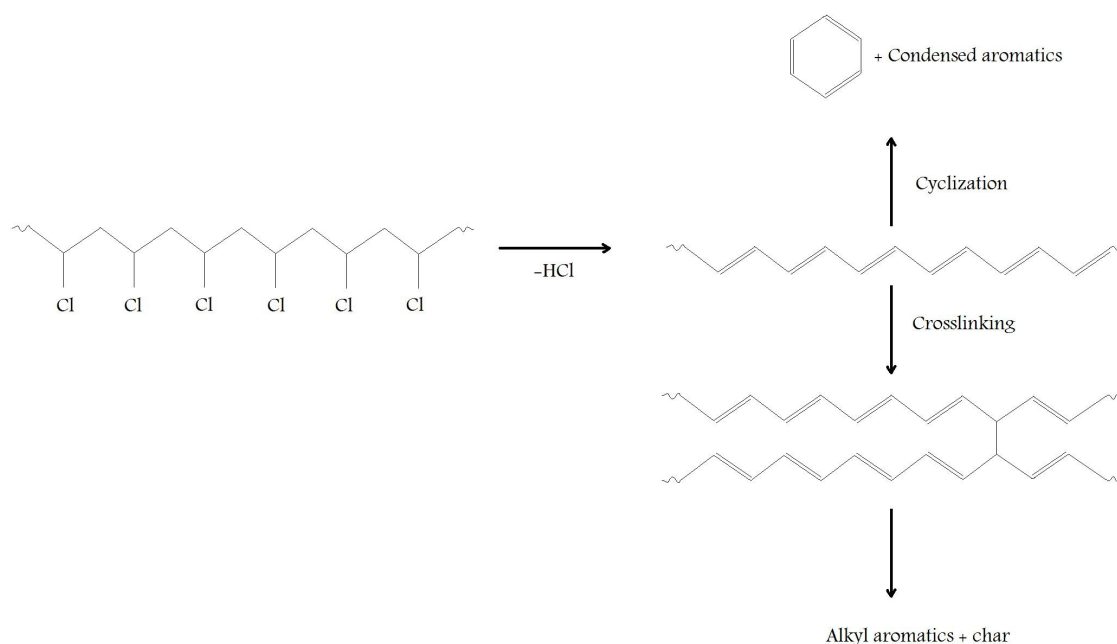


Figura 8: Rotas da decomposição térmica do PVC.<sup>[19]</sup>

### 5.3 Decomposição térmica dentro do banho de sais fundidos

Como apresentado na sessão anterior, ao se introduzir o PVC no banho de sais fundidos, este sofre pirólise formando diversos compostos carbônicos, estes por sua vez formam bolhas<sup>[18]</sup>, havendo transporte de hidrocarbonetos em sua interface com o banho de sais, estando, portanto, sujeitos a oxidação (MSO).

As partículas de PVC adentram no banho de sais em forma de material particulado e já devem estar pré-aquecidas pela troca de calor que ocorre na lança (tópico que será abordado em sessões subseqüentes do trabalho). Ao entrar em contato com o sal, estas sofrerão um aquecimento brusco, ganhando energia para a reação de pirólise.

É interessante estimar a velocidade de aquecimento das mesmas. Se este for bastante rápido, superará cinética da reação de pirólise, desta forma o plástico se aquecerá excessivamente levando à produção de compostos de cadeia mais curta e gases. Se este for lento, a reação deve comandar o processo, de modo a formar compostos oleosos. O equacionamento com o cálculo do aquecimento das partículas de PVC pode ser observado no apêndice B.

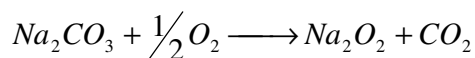
### 5.4 Mecanismo proposto de oxidação em sais fundidos

Uma vez em fase líquida, os compostos carbônicos oriundos das pirólise do PVC sofrem oxidação, de modo que o sal age nesta etapa como um catalisador, regenerando-se no final e abaixando em cerca de 150 °C a temperatura necessária pra oxidação.<sup>[9]</sup>

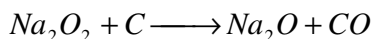
A seguir, apresenta-se o mecanismo proposto Peter Hsu (referência [9] da bibliografia consultada). Este comportamento, principalmente relacionando-se à formação de peróxidos também é citado em Gary, Stelman e Yosim (1980) (referência [20]). O mecanismo também é confirmado para hidrocarbonetos por Yao, et al. 2011, Li et al. 2011 e Zhao et al. 2011 (referência [18]). Nele, há formação de peróxido de sódio que tem um papel fundamental na reação. Para carbono, não há consumo do sal.

O peróxido de sódio mencionado é formado inicialmente, e a seguir participa de um ciclo de oxidação/redução formando óxido de sódio e novamente peróxido de sódio, até que se restaure o catalisador com uma molécula de CO<sub>2</sub>. As reações são mostradas abaixo.

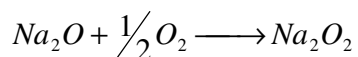
Equação 5: Formação do peróxido de sódio.



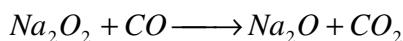
Equação 6: Redução do peróxido de sódio para óxido de sódio.



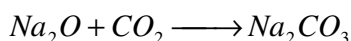
Equação 7: Restauração do peróxido de sódio.



Equação 8: Segunda redução do peróxido de sódio.

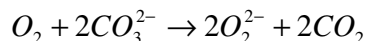


Equação 9: Restauração do catalisador.

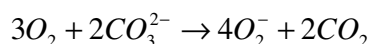


Apesar do mecanismo acima ser aceito por diversos autores, Volkovich et al. 2000 (referência [21]) propõe a formação de íons de peróxido e superóxido a partir do oxigênio molecular. Nesta proposta, o carbonato de sódio deixa de ter ação somente catalítica. As reações propostas podem ser observadas abaixo.

Equação 10: Formação de peróxido.



Equação 11: Formação de superóxido.



## 5.5 Modelagem da cinética de reação de oxidação

Neste momento, é importante que seja feita uma crítica ao modelo apresentado acima. Pode-se dizer que não há certeza quanto a este mecanismo pelas divergências de informação encontradas. Embora a maioria dos artigos considere o mecanismo descrito válido, não há um consenso geral.

Para realizar o equacionamento teórico, entretanto, é necessário eleger um mecanismo, dessa forma, considerando-se o mecanismo apresentado acima para a oxidação do carbono catalisada pelo sal em estado fundido válido e

considerando que cada um dos passos de reação constitui-se de uma etapa elementar, podemos obter uma lei cinética considerando que a formação da espécie  $j$  que ocorre em  $n$  reações diferentes.<sup>[22]</sup>

**Equação 12: Taxa de reação não elementar.**

$$r_j = \sum_{i=1}^n r_{ij}$$

Levando-se em conta a PSSH (Pseudo-Steady-State Hypothesis), na qual se considera que a o consumo de um composto intermediário bastante reativo é muito rápido (compensando, portanto sua formação) e que as concentrações do mesmo em relação aos outros compostos é baixa<sup>[22]</sup>, temos que:

**Equação 13: Taxa de reação para compostos intermediários.**

$$r_{\text{intermediário}} = 0$$

No mecanismo apresentado, há três intermediários:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$ . Dessa forma, é possível desenvolver um modelo de taxa de reação, para o consumo de carbono. Para isso, devem-se montar as equações cinéticas do consumo de carbono e das reações elementares apresentadas acima com relação à formação e consumo de intermediários.

Por uma questão de índices, serão chamadas de reações 1 a 5 àquelas representadas pelas equações 5 a 9. Para o consumo de carbono temos:

**Equação 14: Taxa de consumo de carbono.**

$$-r_c = k_2 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_C$$

Para a formação dos intermediários temos:

**Equação 15: Taxa de formação de peróxido de sódio.**

$$r_{\text{Na}_2\text{O}_2} = k_1 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} C_{\text{O}_2}^{1/2} - k_2 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_C + k_3 C_{\text{Na}_2\text{O}} C_{\text{O}_2}^{1/2} - k_4 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_{\text{CO}}$$

**Equação 16: Taxa de formação de óxido de sódio.**

$$r_{\text{Na}_2\text{O}} = k_2 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_C - k_3 C_{\text{Na}_2\text{O}} C_{\text{O}_2}^{1/2} + k_4 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_{\text{CO}} - k_5 C_{\text{Na}_2\text{O}} C_{\text{CO}_2}$$

**Equação 17: Taxa de formação de monóxido de carbono.**

$$r_{\text{CO}} = k_2 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_C - k_4 C_{\text{Na}_2\text{O}_2} C_{\text{CO}}$$

Finalmente, pela PSSH:

Equação 18: PSSH.

$$r_{Na_2O_2} = r_{Na_2O} = r_{CO} = 0$$

Dessa forma, podemos isolar as concentrações de óxido de sódio, peróxido de sódio e monóxido de carbono para substituir na equação de consumo de carbono, obtêm-se assim:

Equação 19: Equação cinética final do consumo de carbono.

$$-r_C = \frac{k_1 C_{Na_2CO_3} \times \left( k_3 C_{O_2} + k_5 C_{O_2}^{1/2} C_{CO_2} \right)}{k_5 C_{CO_2} + \frac{k_2 k_5}{k_4} C_C}$$

As constantes  $k_i$  devem ser determinadas experimentalmente. Observa-se que maiores concentrações de sal e de oxigênio tendem a aumentar a velocidade de consumo, enquanto maiores quantidades de gás carbônico e de carbono diminuem a velocidade.

A título de curiosidade, ao se relacionar uma equação para o consumo de sal nesse caso, o seguinte resultado seria obtido:

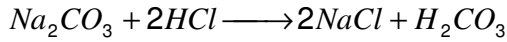
$$-r_{Na_2CO_3} = (k_1 - k_1) \times C_{Na_2CO_3} C_{O_2}^{1/2} = 0$$

Como durante o consumo de carbono puro o sal age meramente como um catalisador, é esperado que o seu consumo seja nulo, ou seja, o fato de se obter uma taxa de consumo igual a zero é coerente.

## 5.6 Consumo de sal

O PVC, ao sofrer pirólise dentro do reator forma HCl, compostos aromáticos, óleos, produtos gasosos e alguns organoclorados. Como a MSO degrada com eficiência compostos organoclorados, para simplificar o estudo, pode-se fazer uma aproximação considerando que todo o cloro presente no PVC é convertido a HCl em estado gasoso (cloreto de hidrogênio). Dessa forma, o consumo de sal pode ser expresso pela seguinte equação:

Equação 20: Consumo de carbonato de sódio pelo HCl formado na pirólise do PVC.



O ácido carbônico por sua vez se decompõe a dióxido de carbono e água. Acredita-se que esta reação ocorra com a formação inicial de um carbocátion a partir do carbonato de sódio pelo ataque do íon  $\text{H}^+$ . Para estabilizar o carbocátion há liberação do íon  $\text{Na}^+$ , que é mais estável. Forma-se assim bicarbonato de sódio e  $\text{NaCl}$ . A segunda protonação ocorre da mesma forma. Um esquema da reação pode ser observado na figura abaixo, onde as setas representam a transferência eletrônica entre orbitais.

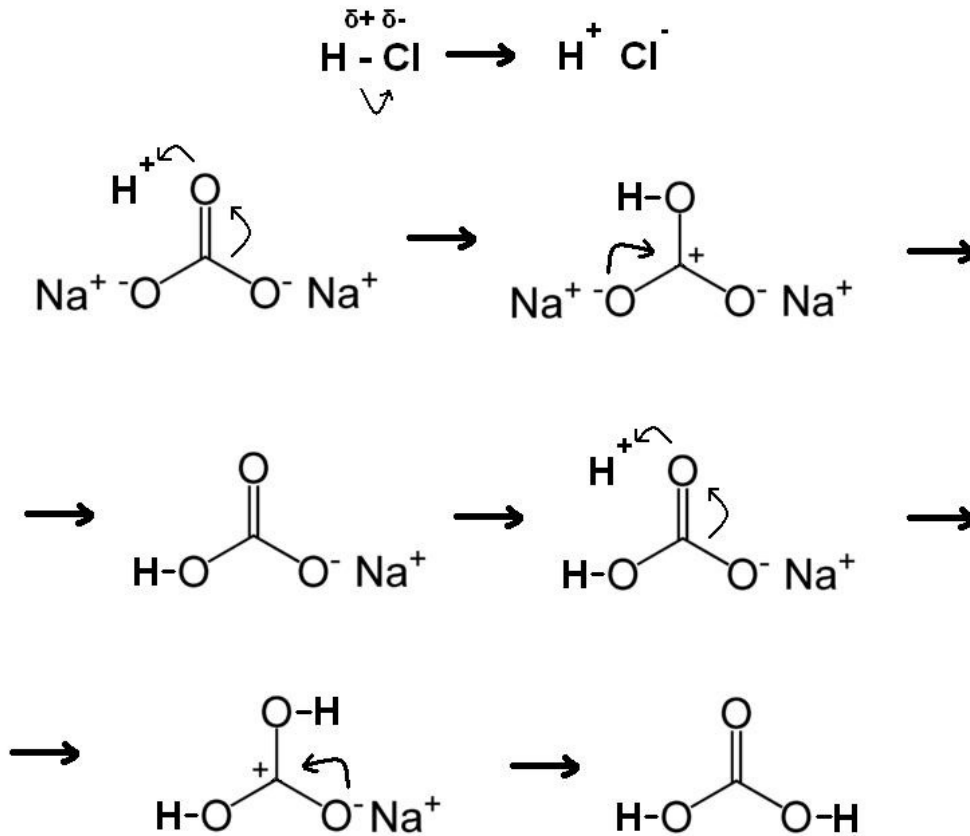


Figura 9: Consumo de sal

Como a transferência de elétrons é bastante rápida, o carbocátion é estabilizado pela ressonância que existe com a ligação dupla. Neste caso, não há

impedimentos históricos, de modo que podemos considerar que a reação ocorre em uma etapa (elementar), sendo a sua cinética aproximada por:

Equação 21: Cinética de consumo de carbonato de sódio.

$$-r_{Na_2CO_3} = kC_{Na_2CO_3} C_{HCl}^2$$

## 5.7 Efeitos difusivos

Para as reações de oxidação ocorrerem, há a necessidade de se ter dentro do banho de sais fundidos os compostos carbônicos formados na pirólise junto o oxigênio comburente. Dessa forma, temos a seguinte configuração:

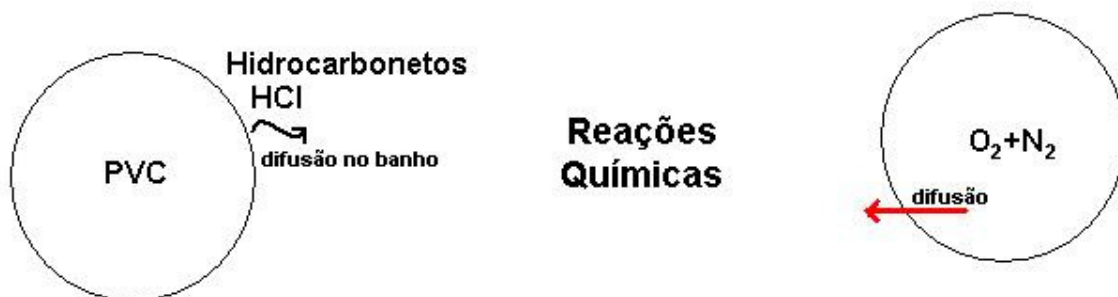


Figura 10: Difusão dos reagentes para o seio do banho de sais fundidos possibilitando as reações desejadas.

Ou seja, observam-se os seguintes fenômenos em seqüência:

- Aquecimento das partículas de PVC, ativando as reações de pirólise.
- Formação de um filme na superfície destas mesmas partículas com a formação de um gradiente de concentração de compostos carbônicos e HCl em relação ao seio do banho de sais.
- Movimento destas espécies para o seio do líquido.
- Formação de um gradiente de concentração de oxigênio (devido ao consumo do mesmo) nos arredores da bolha.
- Difusão de  $O_2$  para o seio do banho de sais fundidos.
- Reações químicas (aprisionamento de cloro e oxidação de carbono).

Esquemáticamente, teríamos os seguintes perfis de concentração através das interfaces:





Figura 11: Perfis esquemáticos das concentrações dos reagentes.

Conforme as reações de pirólise se propagam, formam-se os produtos na superfície da partícula de PVC, por isso sua concentração no interior da mesma é nula. Assume-se que estes devem difundir para o seio do líquido para que ocorram as outras reações de oxidação e decomposição.

Outra hipótese para uma primeira aproximação, é que existe um filme líquido estagnado ao redor das partículas de PVC, de modo que a forte turbulência do seio do líquido não interfere na difusão mássica. Esta hipótese deve acarretar em erros significativos, pois como já foi dito, uma das características principais da MSO é a forte turbulência dentro do banho de sais.

## 5.8 Modelagem simplificada do reator

Inicialmente adiciona-se um sal ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e aquece-se o mesmo até sua fusão, a seguir, alimenta-se no reator PVC particulado e um comburente. Conforme a reação se processa, forma-se  $\text{NaCl}$  e os produtos de combustão ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Foi descrito, porém, que estas reações dependem da decomposição (pirólise) do PVC, que libera inicialmente  $\text{HCl}$ , transformando o polímero em um conjunto de hidrocarbonetos insaturados. Estes polímeros são oxidados, tendo o sal o papel de um catalisador desta reação e o  $\text{HCl}$  protona o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo este

um reagente. Estas duas reações ocorrem concomitantemente, embora obedeçam a cinéticas diferentes.

Ao considerar-se somente a combustão, o funcionamento seria análogo a um CSTR, uma vez que o vaso é homogeneizado pelas bolhas formadas e apresenta uma alimentação e retirada contínuas de reagentes e produtos. Ao considerar-se somente a entrada de HCl no reator, este funcionaria como um reator de batelada alimentada (**semibatch**) que contém **reactive distillation**<sup>[22]</sup>, pois alimentamos um dos reagentes (HCl) e retiramos parte do produto (gases de combustão).

Se forem levados em conta os tempos necessários para a pirólise, para a reação de capturação do cloreto de hidrogênio e para a difusão dos compostos no seio do reator, iria-se obter uma estimativa do tempo de operação do reator para uma determinada conversão de sal.

Deve-se ressaltar que esse parâmetro é importante do ponto de vista operacional, pois a formação de NaCl tem efeito deletério, de modo que deve-se desligar o reator depois de um tempo de operação. Para estimar a parcela tempo de operação devida à reação química de consumo de sal, devem ser feitos balanços de massa no reator considerando que o carbonato de sódio é alimentado inicialmente e o HCl é alimentado continuamente ao longo do tempo de operação.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ no reator no} \\ \text{tempo } t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ no reator} \\ \text{inicialmente} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ reagidos no} \\ \text{tempo } t \end{array} \right]$$

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} X$$

Figura 12: Balanço de massa para o componente A.<sup>[22]</sup>

Onde o subscrito “A” é a representação genérica para o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e X é a conversão do sal em porcentagem para um determinado tempo t (ou seja, X=X(t)). Analogamente para o HCl.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{HCl no reator no} \\ \text{tempo } t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{HCl no reator} \\ \text{inicialmente} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{HCl adicionados no} \\ \text{reator} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Número de mols de} \\ \text{HCl reagidos no} \\ \text{reator no tempo } t \end{array} \right]$$

$$N_B = N_{Bi} + F_{B0} t - 2 N_{A0} X$$

Figura 13: Balanço de massa para o componente B.<sup>[22]</sup>

Onde o subscrito “B” representa o HCl. Neste caso, esta espécie não está presente inicialmente, ou seja, N<sub>Bi</sub>=0. Como os produtos de combustão por sua

vez formam uma fase gasosa e saem do sistema, sua concentração é baixa durante toda a operação, o que também não interfere nos cálculos, uma vez que a reação tem ordem zero em relação aos produtos.

Com relação à variação de volume, experimentalmente não foram observadas modificações significativas ao tratarem-se outros pesticidas. Isso ocorre, pois praticamente todo o produto orgânico é eliminado do reator na forma de gases. Com relação à equação para o reator de batelada, tem-se a seguinte.

**Equação 22: Equação de projeto para o reator em relação ao componente A.**

$$r_A \times V(t) = \frac{dN_A}{dt}$$

Dessa forma, ao derivar com relação ao tempo o balanço de massa obtido para o componente A e substituir o resultado acima e a equação cinética obtida.

**Equação 23: equação de projeto em relação à conversão X.**

$$r_A \times V = \frac{dN_{A0}}{dt} - N_{A0} \times \frac{dX}{dt} \Rightarrow (kC_A C_B^2) \times V = -N_{A0} \times \frac{dX}{dt}$$

Finalmente, expressa-se as concentrações de ambas as espécies como:

$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} \times (1 - X)}{V}$  e  $C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{F_{B0} \times t - 2N_{A0} \times X}{V}$ , onde  $F_{B0}$  é a taxa com a qual B é alimentado ao sistema. Substituindo isso no resultado acima:

**Equação 24: Equação diferencial da conversão X em função do tempo de operação do reator em sistema de semibatch.**

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k \times (1 - X) \times (F_{B0} \times t - 2N_{A0} \times X)^2}{V}$$

Para resolver a equação são necessários métodos numéricos, como um solver. Para determinar  $k$ , como já havia sido comentado, são necessários testes teóricos. No entanto, uma vez obtidos estes resultados, é possível ter uma idéia da quantidade de tempo que o reator pode operar até que se forme NaCl suficiente (ou seja, até que se atinja uma determinada conversão  $X$  arbitrariamente determinada). Este cálculo também pode ajudar no projeto de um novo reator, uma vez que para um determinado  $X$  e  $t$  obtêm-se um volume determinado.

Deve ser observado que se assume que há uma corrente de entrada de HCl, no entanto, o que é alimentado no reator é PVC. Para se obter a quantidade exata de cloreto de hidrogênio no reator, deve-se conhecer a vazão da corrente de

entrada (medida com um medidor de vazão) e a fração de vazios ( $\epsilon$ ), cujo cálculo será explicitado em seções seguintes. Com isto, calcula-se a vazão mássica de PVC, pode-se também medir qual a massa do plástico que entra no reator em um determinado espaço de tempo. Com esta vazão, obtém-se diretamente a vazão de HCl, uma vez que cerca de 57% do mesmo é composto das moléculas precursoras deste gás. Fazendo esta conta:

Seja a vazão volumétrica de PVC e de ar dada pelas equações abaixo, onde a vazão  $\dot{V}$  é a vazão dentro da lança e  $\dot{V}_{AR}$  é a vazão da corrente de ar comprimido (conhecida).

**Equação 25: Vazão de PVC em relação à vazão na lança.**

$$\dot{V}_{PVC} = \dot{V} \times (1 - \epsilon)$$

**Equação 26: Vazão de ar comprimido em relação à vazão na lança.**

$$\dot{V}_{AR} = \dot{V} \times \epsilon$$

Dessa forma, substituindo uma equação na outra e substituindo a vazão volumétrica de PVC pela vazão mássica (relacionada pela densidade) pode-se calcular a vazão mássica de PVC:

**Equação 27: Vazão mássica de PVC na corrente de entrada.**

$$\dot{V}_{PVC} = \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \times \dot{V}_{AR} \Rightarrow \dot{m}_{PVC} = \rho_{PVC} \times \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \times \dot{V}_{AR}$$

A vazão mássica de HCl será simplesmente dada por:

**Equação 28: Vazão mássica de HCl (teórica) para equacionamento do reator.**

$$\dot{m}_{HCl} = 57\% \times \dot{m}_{PVC}$$

## 5.9 Refrigeração do reator

Foi comentado que normalmente se aquece o reator com uma resistência elétrica, mas não foram abrangidos os detalhes desta operação, pois modificar tal sistema iria requerer custos adicionais na aparelhagem atual do IPEN. No entanto, é interessante que se discuta a questão da refrigeração do aparelho, principalmente quando o gás de entrada é enriquecido com oxigênio (diminuindo a quantidade de gás inerte). Para isso, devem ser feitos dois balanços: massa e energia.

### 5.9.1 Balanço de massa

Como abordado em itens anteriores, diversos fenômenos de transferência de massa e calor ocorrem dentro do reator, tornando a análise e modelagem mais cuidadosa bastante complexa. Passou-se por diversos tópicos como modelagem, que necessitam de informações como vazão mássica de PVC na corrente de entrada.

Como o foco era dentro do reator, detalhes relacionados ao balanço foram negligenciados até agora. Para fazer o balanço de energia, isso não poderá mais ser omitido, pois quantidade de massa nas correntes de entrada e saída do reator deve ser conhecida. Desta forma, será considerado o reator inteiro como volume de controle (e não mais as partículas de PVC) e será feito o balanço de massa.

O oxigênio que entra, o faz em excesso estequiométrico em uma corrente de ar comprimido. Como será discutida mais adiante, a relação de excesso não é totalmente arbitrada, pois ela depende das condições de arraste para o material particulado. Dessa forma, a relação entre a corrente gasosa e sólida será dada pela fração de vazios ( $\epsilon$ ). Isso foi discutido na seção de equacionamento do reator, onde se necessitava da quantidade de HCl, aproveitando aquelas contas, pode ser obtida a quantidade de oxigênio que reage, obtendo assim a quantidade em excesso. Os detalhes do balanço de massa podem ser observados no apêndice C.

### 5.9.2 Balanço de energia sem sistemas de refrigeração no reator

Seja feito agora o balanço de energia no reator, na condição da qual não há um sistema de refrigeração (energia perdida somente para as vizinhanças). A intenção nesta etapa é determinar a temperatura da corrente de saída do reator (que é desconhecida) para uma dada temperatura de operação do mesmo e com isso verificar as possibilidades melhoria de operação. Tomando o reator como volume de controle, pode-se expressar o balanço de energia por:

Equação 29: Forma geral do balanço de energia no reator.<sup>[23]</sup>

$$\dot{E}_{in} + \dot{E}_g - \dot{E}_{out} = \frac{dE_{st}}{dt} \equiv \dot{E}_{st}$$

Onde  $\dot{E}_{in}$  e  $\dot{E}_{out}$  referem-se respectivamente à energia que entra e sai do sistema pelo volume de controle,  $\dot{E}_g$  é o termo de geração de energia (exemplo: reação química) e  $\dot{E}_{st}$  é o termo que quantifica a energia armazenada no interior do volume de controle.

Para o caso geral em um sistema aberto, energia pode ser carregada por correntes de entrada na forma de variação de velocidade, cota, energia interna da corrente e o volume específico do fluido (as duas últimas grandezas podem simplesmente ser chamadas de entalpia). Energia também pode entrar e sair do sistema por troca de calor pelos limites da superfície de controle ou pela realização de trabalho nesta mesma superfície. Dessa forma teríamos a seguinte configuração.

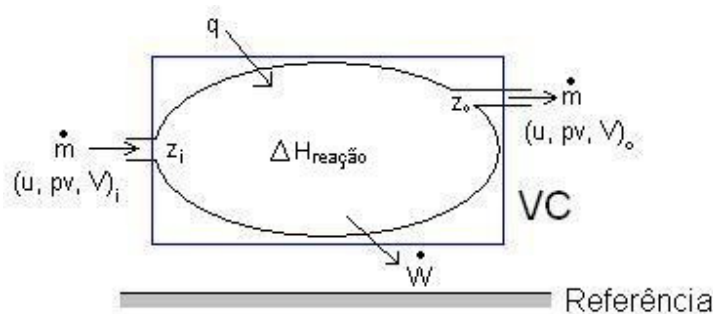


Figura 14: Representação esquemática de um sistema aberto.

O balanço neste caso será dado por:

Equação 30: Balanço de energia em um sistema aberto.

$$\dot{m} \left( u + pv + \frac{V^2}{2} + gz \right)_i - \dot{m} \left( u + pv + \frac{V^2}{2} + gz \right)_o + q - \dot{W} + \Delta H_{reação} = \frac{dE_{st}}{dt}$$

O calor por sua vez, pode ser subdividido em três parcelas: condução, convecção e irradiação de calor. Ou seja:

Equação 31: Subdivisões do calor em seus três tipos.

$$q = q_{cond} + q_{conv} + q_{rad}$$

Normalmente a variação de energia devido à variação de cota das correntes e devida à velocidade do fluido na entrada e saída podem ser negligenciadas, mesmo para o caso do ar comprimido na lança. No reator estudado, as paredes são rígidas, de modo que o trabalho exercido sobre o sistema é nulo. Ou seja,

temos a variação de entalpia das correntes, temos a perda de calor para o ambiente e temos a geração de energia devida à reação. Finalmente, no caso em que não há um sistema para resfriamento do reator, a perda de calor se dá por irradiação das paredes do reator e pela convecção através do ar. Dessa forma, o balanço se reduz a:

Equação 32: Balanço de energia para o reator.

$$\dot{m}_i c_{pi} T_i - \dot{m}_o c_{po} T_o - q_{conv} - q_{rad} + \Delta H_{reação} = 0$$

A análise termo a termo deste balanço, bem como o cálculo de cada um dos termos podem ser observados no apêndice D.

### 5.9.3 Balanço de energia com refrigeração no reator

Pode imaginar-se agora a situação onde é soprado ar ao redor das paredes do reator com um ventilador ou um soprador. Neste caso, a condição de convecção natural se soma a uma condição de convecção forçada. Para saber qual dos dois efeitos é preponderante, deve-se dividir o Número de Grashof pelo quadrado do Número de Reynolds, se este valor for muito menor que 1, a convecção natural pode ser negligenciada, se ele for muito maior que 1, a convecção forçada pode ser negligenciada, no entanto, para valores próximos de 1 ambas devem ser levadas em conta.

Apesar das correlações serem mais complexas, uma primeira aproximação que pode ser feita é relacionar os valores de Nusselt de acordo com uma equação do tipo:

Equação 33: Número de Nusselt combinando convecção natural e forçada.

$$Nu^n = Nu_{forced}^n \pm Nu_{natural}^n$$

Valores típicos de  $n$  podem variar muito, sugere-se para o caso geral  $n=3$ .<sup>[23]</sup> Soma-se os valores de ambos se os escoamentos seguem para o mesmo lado e subtrai-se os valores caso os escoamentos se dêem em lados opostos.

O cálculo do Número de Nusselt no caso de escoamento externo pode ser observado no apêndice E.

## 6. Introdução de compostos sólidos no reator

Agora que está clara a eficácia da técnica de MSO para o PVC e que se conhece um modelo teórico aceitável para a reação e para a modelagem do reator, devem-se abordar aspectos sobre a introdução dos reagentes. Desse modo, este item refere-se ao transporte pneumático de material sólido, uma vez que os reagentes se encontram em fase sólida e gasosa. Citam-se também tópicos como cominuição de PVC e as características do material particulado.

### 6.1 Cominuição de PVC

Será abordado neste item um panorama geral sobre cominuição. Devem-se tratar, de maneira bem superficial, algumas das características básicas do processo e as possibilidades de realização. O real interesse é, no entanto discutir certos aspectos da formação de material particulado, como por exemplo, distribuição de tamanho de partícula.

Primeiramente, cominuição é o processo no qual um material particulado tem seu tamanho reduzido por seguidas moagens via compressão e/ou impacto.<sup>[24]</sup> Esta pulverização pode ser obtida de diversas formas, dentre elas:

- **Crushing:** Envolve aplicação direta de tensão a partir de duas superfícies sólidas. Pode ou não conter um leito de partículas entre as superfícies.
- **Impacting:** Relaciona-se com a colisão das partículas com uma superfície. Quantidade significativa de energia cinética também pode ser trocada entre as partículas.
- **Cutting:** Envolve a aplicação de tensão diretamente nas partículas.
- **Exploding:** Ocorre pela criação de estresse a partir da própria partícula pela geração de grandes diferenças de pressão. Ocorre normalmente com formação de vapor ou altos gradientes de temperatura.
- **Solution Spraying:** Envolve a preparação de uma solução da substância com um solvente apropriado depois o lançamento através de um spray em uma câmara secadora. Com isso, formam-se pós, normalmente em formato esférico.



Há também outros métodos, como precipitação ou isolamento do polímero. Dentre as várias possibilidades, a redução mecânica do material por compressão ou impacto é a mais utilizada industrialmente.<sup>[24]</sup>

Em termos de mecânica microscópica, ao se aplicar tensão no material, formam-se diversas trincas. Quando uma delas se propaga por toda a superfície do material, o mesmo se rompe. A iniciação de múltiplas trincas que não se propagam somente consome energia. Dessa forma, a energia utilizada no processo deve ser maior do que a energia necessária para criar uma nova superfície.<sup>[24]</sup>

As características principais desejadas na pulverização de plásticos são: a distribuição granulométrica dos mesmos, a forma das partículas geradas e a não formação de pós finos e inaláveis. Devem ser levadas em consideração durante a cominuição:

- Resistência / fragilidade / dureza
- Coesividade das partículas / forma de partículas
- Sensibilidade ao calor
- Toxicidade
- Potencial para produção de poeiras explosivas

As duas primeiras se relacionam com a maneira que a partícula se quebra, as outras se relacionam às características da produção de particulados.<sup>[24]</sup> Seja qual for o método utilizado, o PVC não apresenta toxicidade e o risco de se gerar poeira explosiva é baixo, de modo que a maior preocupação se relaciona à temperatura. A cominuição deve ser feita utilizando-se um método de que não permita o acúmulo de calor nas partículas, pois estas podem sofrer degradação.

## **6.2 Considerações sobre o tamanho e a forma das partículas**

Nos itens anteriores, onde foram indicados cálculos de transferência de massa e energia entre as partículas de PVC e o meio (sal fundido), assumiu-se que as partículas eram esféricas e que tinham um determinado raio  $r$ . Como a cominuição é baseada no custo e gasto energético, nem sempre essa hipótese será verdadeira. Deste modo, é interessante fazer considerações com relação ao tamanho de partícula e à forma da mesma.

Finalmente, para tratar-se do transporte pneumático, certos parâmetros como esfericidade da partícula tornam-se bastante importantes. Uma explicação básica sobre técnicas de medição pode ser observada no apêndice F.

### 6.2.1 Forma das partículas

Como foi dito, as partículas não são esféricas, por isso, define-se um raio equivalente para denominá-las. É necessário também, definir parâmetros relacionados à forma, estes devem indicar o quão longe as partículas estão de ser uma esfera, funcionando, de certa forma, como uma medida de desvio do cálculo do raio equivalente.

Define-se Razão de Aspecto (Aspect Ratio), como a relação entre o maior e o menor diâmetro observados na imagem microscópica de uma partícula:

Equação 34: Definição de Aspect Ratio.<sup>[25]</sup>

$$AR = \frac{x_{\min}}{x_{\max}}$$

Define-se também a esfericidade, que é a razão entre a área externa de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área externa da partícula.

Equação 35: Definição de esfericidade da partícula.<sup>[25]</sup>

$$\phi = \left( \frac{A_{Ex,esfera}}{A_{Ex,particula}} \right)_{V-cte} = \frac{\pi^{1/3} \times (6V_p)^{2/3}}{A_{Ex,particula}}$$

Finalmente, definem-se os fatores de forma volumétrico e superficial ( $\alpha$  e  $\beta$ ), que relacionam o volume e a área externa com um diâmetro definido.

Equação 36: Definição de fator volumétrico (a) e do fator de forma (b).<sup>[25]</sup>

$$(a) V = \alpha \times x^3 \quad (b) A_{Ex} = \beta \times x^2$$

### 6.2.2 Distribuição de tamanho de partículas

O material particulado obtido por técnicas de pulverização tem um tamanho de partícula em uma escala de cerca de 10 a 40 mesh. Comumente estes

métodos também obedecem à função log-normal de distribuição de tamanho de partícula.<sup>[24]</sup>

A distribuição log-normal, por sua vez, se comporta da seguinte maneira:

Equação 37: Comportamento da distribuição do tamanho de partículas segundo a "distribuição Log-normal".<sup>[25]</sup>

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Na fórmula acima, temos que  $p(x)$  é a porcentagem (ou frequência) de partículas com um determinado diâmetro  $x$ ,  $\mu$  é o tamanho médio de partículas e  $\sigma$  o desvio padrão desta média.

Com as técnicas de medição abordadas acima, obtém-se um tamanho médio e um desvio, de modo que se pode gerar uma distribuição de tamanhos. Aproximando-se as partículas por esferas, é possível aplicar os cálculos de balanço de energia e de tempo de residência para cada raio  $r$  e obter uma distribuição destas grandezas.

### 6.3 Transporte pneumático

O transporte pneumático é um método para o transporte de sólidos a partir do arraste das partículas por gás passando por uma tubulação, chamada de lança (cujos detalhes serão abordados em tópicos seguintes), utilizada para inserir os reagentes.

Por se tratar de um escoamento bifásico, seu comportamento, mesmo em tubulações é complexo, não sendo somente caracterizado por regimes de escoamento.<sup>[26]</sup> Os modelos dependem normalmente, de correlações empíricas e utiliza-se para os cálculos a velocidade relativa entre o sólido e o líquido, conhecida como *slip velocity*.<sup>[27]</sup>

Seja considerada uma partícula submetida a um campo  $g$ , neste caso, a sua aceleração é descrita por:

Equação 38: Aceleração da partícula imersa em um fluido.<sup>[28]</sup>

$$m \times \vec{a} = m \times \vec{g} + \vec{F}_p$$

Onde  $\vec{a}$  é a aceleração no fluido e  $\vec{F}_P$  é a força associada à interação partícula/fluido. Esta pode ser decomposta em duas parcelas: empuxo e arraste (drag-force). Dessa forma, podemos escrever:

Equação 39: Expressões para empuxo e para a força de arraste da partícula.<sup>[28]</sup>

$$\vec{F}_P = \vec{E} + \vec{F}_D = \rho_{\text{fluido}} \times V_{\text{partícula}} \times \vec{g} + \frac{1}{2} \times C_D \times \rho_{\text{fluido}} \times A_{\text{Proj.}} \times u^2 \times \vec{j}$$

Onde  $C_D$  é o coeficiente de arraste,  $A_{\text{proj.}}$  é a área projetada da partícula na direção normal ao deslocamento,  $V_{\text{partícula}}$  é o volume da partícula e  $u$  é a velocidade relativa entre o fluido e a partícula. O coeficiente de arraste depende da forma da partícula e da velocidade, associada ao seu número de Reynolds. Para partículas esféricas, pode-se calcular o coeficiente de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 5: Valores do coeficiente de atrito em função do cálculo do número de Reynolds.<sup>[28]</sup>

$C_D$	$Re$
24/Re	Re < 0,2
18,5Re <sup>-0,6</sup>	0,2 < Re < 10 <sup>3</sup>
0,44	10 <sup>3</sup> < Re < 10 <sup>5</sup>

Finalmente, assumindo-se um equilíbrio de forças chega-se em um caso de aceleração nula e, portanto, velocidade máxima, conhecida como velocidade terminal. Esta é dada por:

Equação 40: Velocidade terminal da partícula em relação ao fluido.<sup>[28]</sup>

$$u_{\text{terminal}} = \sqrt{\frac{2 \times (\rho_{\text{fluido}} - \rho_{\text{partícula}}) \times g \times V_{\text{partícula}}}{C_D \times \rho_{\text{fluido}} \times A_{\text{Proj.}}}}$$

Foi calculada assim a velocidade do fluido em relação à velocidade do gás. Para calcular a velocidade do gás, basta dividir a vazão volumétrica pela área da seção da lança.

Equação 41: Velocidade média de escoamento do fluido na lança.

$$v_{fluido} = \frac{\dot{V}_{ar}}{A_{seção}}$$

Onde  $\dot{V}_{ar}$  é a vazão volumétrica do gás e  $A_{seção}$  é a área da seção da lança. Finalmente, pode-se obter a velocidade real das partículas de PVC, basta somar as duas velocidades.

Sabendo o comprimento da lança e a velocidade das partículas, é possível determinar o tempo de residência das mesmas, isso é importante no cálculo de variação de temperatura das partículas.

Lembrando sempre que todos estes valores variam de partícula para partícula, pois as mesmas variam de tamanho é possível calcular diferentes velocidades para diferentes partículas, o que deve gerar diferentes tempos de residência.

## 6.4 Proposta de configuração da lança

A lança é um tubo da mesma liga do reator, posicionada de modo axial e concêntrico ao mesmo com o objetivo de se arrastar os reagentes até o seio do banho de sais fundidos. Na figura abaixo, pode-se observar um esquema da lança dentro do reator. Nesta figura, os pontos vermelhos representam o material particulado e os gases injetados.

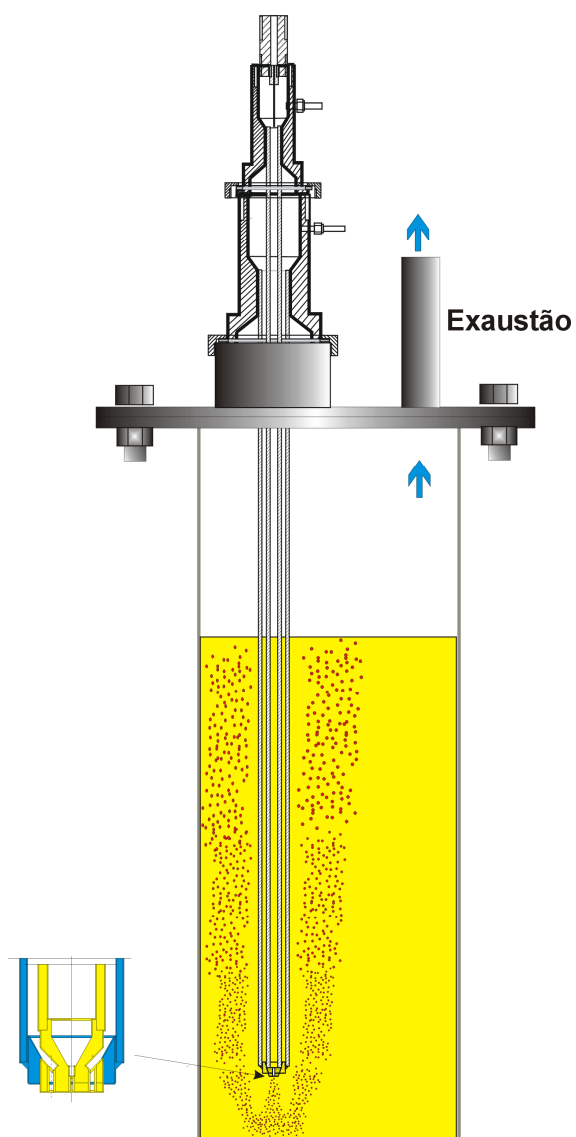


Figura 15: Esquema de uma lanca de injeção de reagentes no seio do banho de sais fundidos.<sup>[10]</sup>

Como já foi dito, não há um sistema para inserir material sólido nos reatores atualmente utilizados no IPEN, dessa forma, será proposto um esquema de configuração utilizando-se uma lanca. A lanca em questão normalmente atravessa o reator, indo do topo e chegando bem próxima ao fundo do banho de sais. Desta forma, os reagentes são alimentados no fundo do banho e sobem por empuxo. Isto serve para garantir que os reagentes que entrarão no banho terão que passar por toda a extensão do mesmo para saírem do reator (já que o escape de gases fica no topo do vaso).

A lanca pode ser a princípio constituída de um único tubo, por onde o material será arrastado junto com o gás comburente. Pode ser também constituída

de um sistema bi-tubular concêntrico, no qual o material particulado é arrastado por um gás inerte (tubo de dentro), e o comburente escoa pelo tubo de fora. A princípio a primeira configuração é mais simples de se realizar, sendo a primeira opção para testes preliminares. No entanto, para a destruição de pesticidas, a segunda provou-se mais eficiente, pois nela o comburente e o combustível só se misturam dentro do reator, na presença do banho catalítico.

Em ambas as configurações, deve ser montado no topo da lança, acima do reator, um pequeno silo para armazenar o material particulado, junto a ele deve haver uma válvula para controle de vazão e uma válvula de segurança para evitar contra-fluxo. Logo abaixo, deve haver uma entrada de ar comprimido, também controlada por uma válvula. Pode ser que seja necessário também um selo no silo para garantir uma pressão mais elevada no mesmo, de modo que não haja refluxo do material particulado.

Alguns esquemas de válvulas para utilização no sistema de lanças podem ser observados em Perry e Green. A figura abaixo ilustra alguns destes esquemas.

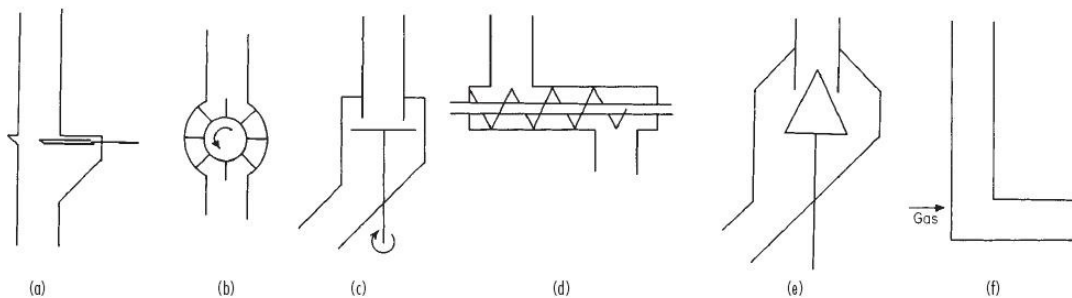


Figura 16: Esquema de válvulas para uso com materiais particulados.<sup>[26]</sup>

Sendo que na figura acima, (a) é uma *slide valve*, (b) é uma *rotary valve*, (c) é um *table feeder*, (d) é um *screw feeder*, (e) é uma *cone valve* e (f) é uma *L valve*. Na figura abaixo, observa-se um esquema que contempla o selo de gases.

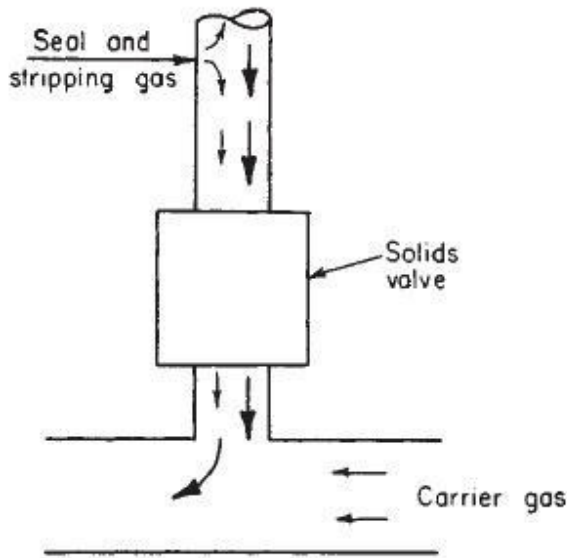


Figura 17: Esquema mais detalhado de uma válvula e de arraste de gás.<sup>[26]</sup>

## 6.5 Balanço de energia mecânica na lança

Para um escoamento bifásico com transporte pneumático, a diferença de pressão em duas seções (1 e 2) da tubulação (no caso, a lança), pode ser calculada pela equação de Bernoulli modificada para levar em conta o escoamento da mistura ao invés de um escoamento simples.<sup>[27]</sup>

Com a alta velocidade do fluido, a energia cinética dos sólidos deve ser considerada. No entanto, como normalmente a fração de vazios é alta, para o fluido será desconsiderado o efeito associado à variação de velocidade do mesmo.<sup>[27]</sup> Dessa forma, a equação pode ser escrita como:

Equação 42: Equação de Bernoulli modificada.<sup>[27]</sup>

$$p_1 - p_2 = \frac{\bar{\rho}gL}{g_c} + \frac{u_s G_s}{g_c} + \Delta p_f$$

Nesta equação,  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões em dois pontos distintos,  $\bar{\rho}$  é a densidade média da mistura,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $L$  é a diferença de cota entre os pontos 1 e 2,  $u_s$  é a velocidade dos sólidos  $G_s$  é o fluxo mássico de sólidos pela tubulação e  $\Delta p_f$  é a perda de energia por atrito.



Assumindo uma condição de “plug flow” para ambas as fases, podemos escrever a densidade média da mistura como:

Equação 43: Densidade média da mistura.<sup>[27]</sup>

$$\bar{\rho} = \rho_s(1 - \varepsilon_g) + \rho_g \varepsilon_g = \frac{G_s}{u_s} + \frac{G_g}{u_g}$$

Já o termo de perda de energia por atrito é correlacionado das mais diversas formas, sendo uma delas dada pela seguinte expressão:

Equação 44: Correlação da perda de carga por atrito.

$$\Delta p_f = \frac{2f'\rho u_0^2 L}{g_c d_t}$$

Onde  $f'$  é o fator de atrito,  $d_t$  é o diâmetro da tubulação e  $u_0$  a velocidade média na seção. No caso do escoamento bifásico, esta pode ser escrita como uma soma de perdas, uma delas relacionada ao gás e a outra relacionada ao sólido:

Equação 45: Expressão da perda relacionada ao atrito em um escoamento bifásico.<sup>[27]</sup>

$$\Delta p_f = \Delta p_{f,g} + \Delta p_{f,s} = \frac{2f'_g \rho_g u_g^2 L}{g_c d_t} + \frac{2f'_s \rho_s u_s^2 L}{g_c d_t}$$

Basta determinar o fator de atrito. Este pode ser escrito como uma função do número de Reynolds para gases:

Equação 46: Equações empíricas para determinação do fator de atrito.<sup>[27]</sup>

$$f'_g = 0,079 \text{Re}^{-0,25} \quad \text{para } 3 \times 10^3 < \text{Re} < 10^5$$

$$f'_g = 0,0008 + 0,0552 \text{Re}^{-0,237} \quad \text{para } 10^5 < \text{Re} < 10^8$$

Para o sólido em condição de baixas pressões, Leung e Willes, 1976 apud Kunii e Levenspiel et al trazem a seguinte correlação:

Equação 47: correlação para fator de atrito para o sólido.<sup>[27]</sup>

$$f'_s = \frac{0,05}{u_s} \quad (u_s \text{ em } m/s)$$

Considerando-se que a pressão  $p_1$  é a pressão no início da lança, que fica junto à saída de ar comprimido (portanto a própria pressão do sistema de ar comprimido) e  $p_2$  é a pressão no fundo da lança, ou seja, é praticamente igual à pressão de escape dos gases do reator (no caso pressão atmosférica), mais a pressão exercida pela coluna de sal fundido, cuja pressão pode ser expressa por:

Equação 48: Pressão exercida pela coluna de sal fundido.

$$P_{coluna\ de\ sal} = \rho_{sal\ fundido} \times g \times h_{sal}$$

Neste caso,  $h_{sal}$  é a altura do sal no banho, que é arbitrariamente determinada pela quantidade de sal inserida inicialmente no reator, e permanece praticamente constante. **Com estes dados, e conhecendo-se as velocidades do gás e do material particulado, pode-se calcular a fração de vazios.**

## 6.6 Balanço de energia na lança

O objetivo deste item é calcular o calor trocado dentro da lança, para estimar a que temperatura as partículas de PVC se encontram ao final do escoamento. Pois, como também já foi dito, é interessante que não se aqueça o PVC acima de 100 °C, pois nesta temperatura ele já sofre decomposição térmica.

Neste âmbito, pode ser necessária a utilização de um sistema de resfriamento para a lança, pode-se considerar utilizar uma mistura salina diferente dentro do reator, de modo a baixar o ponto de ebulição do sal, obtendo-se assim uma temperatura menor de operação. Esta última hipótese é interessante para diversos aspectos da operação, no entanto, também pode se tornar mais cara, pois a mistura salina utilizada pode constituir-se de sais mais caros, ou resultar em uma mistura complicada para posterior recuperação de sal.

Com relação à segunda configuração (duplo tubo), o ideal é que a corrente contendo PVC escoe no tubo de dentro, pois este tubo é aquele que sofrerá menos aquecimento.

Outro aspecto importante é relacionado ao balanço de energia mecânica, que dita as características do escoamento. No item anterior, parâmetros como viscosidade e densidade do fluido foram consideradas constantes. Estas, entretanto, variam em função da temperatura, de modo que os valores de balanço calculados no item de balanço de energia mecânica devem ser adaptados

adicionando-se a variação de temperatura em função do comprimento da lança. O cálculo desta para a situação de tubo único pode ser observado no apêndice G.

## **7. Considerações sobre o trabalho e conclusões**

Como foi dito no início do trabalho, o objetivo era fornecer uma primeira abordagem teórica ao estudo já realizado no IPEN. Esta deveria contar com equacionamentos teóricos diversos, focando principalmente no reator e na lança para introdução de compostos sólidos.

O modelo utilizado para tratar de pirólise de PVC é consolidado na literatura, de modo que é confiável. As reações de decomposição em banho de sais fundidos, por sua vez apresentam controversas, dessa forma, deve se considerar a possibilidade de cometer erros utilizando esta abordagem. Outra hipótese também limitadora do modelo é a consideração de que não há efeito de turbulência próximo ao PVC, isso também deve gerar desvios com relação ao fenômeno.

Ainda falando de aproximações, considerar as partículas de PVC como esferas para efeito de pirólise também pode acarretar em erros, medidas como esfericidade e aspect ratio ajudam a medir a distância que estas hipóteses trazem em relação à realidade.

Finalmente, espera-se que com estas informações, seja possível desenvolver e aprimorar os sistemas de oxidação de sais fundidos, técnica que se mostra eficaz na destruição de poluentes.

## **8. Recomendações**

Como recomendações para a realização deste trabalho em âmbito prático, é necessário para levar em conta a teoria abordada levantar dados sobre difusividades térmicas e de convecção de calor do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . É também necessário levantar dados sobre difusividade de hidrocarbonetos e de HCl em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundido. Outro requisito é pesquisar sobre cominuição para avaliar o melhor método a ser utilizado.

Finalmente, é recomendável que se tenha sistemas de medição e controle no reator, como por exemplo, termopares no início e final da lança para avaliar o comportamento real deste sistema.

## 9. Referências bibliográficas

- [1] [http://200.144.189.36/phd/default.aspx?id=4&link\\_uc=disciplina#1](http://200.144.189.36/phd/default.aspx?id=4&link_uc=disciplina#1); site da disciplina PHD2219 - Introdução à Engenharia Ambiental (EPUSP); Notas de Aula (Aula 5 - Resíduos Sólidos); site acesso em 08/10/2010.
- [2] <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/basetxt.htm>, acesso em 03/10/2010.
- [3] *O Estado de São Paulo*, 09/12/1997.
- [4] Mujeebur Rahuman, M. S. M., Pistone, L., Trifirò, F., Miertus, S.; *Destruction technologies for polychlorinated biphenyls (PCB's)*; ICS-UNIDO PUBLICATIONS; Novembro, 2000.
- [5] Costner, P.; *Chlorine, Combustion and Dioxins: Does Reducing Chlorine in Wastes Decrease Dioxin Formation in Waste Incinerators?*; September 10, 2001; Greenpeace International.
- [6] Costner, P.; *Dioxin Elimination, A global Imperative*; Publicado por Greenpeace International, 176 Keizersgracht, 1026 DW Amsterdam, The Netherlands; ISBN: 90-73361-55-9 Revisado em 08/03/2000.
- [7] Schwinkendorf W. E., Lockheed, M. I., Drake, R. N.; *Evaluation of Alternative Nonflame Technologies for Destruction of Hazardous Organic Waste*, INEL/EXT-97-00123; Abril, 1997.
- [8] United Nations Environment Programme; Open-ended Working Group of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal; Draft: *Technical Guideleines on the Environmentally Sound Management of Persistent Organic Pollutants as Wastes*; First session, Geneva, 28 April to 2 May 2003.
- [9] Hsu, P.C., Foster, K.G., Ford, T.D., Wallman, P.H., Watkins, B.E., Pruneda, C.O., Adamson, M.G., 2000. Treatment of solid wastes with molten salt oxidation. *Waste Manage.* 20, 363–368.
- [10] Lainetti, P. E. O.; *Desenvolvimento de um equipamento para decomposição de resíduos orgânicos por oxidação submersa em banho de sais fundidos com*

*estudos de caso: 1,2-dicloroetano, difluordiclorometano e tolueno*; Tese de Doutorado; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; USP; São Paulo; 2005.

[11] Yosim, S.J., Barclay, K.M.; *The gasification of wastes using molten salts*; Atomics International Division; 8900, De Soto Avenue, Canoga Park, California, 91304.

[12] Yosim, S.J., Kellogg, L.G., Sudar, S.; *Molten Salt Destruction of HCB and Chlordane – Bench - and Pilot-Scale Tests*; United States Environmental Protection Agency; Research and Development (EPA-600/S2-84-148); Nov.1984

[13] Edwards, B. H., Paullin, J. N., Coghlan-Jordan, K.; *Emerging Technologies for the Control of Hazardous Wastes*; *Journal of Hazardous Materials*, 12 (1985) 201-205 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam -Printed in The Netherlands 201

[14] Cooper, J.F., Brummond, W., Celeste, J., Farmer, J., Hoenig C., Krikorian O. H., dra Upadhye, R., Gay, R. L., Stewart A., Yosim, S.; *Molten salt processing of mixed wastes with offgas condensation*; Paper prepared for the Proceedings of the 1991 Incineration Conference Knoxville, TN May 13-17,1991;May 13,1991.

[15] United States General Accounting Office (GAO); *CHEMICAL WEAPONS DESTRUCTION: Advantages and Disadvantages of Alternatives to Incineration*; Report to the Chairman, Subcommittee on Environment, Energy, and Natural Resources, Committee on Government Operations, House of Representatives; March, 1994.

[16] <https://www.ipen.br/sitio/?idc=403>; Acesso em 10/11/2010.

[17] Buekens, A. *Introduction to feedstock recycling of plastics; Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics* (Edited by John Scheirs and Walter Kaminsky); Ed. John Willey and Sons, Ltd.

[18] Yao, Z.; Li, J.; Zhao, X.; *Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes*; School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

[19] Bhaskar, T.; Sakata, Y. *Liquefaction of PVC mixed plastics; Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics* (Edited by John Scheirs and Walter Kaminsky); Ed. John Willey and Sons, Ltd.

- [20] Gary B.; Stelman D.; Yosim, S. J.; *Graphite oxidation in molten sodium carbonate*; Rockwell International Corporation. Energy Systems Group, Canoga Park. CA 91304. I.J.S.A.; 1980.
- [21] Volkovich, V. A.; Gri T. R.; Fray, D. J.; Thied, R. C.; *A new method for determining oxygen solubility in molten carbonates and carbonate-chloride mixtures using the oxidation of UO<sub>2</sub> to uranate reaction*; Journal of Nuclear Materials 282 (2000) 152-158.
- [22] Fogler, H. S.; *Elements of Chemical Reaction Engineering*; 3<sup>rd</sup> Edition; Upper Saddle River, New Jersey; Prentice Hall ;2002.
- [23] Incropera, F.P.; DeWitt, D. P.; *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; 4<sup>th</sup> Edition; New York; Ed. John Wiley & Sons; 1996.
- [24] Klementina, K., Carr, S. H.; *Solid-state shear pulverization: a new polymer processing and powder technology*; Lancaster; Technomic Pub. Co.; 2001.
- [25] <http://www.lscp.pqi.ep.usp.br/disciplinas/pqi2303/?pg=arquivos-php> site da disciplina PQI2303 – Operações unitárias da indústria química; Aula sobre Sistemas Particulados (Prof. Dr. Roberto Guardani); acesso em 11/03/2009.
- [26] Perry, R.H.; Green, D.W.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>a</sup> Edição; McGraw-Hill; 1997.
- [27] Kunii, D., Levenspiel, O.; *Fluidization Engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition; Butterworth-Heinemann; Boston; 1991.
- [28] <http://www.lscp.pqi.ep.usp.br/disciplinas/pqi2303/?pg=arquivos-php> site da disciplina PQI2303 – Operações unitárias da indústria química; Aula sobre Sistemas Gás-Sólido (Prof. Dr. Luiz Valcov Loureiro); acesso em 11/03/2009.
- [29] Nunes, L. C., Rodolfo Jr, A., Ormanji, W.; *Tecnologia do PVC*, 2<sup>a</sup> ed.,BRASKEM, São Paulo, 2006.
- [30] Goldman, A. S.; Lewis, H. D.; *Particle Size Analysis: Theory and Statistical Methods; Handbook of powder science and technology* (Edited by Fayed, M. E. and Otten, L.); Ed. Van Nostrand Reinhold Company; New Yourk; 1984.
- [31] Giulietti, M. et al. "Industrial Crystallization and Precipitation from Solutions: State of the Technique.", Braz. J. Chem. Eng., Dec 2001, vol.18, no.4, p.423-440. ISSN 0104-6632.

[32] Susarla, V. R. K. S.; Parekh, J. M.; Chitnis, U. V. "Recovery of sodium chloride, sodium sulphate and sodium carbonate from Sambhar lake brine- A theoretical study". *Journal of Chemical Sciences*, Jan 1001vol.103, no.1, p.9-16.

[33] Hong-Kun Zhao; "Solid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System of Sodium Carbonate + Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide + Water at 293.15 K", *J. Chem. Eng. Data*; 2006, vol. 51, issue 2, p. 676-679.

[34] Myerson, A. "Handbook of Industrial Crystallization"; 2<sup>a</sup> Edição.

[35] *The Merck Index*; 14th Edition, Whitehouse Station, NJ, USA., Merck & Co. Inc.

## 10. Apêndices

### Apêndice A – PVC: obtenção, aplicações e aditivos

#### Obtenção

O processo mais comum de obtenção do monômero MVC (mono-cloreto de vinila) é chamado de processo balanceado, este consiste em duas rotas interdependentes baseadas na produção do 1,2-dicloretoetano (EDC). Esta pode ser feita por cloração direta (equação 1 da figura abaixo), em fase líquida ou gasosa, ou então por uma rota conhecida por oxicloração (equação 2 da figura abaixo). Nesta reação, o eteno reage com cloreto de hidrogênio e oxigênio (normalmente proveniente do ar) com cloreto de cobre como catalisador. O passo seguinte de ambas as reações é realizar o craqueamento do EDC liberando HCl. O processo é dito balanceado, pois o HCl gerado nesta etapa é reaproveitado na oxicloração.<sup>[29]</sup>

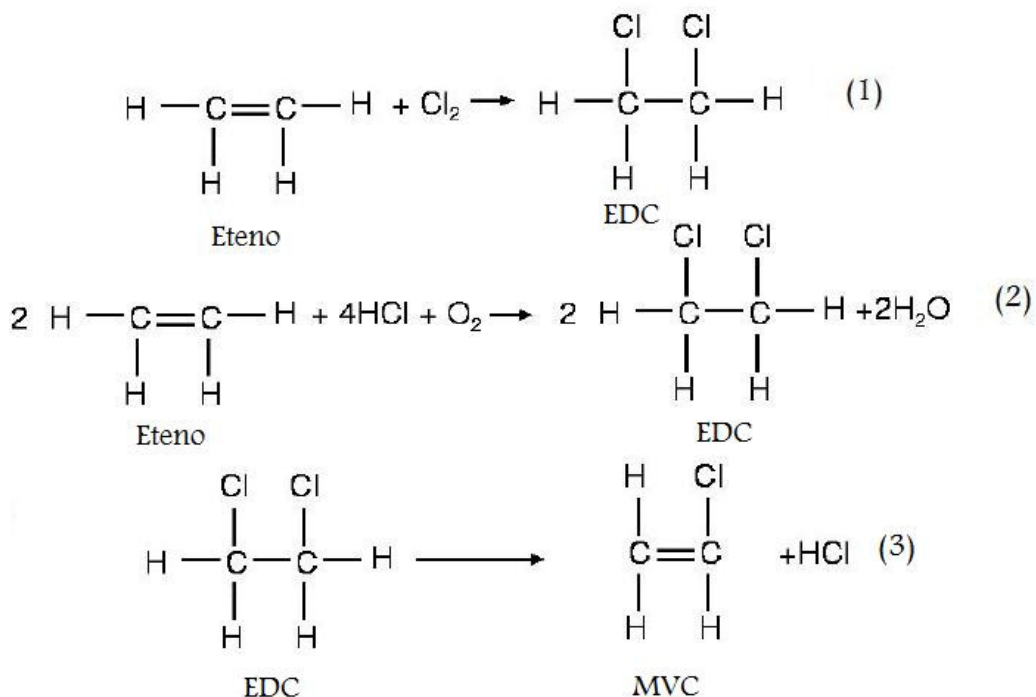


Figura 18: Equações das reações de obtenção de PVC (processo balanceado)<sup>[11]</sup>



Na figura abaixo, temos um diagrama de blocos explicando sucintamente a seqüência de produção e o destino das correntes mássicas.

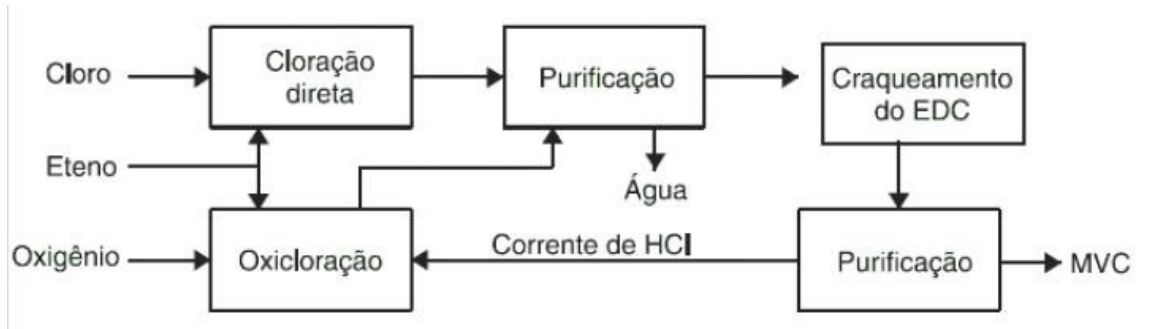


Figura 19: Fluxograma do processo balanceado de produção de PVC<sup>[29]</sup>

A seguir, é feita a polimerização, esta ocorre tradicionalmente via radicais livres seguindo as etapas de iniciação com um peróxido, propagação e terminação. Existem cinco técnicas principais de polimerização do PVC:

- Suspensão
- Emulsão
- Micro-Suspensão
- Polimerização em Massa
- Polimerização em Solução

A primeira delas corresponde a 80% da produção mundial de PVC, a segunda e a terceira correspondem a 10 a 15%, e a resina obtida é utilizada em compostos líquidos, as duas últimas estão caindo em desuso.<sup>[29]</sup>

Na polimerização por suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de 30 a 150µm em uma mistura aquosa contendo um agente dispersante sob agitação. O iniciador é solúvel no MVC de modo que a reação se dá no interior das gotas. O resultado são partículas complexas de 50 a 200µm e com alta porosidade, o que auxilia na adição de aditivos. Nas figuras abaixo, podemos observar uma partícula de PVC gerada nesse processo e o interior da mesma.<sup>[29]</sup>

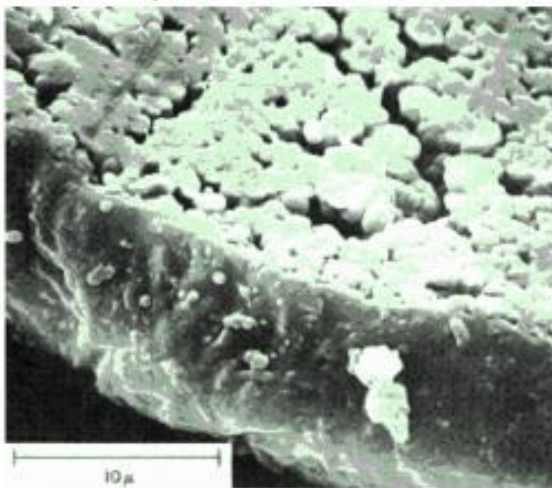
Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Aumento de 645x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 20: Partícula de PVC obtida por polimerização em suspensão<sup>[29]</sup>

Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Observam-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina.



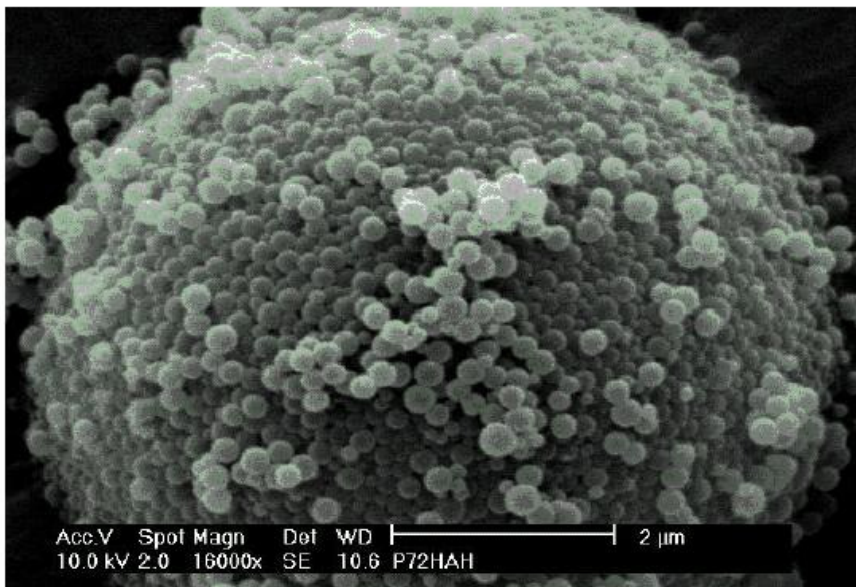
Extraído de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores) (1986). Encyclopedia of PVC - Volume 1: Resin manufacture and properties.

Figura 21: Corte de uma partícula de PVC obtida em suspensão.<sup>[29]</sup>

Na polimerização por emulsão, o MVC é disperso em gotas entre 0,1 e 1µm em um meio aquoso em regime estacionário por agitação vigorosa e sob a ação

de um agente emulsificante. O iniciador é solúvel na água, de modo que a reação ocorre na superfície das partículas em emulsão. Isso gera partículas com pouca porosidade e características vítreas. Na figura abaixo, podem ser observadas partículas de PVC geradas por emulsão.

Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Figura 22: Resina de PVC obtida por polimerização em emulsão<sup>[29]</sup>

Conforme será discutido, os aditivos adicionados nos vários tipos de PVC geram as diferenças de características, sendo que a aplicação pode ser bastante diversa, no entanto, para efeitos de oxidação em banho de sais fundidos, espera-se que haja pouca diferença de eficiência e de operação.

Com relação aos aditivos, a resina de PVC, é pouco estável termicamente, ela também apresenta alta viscosidade quando fundida, de modo não é utilizada pura. São adicionados, os mesmos para alterar suas propriedades gerando o plástico PVC. Essa incorporação de substâncias chama-se “formulação” ou “composição”.<sup>[2]</sup> Os principais aditivos são: estabilizantes, lubrificantes, plastificantes, auxiliares de processamento, cargas e pigmentos.

## Aplicações

Quanto às aplicações, as figuras abaixo sintetizam os principais mercados do PVC no Brasil em 2005, bem como os setores mais beneficiados com este plástico.

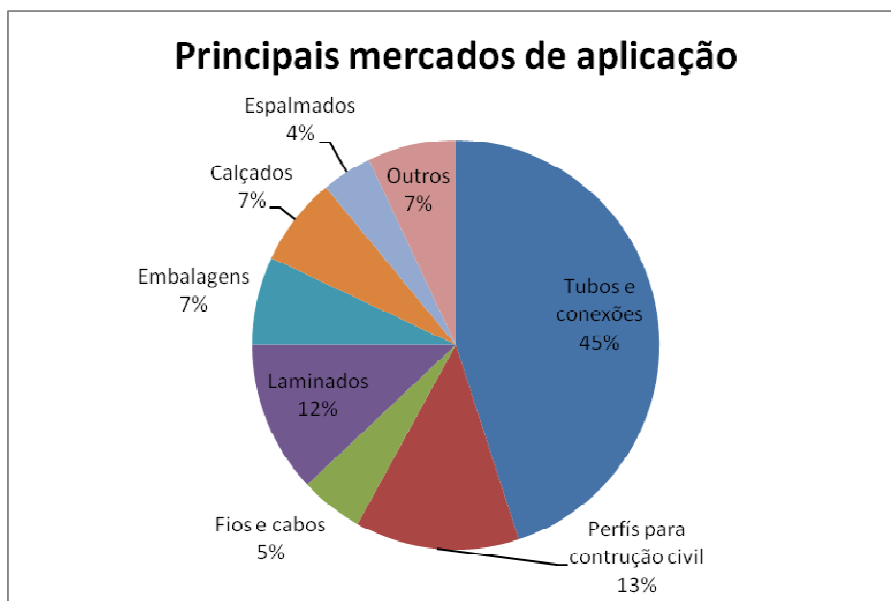


Figura 23: Mercados de aplicação do PVC

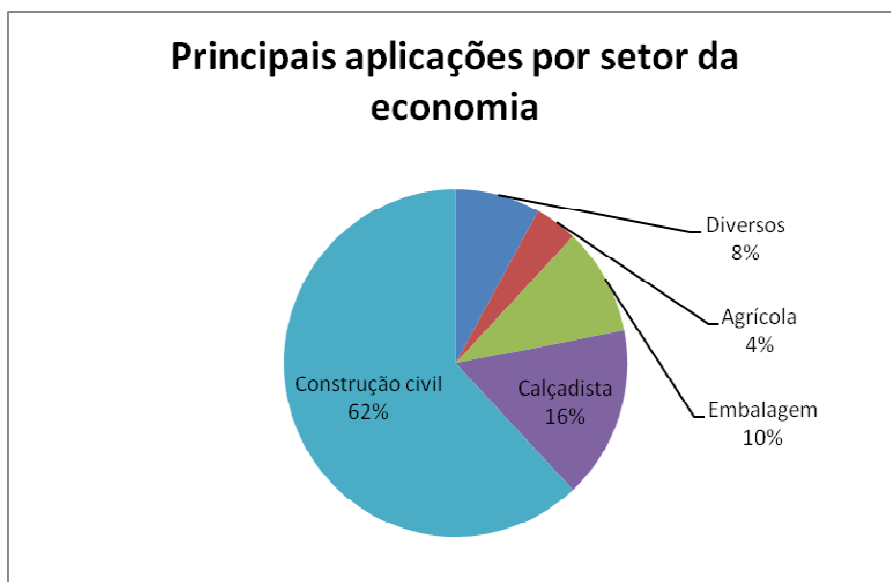


Figura 24: Aplicações na economia nacional

O PVC rígido é utilizado na construção civil para tubulação de água e esgoto, eletrodutos, divisórias residenciais, esquadrias e janelas, ele pode ser utilizado na indústria como material para hélices de ventiladores, capelas de aspiração de gases, enchimento de torres de refrigeração, chaminés para gases corrosivos, gasômetros, calhas, funis de revestimento de tanques metálicos ou de alvenaria, visores, cepos para corte de material de baixa dureza e etc.

O PVC flexível pode ser utilizado em revestimento de cabos, cobertura de paredes, cortinas, vedações para refrigeradores e aplicações na área médica como bolsas de sangue e cateteres, o plastisol é utilizado para materiais cirúrgicos.<sup>[2]</sup>

**Finalmente, o PVC plástico é utilizado na indústria nuclear como material para a confecção de roupas de operadores e equipamentos para usinas e reatores nucleares. Ao final do seu uso, este fica contaminado com partículas de material radioativo e deve ser tratado como lixo radioativo.**

## Aditivos

### Plastificantes

A resina de PVC é naturalmente rígida, no entanto, compostos chamados plastificantes podem ser adicionados para gerar compostos mais flexíveis. De acordo com a IUPAC, plastificantes são definidos como “Substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade, ou capacidade de alongamento. [...]”.<sup>[29]</sup>

Quem garante a rigidez no PVC é a ligação fortemente polar (ligações de hidrogênio) entre o cloro e o hidrogênio, como se observa na figura abaixo.

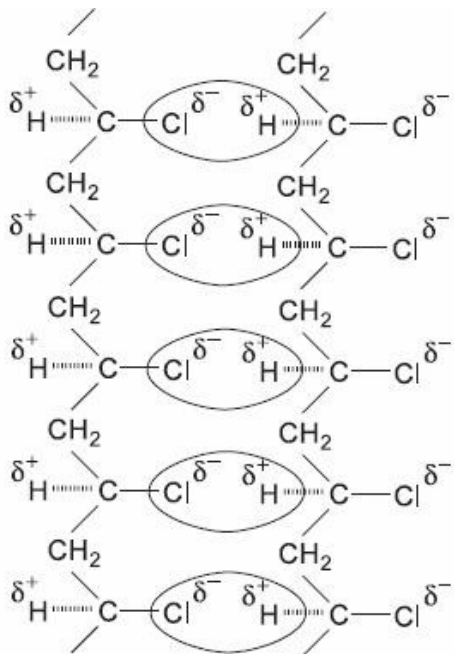


Figura 25: Ligações polares entre as moléculas de PVC<sup>[29]</sup>

Segundo Dollittle<sup>[29]</sup>, a ação de um plastificante, por exemplo, um ftalato, se dá devido à atenuação das interações dipolo-dipolo, como observado na figura abaixo.

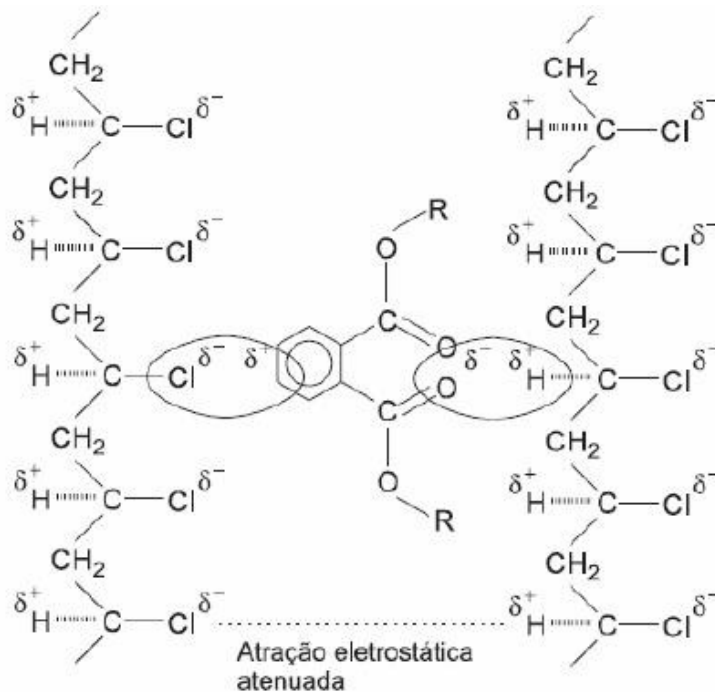


Figura 26: Interações dipolo-dipolo entre o plastificante e o PVC<sup>[29]</sup>

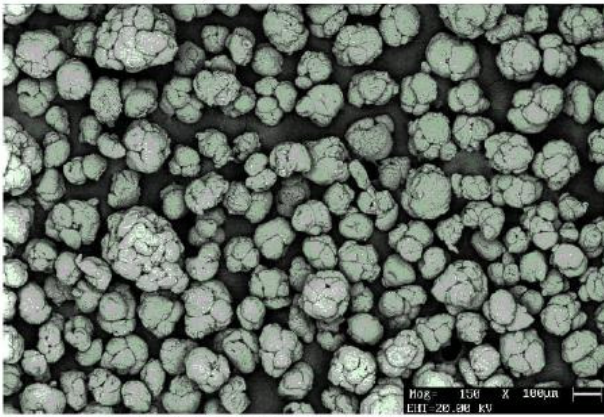


Os plastificantes podem ser classificados em dois grupos:

- Primários: são aqueles que têm alta miscibilidade com o PVC, de modo que podem ser adicionados puros e em grandes quantidades.
- Secundários: Possuem boa miscibilidade, no entanto, devem ser utilizados em menor escala e juntos a outros plastificantes.

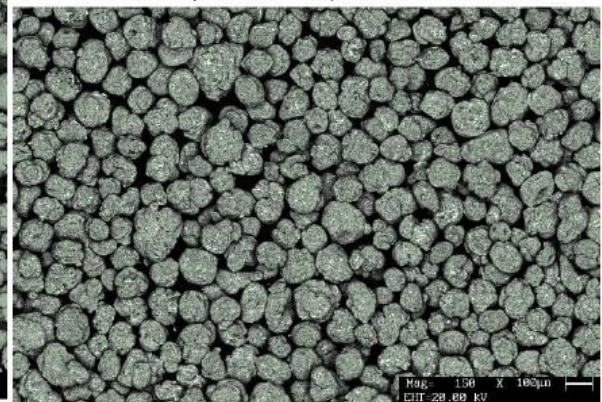
Na figura abaixo, podemos observar a diferença das partículas com a adição de um plastificante, em relação as partículas sem o aditivo.

Micrografia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido. Observa-se o completo revestimento das partículas de resina de PVC com os aditivos incorporados ao composto. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

**Figura 27: PVC sem plastificante (esquerda) e com plastificante em sua superfície (direita)**

Os principais plastificantes utilizados são:

- Sais de metais pesados como bário, cádmio, zinco, chumbo, cálcio e estanho (feitos a partir de ácidos orgânicos, inorgânicos e fenóis).
- Complexos orgânicos, sendo que as mais utilizadas são os ftalatos, fosfatados, trimeliatos, diésteres alifáticos, benzoatos, citratos, óleos epoxidados e parafinas cloradas.
- Compostos organo-metálicos: utiliza-se muito benzo-triazóis, hidroxi-benzofenonas, ésteres arílicos e sais de níquel.

## Lubrificantes

São aqueles compostos que, ao serem adicionados em pequenas quantidades reduzem a barreira ao movimento relativo das moléculas. É

Extremamente útil na etapa de processos de transformação. É desejável, no entanto, que isso não altere significativamente as propriedades do composto. Eles são divididos em duas categorias básicas:

- Internos: reduzem o atrito entre as cadeias poliméricas facilitando a movimentação de polímero fundido (isso é útil na etapa de confecção, por exemplo, para extrusão).
- Externos: devem facilitar a movimentação entre a massa polimérica, e superfícies metálicas dos aparelhos de moldagem.
- Associações de lubrificantes: combinações de lubrificantes externos e internos.

Os principais lubrificantes utilizados são:

- Alcoóis graxos, os ésteres, os ácidos graxos, sabões metálicos, amidas de ácidos graxos e hidrocarbonetos.
- Adipatos (ácido butano-carboxílico), azepatos (ácido heptano-dicarboxílico) e os sebacatos de octila.
- Ésteres de pentaeritritol e trimetilatos.

## **Cargas e reforços**

Reforços são materiais particulados ou fibrosos com o objetivo de melhorar as características do PVC alterando suas propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência à tração.

Já as cargas normalmente são adicionadas para redução de custo do material, em alguns casos trazem melhorias às suas propriedades. As principais cargas utilizadas são:

- Carbonato de cálcio (natural ou precipitado).
- Caulim (na fabricação de cabos elétricos).
- Pó de madeira.
- Sílicas ultrafinas.
- Quartzo e mica.



- Outros materiais tais como: talco, barita e terra diatomácea.

## **Modificadores de impacto**

O PVC é considerado um material relativamente dúctil, ou seja, ele é capaz de absorver energia proveniente de impacto antes de propagar trincas. Essa resistência é, no entanto dependente da forma de processamento e condições de uso, de modo que se adicionam elementos para aumentar a ductilidade do material. Os principais modificadores utilizados são:

- Acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS).
- Metacrilato de metila/butadieno/estireno (MBS).
- Etileno/acetato de vinila (EVA).
- Polietileno clorado (CPE).

## **Pigmentos**

Pigmentos podem ser adicionados ao PVC por três razões: aumento da resistência ao intemperismo, melhorar sua estabilidade em relação à radiação UV, ou simplesmente estéticas.<sup>[29]</sup> Os principais pigmentos e corantes empregados são:

- Diazos e monoazos.
- Policíclicos como: indantrona, dioxazinam tioíndigo, perileno, perinona, quinacridona, ftalocianinas e negro de fumo.
- Sulfetos de Cadmo, cromatos e molibdatos de chumbo, óxidos de ferro e cromo e dióxido de titânio.

## **Biocidas**

Definidos genericamente como substâncias capazes de matar bactérias, fungos e algas, eles são adicionados no PVC para evitar a formação e proliferação de colônias desse tipo de organismos. São adicionados principalmente em

compostos feitos de PVC flexível, onde aditivos como plastificantes e óleo de soja epoxidado podem servir de substrato para os microorganismos.<sup>[29]</sup> Tipicamente se utilizam compostos derivados de arsênico:

- 10,10'-oxibisfenoxarsina (OBPA).
- n-triclorometil mercaptoftalamida (Folpet).
- 2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (octilinona ou Kathon).
- n-triclorometil-mercapto-4-cicloexeno-1,2-dicarboxiamida (Captan).

## Apêndice B - Estimativa do tempo de aquecimento das partículas de PVC dentro do banho de sais fundidos

Para fazer a estimativa do aquecimento das partículas, as mesmas serão consideradas esféricas (para simplificar o estudo). Seu tamanho varia de acordo com uma distribuição granulométrica, de modo que os cálculos serão realizados em função do raio da esfera para que este possa variar de uma partícula para a outra. Inicialmente, devem-se arranjar as variáveis em suas formas adimensionais, assim:

Equação 49: (a) Temperatura adimensional em função do tempo, (b) normalização do raio da partícula, (c) tempo adimensional (Equivalente ao número de Fourier) e (d) Número de Biot.<sup>[23]</sup>

$$(a) \theta^* = \frac{T(t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \quad (b) r^* = \frac{r}{r_0} \quad (c) t^* = Fo = \frac{\alpha t}{r_0^2} \quad (d) Bi = \frac{hr_0}{k}$$

Nestas equações,  $T$  é a temperatura em função do tempo,  $T_\infty$  é a temperatura em um tempo muito longo e  $T_i$  é a temperatura inicial. Dessa forma,  $T_\infty$  tende à temperatura do sal fundido e  $T_i$  é a temperatura da partícula pré-aquecida.

Já  $r$  é o raio em função do tempo e  $r_0$  é o raio inicial da partícula. Finalmente,  $k$ ,  $h$  e  $\alpha$  são a condutividade térmica, o coeficiente de convecção de calor e a difusividade térmica respectivamente. A difusividade térmica pode ser expressa por sua vez como:

Equação 50: Definição de difusividade térmica.<sup>[23]</sup>

$$\alpha = \frac{k}{\rho \times C_p}$$

Onde  $\rho$  é a densidade e  $C_p$  o calor específico das partículas. Para coordenadas esféricas em uma situação onde considera-se que não há geração de calor interna no sólido e que a condutividade é constante, temos que a equação de condução de calor com as variáveis adimensionais descritas acima pode ser escrita como:

**Equação 51: Equação de transporte de calor em termos adimensionais.**

$$\frac{\partial^2 \theta^*}{\partial r^{*2}} = \frac{\partial \theta}{\partial Fo}$$

As condições de contorno nessa situação são:

**Equação 52: (a) Condição de contorno que presume distribuição uniforme de temperatura em  $t=0$ ; (b) Condição de contorno que presume simetria da esfera; (c) Condição de contorno que une as leis de Newton e Fourier.**

$$(a) \theta^*(r^*, t^* = 0) = 1 \quad (b) \left. \frac{\partial \theta^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=0} = 0 \quad (c) \left. \frac{\partial \theta^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = Bi \times \theta^*(r^* = 1, t^*)$$

A solução desta equação com estas condições de contorno é dada por:

**Equação 53: Solução da equação de transporte de calor para coordenadas esféricas.<sup>[23]</sup>**

$$\theta^* = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \times \exp(-\zeta_n^2 Fo) \times \frac{1}{\zeta_n r^*} \times \sin(\zeta_n r^*)$$

Onde:

**Equação 54: coeficientes da série infinita.**

$$C_n = \frac{4 \times [\sin(\zeta_n) - \zeta_n \cos(\zeta_n)]}{2\zeta_n - \sin(2\zeta_n)}$$

Já  $\zeta_n$  são as raízes positivas da equação transcendental:

**Equação 55: Equação transcendental.<sup>[23]</sup>**

$$1 - \zeta_n \cot(\zeta_n) = Bi$$

Tais valores foram tabulados por Schneider, 1955 apud Incropera et al. 1996. Em muitos casos considera-se somente o primeiro termo da série, no entanto isso é feito somente para valores de  $Fo > 0,2$ . Caso tal aproximação seja possível, em Incropera et al., 1996 temos tabulados os valores de  $\zeta_1$  e  $C_1$ .

## Apêndice C - Balanço de massa no reator

Por razões estequiométricas (sendo  $n$  é o número médio de monômeros da cadeia), pode-se escrever a seguinte relação entre a vazão de PVC e gás oxigênio:

Equação 56: Relação entre as vazões de PVC e oxigênio que reage.

$$\dot{N}_{PVC} = \frac{2}{5n} \times \dot{N}_{O_2}^{reage} \Leftrightarrow \frac{\dot{m}_{PVC}}{M_{PVC}} = \frac{2}{5n} \times \frac{\dot{m}_{O_2}^{reage}}{M_{O_2}}$$

OBS: O índice “reage” significa que se desconsidera a quantidade em excesso neste cálculo.

Isolando a vazão de  $O_2$  na equação acima e substituindo o resultado obtido da vazão de PVC em relação à vazão volumétrica de ar (dada pela fração de vazios):

Equação 57: Vazão mássica de oxigênio consumida em relação à vazão volumétrica de ar medida.

$$\dot{m}_{O_2}^{reage} = \frac{5n}{2} \times \frac{M_{O_2}}{M_{PVC}} \times \dot{m}_{PVC} \Leftrightarrow \dot{m}_{O_2}^{reage} = \frac{5n}{2} \times \frac{M_{O_2}}{M_{PVC}} \times \rho_{PVC} \times \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \times \dot{V}_{AR}$$

Durante a operação temos entrada de PVC (particulado), gás oxigênio e gás nitrogênio. Será considerado que todo o nitrogênio que entra, sai na forma de  $N_2$ , pois como já foi explicado, a probabilidade de se gerar  $NO_x$  é muito baixa. O gás oxigênio que não reage também é eliminado na forma gasosa. Dessa forma, as correntes de entrada de gás nitrogênio do gás oxigênio (em excesso) são as mesmas de saída e serão omitidas no balanço. Este será dado por:

Equação 58: Equação geral do balanço de massa.

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} + \dot{m}_g = \frac{dm}{dt}$$

Que pode ser reescrito como:

Equação 59: Balanço para o reator em questão.

$$\dot{m}_{PVC} + \dot{m}_{O_2}^{reage} - \dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{H_2O} = \frac{dm}{dt} \Leftrightarrow \dot{N}_{PVC} \times M_{PVC} + \dot{N}_{O_2} \times M_{O_2} - \dot{N}_{CO_2} \times M_{CO_2} - \dot{N}_{H_2O} \times M_{H_2O} = \frac{dm}{dt}$$

A relação estequiométrica dos componentes dita que:

**Equação 60: Relação estequiométrica dos componentes na entrada e saída.**

$$\dot{N}_{PVC} = \frac{2}{5n} \times \dot{N}_{O_2}^{reage} = \frac{2}{5n} \times \dot{N}_{CO_2} = \frac{2}{3n} \times \dot{N}_{H_2O}$$

Substituindo uma equação na outra se obtêm o seguinte resultado:

**Equação 61: Balanço de massa que expressa o acúmulo em termos da vazão molar de PVC.**

$$\dot{N}_{PVC} \times \left[ M_{PVC} + \frac{5n}{2} \times M_{O_2} - \frac{5n}{2} \times M_{CO_2} - \frac{3n}{2} \times M_{H_2O} \right] = \frac{dm}{dt}$$

O equivalente em termos de vazão volumétrica de ar (parâmetro conhecido), e expressão final do balanço que se quer obter é:

**Equação 62: Forma final do Balanço de Massa expressando o acúmulo em relação à vazão volumétrica de ar.**

$$\frac{\rho_{PVC}}{M_{PVC}} \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \times \left[ M_{PVC} + \frac{5n}{2} \times M_{O_2} - \frac{5n}{2} \times M_{CO_2} - \frac{3n}{2} \times M_{H_2O} \right] \times \dot{V}_{AR} = \frac{dm}{dt}$$

Finalmente, sabe-se que o PVC não é uma resina pura ao entrar no reator, mas sim composto de diversos aditivos como plastificantes e resíduos inorgânicos. Como a natureza e proporção destes variam de acordo com o tipo de PVC estudado, e sua quantidade é pequena, o erro do balanço não deve ser significativo, de modo que neste balanço estes compostos foram omitidos.

## Apêndice D - Balanço de energia no reator para o caso de convecção natural

Neste apêndice é feita uma análise termo a termo do balanço de energia apresentado no trabalho. Explica-se aqui, como pode ser obtido cada um dos termos do balanço.

Primeiramente, analisa-se a corrente de entrada. Nela, estão presentes ar e PVC, de modo que:

**Equação 63: Composição da corrente de entrada.**

$$\dot{m}_i \times c_{pi} \times T_i = \left[ \dot{m}_{PVC} \times c_{p(PVC)}(T_i) + \dot{m}_{AR} \times c_{p(AR)}(T_i) \right] \times T_i$$

Equação 64: Composição da corrente de saída.

$$\dot{m}_o \times c_{po} \times T_o = \left[ \dot{m}_{CO_2} \times c_{p(CO_2)}(T_o) + \dot{m}_{N_2} \times c_{p(N_2)}(T_o) + \left( 1 - \dot{m}_{O_2}^{reage} \right) \times c_{p(O_2)}(T_o) \right] \times T_o$$

É desnecessário dizer que  $T_o$  deve ser bem maior que  $T_i$ , e que as vazões na entrada e saída, como demonstrado na sessão de balanço de massa não são iguais.

Com relação ao calor perdido pelas paredes do reator, tem-se uma situação de perda por condução e por irradiação de calor. Com relação à condução, observa-se configuração dada pela figura abaixo. Lembrando que as reações ocorrem no seio do banho, enquanto que nas vizinhanças da parede do reator ocorre troca térmica.

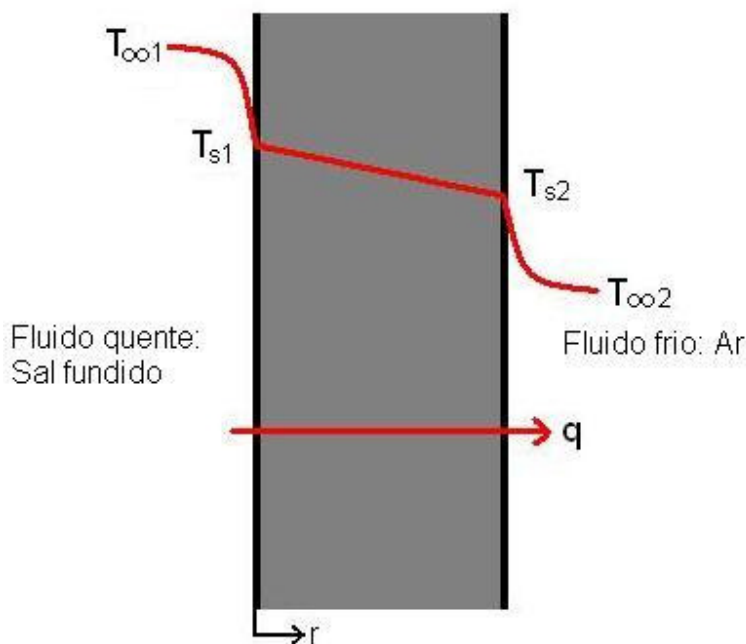


Figura 28: Esquema da transferência de calor por condução e do perfil de temperaturas nas paredes do reator.

Pela alta temperatura de operação, deve-se obter uma situação de convecção natural. Dessa forma, para o transporte de calor dentro do reator, através da parede do mesmo (lembrando que esta é cilíndrica) e na superfície externa respectivamente, devemos ter:

**Equação 65: Relação entre o calor perdido para as vizinhanças e a diferença de temperaturas no banho de sais.**

$$q_{conv} = \pi DL \times h_{sal\ fundido} \times (T_{\infty 1} - T_{S1})$$

**Equação 66: Relação entre o calor perdido para as vizinhanças pela parede do reator.**

$$q_{cond} = 2\pi L \times \frac{k_{inconel}}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \times (T_{S1} - T_{S2})$$

(sendo  $r_2$  e  $r_1$  os raios externo e interno respectivamente das paredes do reator em relação ao seu eixo axial).

**Equação 67: Calor perdido para as vizinhanças fora do reator**

$$q_{conv} = \pi DL \times h_{ar} \times (T_{S2} - T_{\infty 2})$$

O valor médio do coeficiente de convecção de calor pode ser determinado pela seguinte correlação:

**Equação 68: Correlação para convecção natural em termos de números adimensionais.**<sup>[23]</sup>

$$\overline{Nu} = \frac{4}{3} \times \left(\frac{Gr}{4}\right)^{1/4} \times g(Pr)$$

Onde:

**Equação 69: Definição dos números de Nusselt, Grashof e Prandtl.**<sup>[23]</sup>

$$\overline{Nu} = \frac{\overline{h}L}{k}; Gr = \frac{g\beta(T_s - T_{\infty})L^3}{\nu^2}; Pr = \frac{\nu}{\alpha}$$

Sendo  $g$  a aceleração da gravidade,  $\nu$  a viscosidade do ar,  $\beta$  o coeficiente de expansão térmica, definido como a variação da densidade com a temperatura para pressões constantes, para gases ideais (situação aproximada do ar ao redor do reator):

**Equação 70: Coeficiente de expansão para gases ideais.**

$$\beta = \frac{1}{T}$$

Já  $g(Pr)$  é uma função que foi aproximada por interpolação por LeFreve, 1956 apud Incropera et al. 1996, com erros de cerca de 0,5%. A função é dada por:

Equação 71: Aproximação da função  $g(Pr)$ .<sup>[23]</sup>

$$g(Pr) = \frac{0,75 \times Pr^{1/2}}{\left(0,609 + 1,221 \times Pr^{1/2} + 1,238 \times Pr\right)^{1/4}}$$

Utilizando-se as formulas descritas acima, finalmente pode-se calcular o calor perdido pelas vizinhanças como:

Equação 72: Expressão do calor perdido para os arredores do reator, onde a diferença de temperatura se refere à temperatura no seio do banho de sais e à temperatura do ar no laboratório.

$$q_{conv} = \frac{(T_{\infty 1} - T_{\infty 2})}{\frac{1}{2\pi r_1 L h_{sal fundido}} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L k} + \frac{1}{2\pi r_1 L \bar{h}}}$$

Onde  $\bar{h}$  é o coeficiente de convecção médio calculado para a situação de convecção natural.

Com relação à irradiação de calor, podemos considerar a superfície opaca e a radiação emitida difusa, uma vez que as paredes do reator não são polidas. A troca de calor por irradiação pode ser expressa por:

Equação 73: Expressão do calor emitido pelo corpo por irradiação.

$$q_{rad} = \varepsilon \times A \times \sigma \times (T_{s2}^4 - T_{\infty 2}^4)$$

Nesta expressão já está computado o calor emitido e recebido pelo reator por radiação. Nela,  $\sigma$  representa a constante de Boltzmann ( $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} / \text{m}^2 \times \text{K}^4$ ) e  $\varepsilon$  é a emissividade, propriedade essa relacionada à diferença de eficiência em termos de emissão de calor em relação à uma corpo negro, os valores para algumas substâncias podem ser encontrados em Incropera, et al 1996. Apesar de não haver dados par Alloy600<sup>®</sup>, há valores para níquel, o que deve constituir uma boa aproximação.

Finalmente, não se havia discutido a unidade das temperaturas nas análises de condução e convecção, isto é porque se trabalhava com gradientes simples de temperatura, de modo que operar em graus Celsius ou Kelvin geravam os mesmos resultados. Para o cálculo da irradiação deve ser utilizada a temperatura absoluta (Kelvin), isso é porque se trabalha com diferenças elevadas à quarta potência.

Basta agora computar o calor de reação da decomposição completa do PVC com absorção do cloro. Esta pode ser obtida experimentalmente, no entanto,



também pode ser entendida como a soma da energia de decomposição do PVC (pirólise), mais a energia de combustão dos compostos orgânicos formados e a energia do consumo de HCl pelo carbonato de sódio. Quanto aos valores da pirólise do PVC, foram reportados 140kJ/mol para a primeira etapa e 290kJ/mol para a segunda etapa<sup>[17]</sup>, de modo que a pirólise libera 430kJ/mol de energia.

## Apêndice E - Cálculo do número de Nusselt no balanço de energia para o caso de resfriamento a ar externo

O cálculo do número de Nusselt é feito a partir de correlações empíricas. Um caso mais geral é aquele no qual se tem escoamento laminar que após se desenvolver torna-se turbulento ao longo da superfície. Neste caso, a seguinte correlação média para todo o comprimento  $L$  do reator pode ser obtida:

$$\overline{Nu} = \left( 0,037 \times Re_L^{4/5} - 871 \right) \times Pr^{1/3}$$

Com as seguintes restrições:

$$\left[ \begin{array}{l} 0,6 < Pr < 60 \\ 5 \times 10^5 < Re_L < 10^8 \\ Re_{x,c} = 5 \times 10^5 \end{array} \right]$$

Onde se define o Número de Reynolds mencionado acima como:

Equação 74: Número de Reynolds para a situação de escoamento apresentada.

$$Re_L = \frac{VL}{\nu}$$

Sendo  $V$  a velocidade média na qual o fluido entra em contato com a superfície das paredes do reator e  $L$  o comprimento do reator.  $Re_{x,c}$  por sua vez é o valor de transição assumido entre fluxo laminar e turbulento.

Uma vez obtido o valor de  $Nu$  para a condição de convecção natural + forçada e o valor de  $h$  correspondente, basta utilizar as mesmas fórmulas do balanço utilizando este novo valor. Com isso, o BE está completo.

Finalmente, caso a refrigeração obtida não seja satisfatória, pode-se aumentar a velocidade de escoamento do ar passante, isso aumenta o valor de  $Re$  e por conseqüência os valores de  $Nu$  e  $h$ , aumentando, portanto a quantidade

de calor trocado. O consumo de energia (soprador de ar) neste caso também aumenta. Outra alternativa é a utilização de haletas dispostas paralelamente ao escoamento de ar. Estas são de mais cara instalação, pois devem ser feitas da mesma liga que o reator.

## Apêndice F - Técnicas de medição

Uma partícula pode ser medida de diversas formas, uma delas é a passagem do material por peneiras com uma determinada abertura de malha. Dessa forma, classificam-se as partículas entre maiores ou menores do que esta escala, uma vez que elas passam ou não passam pela peneira.

Outra técnica freqüente é a análise de imagens. Nela, é possível ver a forma das partículas através de um microscópio e definir um diâmetro equivalente. Como esta análise é bidimensional, só é obtida precisão quando se analisa um grande número de partículas, pois erros positivos são compensados por erros negativos. Duas fórmulas de cálculo de diâmetro equivalente são os diâmetros de Feret, onde  $x_{eq}$  é o diâmetro equivalente.

Diâmetro do círculo com a mesma área projetada daquela que é vista no microscópio ( $A_p$ ):

Equação 75: Fórmula do diâmetro de Feret para mesma área projetada.<sup>[25]</sup>

$$x_{eq} = \left( \frac{4}{\pi} \times A_p \right)^{1/2}$$

Diâmetro da esfera com volume equivalente àquele projetado por uma esfera no microscópio ( $V_p$ ):

Equação 76: Fórmula do diâmetro de Feret para mesmo volume projetado.<sup>[25]</sup>

$$x_{eq} = \left( \frac{6}{\pi} \times V_p \right)^{1/3}$$

Pode ser feita uma análise fluidodinâmica, baseada nas propriedades de um fluido (como densidade e viscosidade) e nas propriedades do material. Esta consiste em medir a velocidade terminal de queda do material particulado imerso em um fluido newtoniano conhecido. Ela gera um diâmetro equivalente denominado diâmetro de Stokes ( $x_{St}$ ):

Equação 77: Fórmula do diâmetro de Stokes.<sup>[25]</sup>

$$x_{St} = \left[ \frac{18 \times \mu \times U_t}{(\rho_p - \rho) \times g} \right]^{1/2}$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade do fluido,  $\rho_p$  é a densidade da partícula,  $\rho$  é a densidade do fluido e  $U_t$  é a velocidade terminal da partícula inserida no fluido.

Existem diversas outras técnicas. Como curiosidade, cita-se as de espalhamento de luz (difração de laser), reflexão de luz, como reflexão de laser (FBRM),<sup>[25]</sup> além de amostras de aerosol, equipamentos de sedimentação, centrífugas e adsorção gasosa.<sup>[30]</sup>

## **Apêndice G - Balanço de energia para a configuração de tubo único**

Inicialmente, deve ser descrito o problema: há um tubo cilíndrico metálico imerso em um banho de sais fundidos contendo uma mistura de ar e material particulado de PVC. A temperatura do banho de sais é uniforme, já que se assume que este tem mistura perfeita, graças à turbulência devida ao borbulhar do gás. A temperatura de entrada do gás depende da temperatura do mesmo na rede de gás comprimido utilizada no IPEN. Essas características estão sintetizadas na figura abaixo.

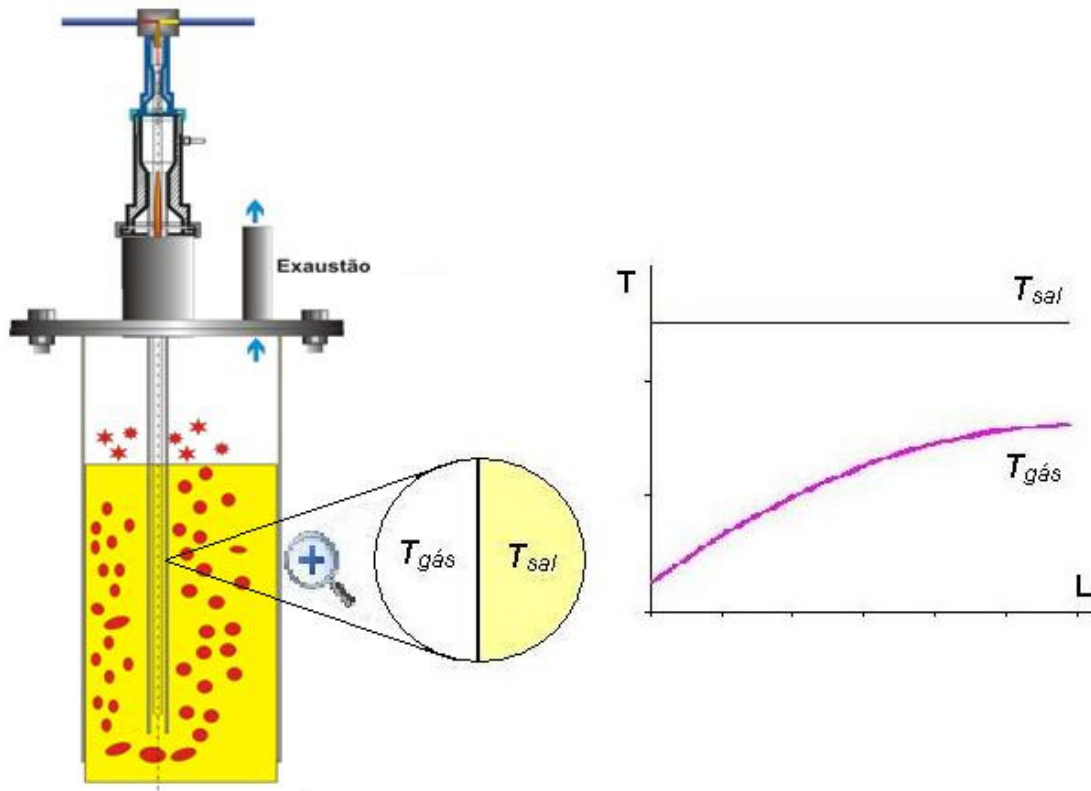


Figura 29: Esquema do perfil de temperatura na lanca.

Como condição de contorno, observa-se temperatura da superfície da lanca constante. Para grandes variações de temperatura (que acarretam em grandes variações de propriedades físico-químicas) e regime turbulento temos a seguinte correlação empírica recomendada por Sieder e Tate apud Incropera.

Equação 78: Número de Reynolds para escoamento interno em tubulações pra regime turbulento e altos gradientes de temperatura.

$$Nu_D = 0,027 \times Re_D^{4/5} Pr^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14}$$

Todas as propriedades devem ser avaliadas à temperatura média do gás, com exceção de  $\mu_s$ , que deve ser avaliado na temperatura da parede. Já  $Re_D$  é o número de Reynolds para escoamento em tubulações (baseado no diâmetro do tubo) e  $Nu_D$  definido como:

Equação 79: Definição do número de Nusselt para escoamento em tubos.

$$Nu_D = \frac{h \times D}{k}$$

A validade da equação empírica apresentada acima está condicionada pelos seguintes parâmetros:

$$\left[ \begin{array}{l} 0,7 \leq Pr \leq 16700 \\ Re_D \geq 10000 \\ L/D \geq 10 \end{array} \right]$$

Finalmente, com a correlação acima se pode estimar um valor de  $h$  para diversos pontos do tubo. Sabendo que a quantidade de calor trocado entre as superfícies pode ser calculada como:

**Equação 80: Calor trocado na lança.**

$$\dot{q} = \dot{m} \times c_p \times (T_{in} - T_{out})$$

Onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica de gás,  $c_p$  é o calor específico do gás,  $T_{in}$  é a temperatura do gás na rede de ar comprimido e  $T_{out}$  é a temperatura que queremos obter. Pode-se calcular a temperatura na saída da lança pela lei de resfriamento de Newton.

É importante também, lembrar que a temperatura na parede interna da lança não é a temperatura do sal, mas sim uma temperatura condicionada à troca de calor por condução. Esta é similar ao nosso cálculo para a perda de calor para a superfície externa:

**Equação 81: calor trocado em uma porção da lança de comprimento  $z$ .**

$$q_{cond} = 2\pi L \times \frac{k_{inconel}}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \times (T_{S1} - T_{S2})$$

Onde  $r_2$  e  $r_1$  são os raios externo e interno da lança e  $L$  é um comprimento na direção axial.

## Apêndice H - Recuperação de carbonato de sódio para posterior reutilização

Foi realizado, no período de setembro a dezembro de 2009, no IPEN, um trabalho relacionado à recuperação do carbonato de sódio ao final de uma batelada de operação do banho de sais fundidos. O objetivo era reutilizar o mesmo, ou diminuir o volume de resíduos formados. O nome do trabalho é “Estudo da separação da solução salina proveniente do processo de decomposição térmica de organoclorados em sais fundidos”. A técnica utilizada neste caso foi a cristalização.

A cristalização é um método que produz partículas de materiais na indústria química e oferece uma alternativa para o processo de separação de sais dissolvidos em solução aquosa, é relativamente barata e eficiente quando comparada com outros métodos como destilação<sup>[26][31]</sup>.

Na literatura encontramos diversas referências de técnicas de cristalização para os mais diversos fins, como obtenção de sais ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )<sup>[32]</sup> ou produção de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizado para limpeza<sup>[33]</sup>. O método consiste na formação de um meio metaestável<sup>[34]</sup> onde haja supersaturação, seguida da nucleação dos cristais, crescimento dos mesmos, agregação e qualquer outro processo secundário.

Pureza do produto formado: Caso um cristal se forme na região onde um único produto precipita, a pureza pode aproximar-se de valores de 99,5% a 99,8%. A diferença entre esses valores e 100% é a formação de oclusões (líquido retido no reticulado cristalino durante a formação dos cristais).<sup>[26]</sup>

Formação de Cristais: Como já mencionamos anteriormente, a cristalização depende de uma situação metaestável, e isso se deve às barreiras termodinâmicas para a formação de um cristal, vamos comentar com mais calma, portanto como a mesma ocorre:

- Nucleação: É definida como o início da formação de um cristal, que é termodinamicamente favorável. Porém, a formação de uma superfície é o oposto. Há dois tipos de nucleações primárias, a homogênea, que acontece a partir de uma solução limpa, e a heterogênea, onde partículas funcionam como substrato para a nucleação. A nucleação secundária ocorre quando moléculas do sal se depositam no substrato formado pela nucleação primária.

- **Crescimento do Cristal:** Este é definido como o transporte de moléculas da solução para a superfície do cristal. Há três tipos básicos de crescimento do mesmo, dependendo do coeficiente de transporte de massa e da força motriz. São eles: Crescimento espiral, crescimento por nucleação bidimensional e crescimento áspero. Assim como a nucleação, o crescimento do cristal depende também da supersaturação como força motriz.

**Solubilidade e Força Motriz:** Em um sistema no qual coexistem duas fases, uma delas sólida, a outra líquida, há, no equilíbrio, uma igualdade entre os potenciais químicos de ambas as fases:

**Equação 82: Relação entre os potenciais químicos no equilíbrio**

$$\mu_1' = \mu_1''$$

Onde o índice “ $\mu_1$ ” representa o potencial químico da espécie 1, (') representa fase líquida e (") representa a fase sólida. Desse modo:

**Equação 83: Cálculo do potencial químico**

$$\mu_1 = \mu_1^0 + R \times T \times \ln(\gamma_1 \times x_1)$$

Onde  $\mu_1^0, \gamma_1, x_1$  são respectivamente o potencial químico de um estado de referência, o coeficiente de atividade e a concentração em solução da espécie 1. Se tivermos uma concentração maior do que a de saturação, geramos a supersaturação, que pode ser equacionada:

**Equação 84: Cálculo da supersaturação**

$$S = \frac{\text{Partes de soluto}/100 \text{ partes de solvente}}{\text{Partes de soluto em equilíbrio}/100 \text{ partes de solvente}} \geq 1$$

O efeito disso no potencial é um aumento do mesmo como podemos ver na Equação 82: Relação entre os potenciais químicos no equilíbrio, o que abala a igualdade da Equação 83: Cálculo do potencial químico, forçando um aumento do potencial da fase sólida e de uma diminuição de potencial na fase líquida, gerando, portanto uma força motriz.

Para a etapa de Supersaturação, temos quatro modos possíveis: A *precipitação*, utilizada para solventes pouco solúveis ou então em reações químicas onde o produto da reação é pouco solúvel; A *evaporação*, ao diminuirmos a quantidade de solvente por evaporação, aumentamos progressivamente a concentração da solução, alterando o potencial químico; A *adição de um anti-solvente* no qual o nosso soluto em questão é menos solúvel; E,

finalmente o *resfriamento*, pois o potencial químico e, portanto a solubilidade são funções da temperatura.<sup>[31]</sup>

O resfriamento foi escolhido para ser o nosso estudo de caso, pois utiliza apenas métodos que envolvem propriedades físicas dos sais, ou seja, ele não envolve reações químicas e o solvente utilizado pode ser a água. Desse modo há pouca geração de mais resíduos que necessitariam ser tratados em etapas futuras. Também é evitado o custo com a aquisição de reagentes adicionais. Na figura abaixo, podemos observar um diagrama de solubilidade relativa entre o NaCl e o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

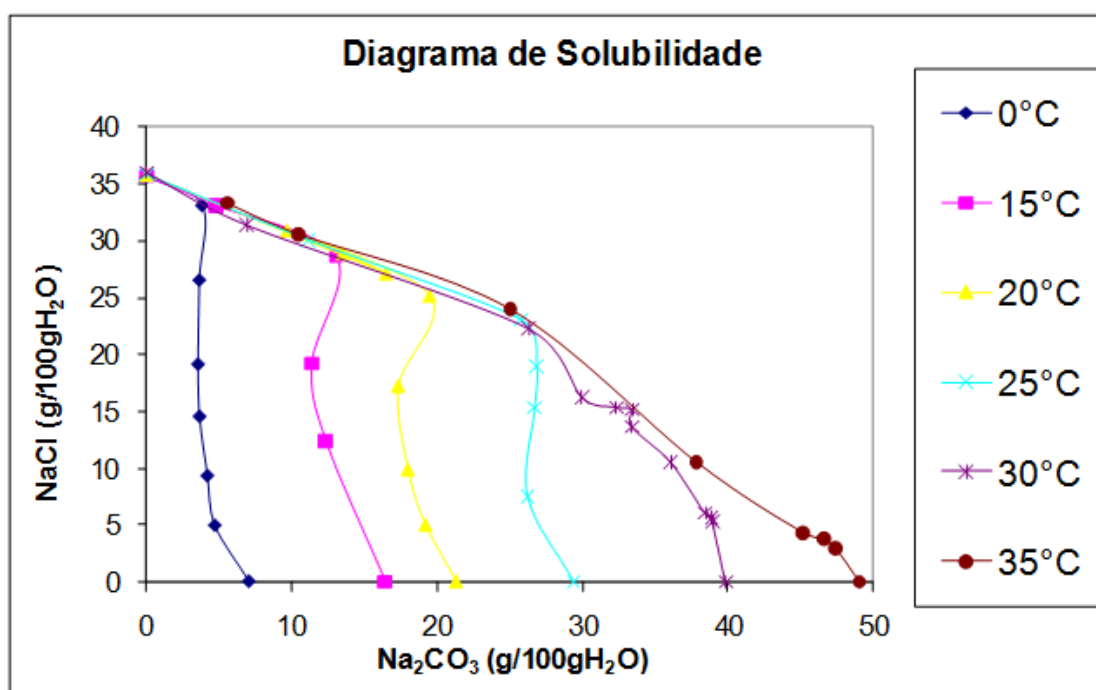


Figura 30: Solubilidade dos compostos: NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água de 0°C a 35°C.

No eixo das abscissas, podemos verificar a alta variação de solubilidade do carbonato de sódio e nas ordenadas, a baixa variação de solubilidade do cloreto de sódio. Verificamos também pontos onde os dois sais se precipitam, chamamos este de linha de duplo sal.

Concluimos, portanto que a separação é possível. Basta que durante o resfriamento as concentrações sejam tais que nos mantenhamos abaixo da linha de duplo sal, dessa forma só haverá precipitação do carbonato de sódio.