

# DEGRADAÇÃO DE AREIA DE MACHARIA POR PIRÓLISE <sup>1</sup>

Carlos Alberto Klimeck Gouvêa <sup>2</sup>

Fernando Wypych <sup>3</sup>

Waldir Albrech <sup>4</sup>

Christine Albrecht Althof <sup>4</sup>

## Resumo

O objetivo do presente trabalho é a regeneração de areia de macharia de origem dos processos Cold-Box e Shell, através de processo de pirólise. A caracterização da areia foi realizada por análise termogravimétrica, calorimetria de varredura diferencial, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de energia dispersiva, Raman, distribuição granulométrica, teor de umidade, teor de matéria orgânica e caracterização de resíduos sólidos segundo NBR 10.004, antes e após a regeneração. A degradação foi conduzida em escala piloto sob pressão negativa. Após a regeneração, 100% da resina foi degradada, restando 62% de carbono amorfo na superfície do grão de areia de origem *Shell* e 33% sobre o grão de origem *Cold-Box*. Foram condensados resíduos líquidos oleosos do processo, os quais apresentaram duas características distintas, uma fração translúcida e outra oleosa escura. A fração translúcida é rica em água e a fração oleosa permite ser novamente polimerizada com MDI. Segundo a NBR 10.004 a classificação da areia regenerada passou a ser Classe II B – Inerte. O consumo médio de energia para regeneração da areia *Cold-Box* foi de 0,14 kW/kg e para a *Shell* foi de 0,18 kW/kg. Finalmente, foram realizados testes práticos para reutilização da areia regenerada como areia de moldagem, onde testes de compressibilidade, módulo de finura e flexão apresentaram resultados positivos, mostrando que o seu reuso é perfeitamente viável. Vários lotes de peças de ferro fundido foram moldados com areias regeneradas, e os produtos obtidos foram de qualidade idêntica àqueles moldados com areia de processo.

**Palavras-chave:** Pirólise; Macharia; Reciclagem; Reuso.

## CORE SAND DEGRADATION BY PYROLYSIS

### Abstract

The aim of this work is the regeneration of core sand from Cold-Box and Shell process through pyrolysis process. Characterization was done by TG, DSC, MEV, EDX, Raman, granulometric distribution, humidity, organic content, and solids residues classification by NBR 10.004, before and after regeneration. The pyrolysis process was conducted in negative pressure. After regeneration the resin was complete degraded and remains 62% of amorphous carbon over the sand grains in the Shell sand and 33% in the Cold-Box sand. Two kinds of liquids were condensed, an oleos and an aqueous. The oleos one can be repolymerized with MDI. According to NBR 10.004 classification the regenerated sand changes form class 1 – dangerous, to class 2-b inert, after regeneration. The energy consumption for Col-Box sand regeneration in constant regime is 0.14 kW/kg and for Shell sand it is 0.18 kW/kg. At least, all the laboratorial tests with regenerated sand indicate it is able to be used as green sand and practical tests took place producing metal artifacts with quality as good as those produced with virgin sand.

**Key-words:** Pyrolysis; Core sand; Recycling; Reuse.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *Doutor - Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC, Santa Catarina – Brasil.*

<sup>3</sup> *Doutor - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Paraná – Brasil.*

<sup>4</sup> *Engenheiro - ALBRECHT Equipamentos Industriais Ltda.*

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria da fundição utiliza areia como molde para os metais e estas podem ser separadas em dois grupos; areia a verde, também conhecida como areia de processo, e areia de macharia, areia quimicamente ligada por resinas. A areia de processo consiste em areia com 3% de carvão e 8 – 9% de bentonita (argila higroscópica) e após o uso da areia, estes valores mostram-se alterados. Esta areia pode voltar para o processo por algumas vezes, desde que mantenha suas características de distribuição granulométrica, a qual sofre um prejudicial aumento do teor de finos pela quebra dos grãos de areia durante o processamento. A areia de macharia, mesmo sofrendo um destorroamento, não pode ser reutilizada no processo, pois os grãos estão cobertos com resina e conseqüentemente com sua distribuição granulométrica alterada. Este fato obriga as empresas a se desfazerem desta areia, enviando-as para aterros industriais, o que onera o custo do produto acabado.

A obrigatoriedade legal da disposição da areia de macharia em aterros industriais é dada pela NBR 10.004, norma técnica brasileira que classifica resíduos sólidos. Pela norma este material é classificado como Classe 1, perigoso, em função da presença de resíduos fenólicos nesta areia, o que pode contaminar o solo e águas superficiais adjacentes, uma vez que os compostos fenólicos são carcinogênicos.

Considerando o alto custo da disposição adequada da areia de macharia e o inevitável aumento deste custo para os próximos anos, combinado com a eterna responsabilidade das empresas geradoras do resíduo, faz-se necessário o estudo de alternativas. Buscam-se alternativas que sejam capazes de eliminar o potencial poluidor da areia de macharia, em seguida que permita o seu reuso, que não sejam poluentes e com baixo custo associado.

Uma alternativa que tem sido utilizada é a queima da areia de macharia em incineradores com temperaturas de 950° C. Em temperaturas superiores a 900° C ocorre, em princípio, uma oxidação total da matéria orgânica presente, até CO<sub>2</sub>. Este processo de degradação permite a reutilização da areia no processo de macharia, porém, também apresenta algumas desvantagens como o elevado custo do equipamento, inviável para um grande número de empresas, elevado custo da energia para queima em temperatura elevada e por último, a geração de subprodutos indesejáveis da queima que contribuem para a poluição atmosférica, como, HCN, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc.

O processo de pirólise realiza a degradação térmica da matéria orgânica em ausência de oxigênio, o que elimina a formação de CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> como subprodutos, conhecidos como gases responsáveis pelo efeito estufa. Pelo fato do equipamento trabalhar em pressão negativa, não é necessária grande quantidade de energia para a degradação o que o torna, além de aspecto ambiental, economicamente interessante.

Os processos para obtenção de macho por resina fenólica são os conhecidos; caixa fria (*Cold-Box*) e o processo *Shell*. O processo *Cold-Box* é feito com resina fenólica/furânica ou fenol/formaldeído, reagidos com dimetilfenildiisocianato (MDI), geralmente com um teor de aproximadamente 1,5% de resina.

O processo *Shell* possui normalmente um teor de resina sobre o grão de aproximadamente 4%. Neste emprega-se resina fenol/formaldeído catalisada com hexamina em temperatura de 230 – 260° C. Isto confere aos machos uma maior resistência mecânica, porém um custo mais elevado.<sup>(1)</sup>

Estudos realizados para o entendimento dos mecanismos de degradação dos poliuretanos apresentam avanços, onde os trabalhos de Bilbao, Fonte e Esperanza, contribuíram para um maior conhecimento sobre a cinética das reações.<sup>(2-4)</sup> Da mesma forma, alguns trabalhos apresentam o estudo da degradação térmica das resinas PU, incluindo o efeito da presença de retardadores de chama.<sup>(5-7)</sup> Muitos estudos sobre a degradação de poliuretano têm sido feitos, porém, estudos no sentido de melhor compreender os mecanismos de pirólise em areia de fundição quimicamente ligada ainda são carentes.<sup>(6,8,9)</sup>

A pirólise ocorre em mais de um estágio em função da temperatura de degradação, onde no primeiro estágio ocorre uma degradação branda, com a quebra das ligações mais fracas, e nos próximos estágios a degradação é mais agressiva levando a carbonização.<sup>(10)</sup>

No processo de degradação por pirólise as ligações carbono-oxigênio são mais suscetíveis ao craqueamento por altas temperaturas do que as ligações carbono-carbono, o que indica a presença de resíduos carbônicos ao final do processo de pirólise.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Na determinação de Perda ao Rubro (teor de matéria orgânica) foi seguida a norma da Comissão de Estudos de Matérias-Primas CEMP -120, que é 1g de areia a 950 °C por 3 horas. A determinação do teor de umidade seguiu a norma técnica brasileira NBR 6945, 50g a 110 °C por um período de 3 horas.

Colorímetro Hach, modelo 2010, com reagentes Merck (análises de lixiviação e solubilização antes e depois da pirólise).

Analizador Termogravimétrico, modelo STA 409 Netzsch sob atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 10°C/min (antes da pirólise).

Analizador de gases, TESTO 350M/XL – TESTO 454, com células de CO, O<sub>2</sub>, C<sub>y</sub>H<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> (durante o processo de pirólise).

A análise do material restante sobre os grãos de areia regenerados foram feitas através da técnica de RAMAN em um equipamento Renishaw, com microscópio ótico acoplado, operando em laser de He/Ne (632,8nm, potência de 20 mW), resolução de 4cm<sup>-1</sup> e acumulação de 5 espectros (após o processo de pirólise).

A análise de caracterização das areias como resíduo sólido seguiu a norma brasileira específica, NBR 10.004. Foi utilizada metodologia de análise do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> edition* APHA-AWWA-WEF (antes e depois da pirólise).

### 2.2 Métodos

Para a realização do trabalho foi utilizado um equipamento, construído em escala piloto, com capacidade de processar até 200 kg de areia por hora. O equipamento possui quatro câmaras térmicas de temperatura variável, capazes de trabalhar com temperaturas entre 100 e 900 °C. O sistema opera em pressões negativas, podendo utilizar argônio ou nitrogênio como atmosfera inerte. Os gases gerados no craqueamento são conduzidos até quatro condensadores em paralelo. O tempo de residência é variável e a precisão da temperatura nas câmaras é de ± 5° C (Figura 1).

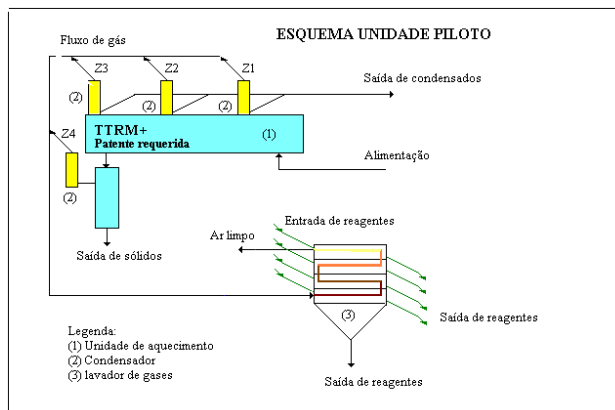


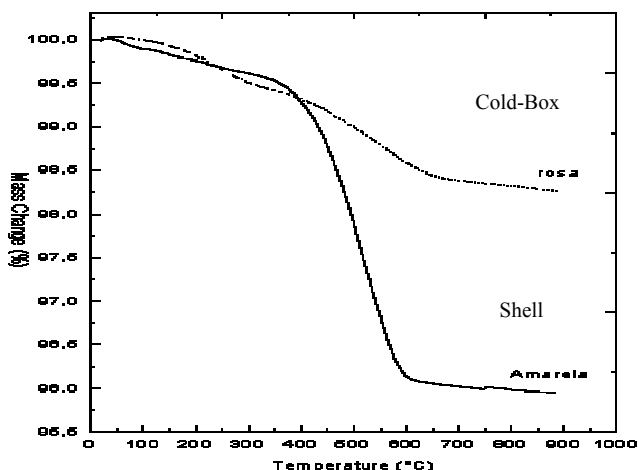
Figura 1. Esquema do equipamento de regeneração por pirólise.

A melhor condição de degradação das areias foi em temperatura de 250° C na câmara e 700° C na saída para a areia Cold-Box e 450° C na câmara com 700° C na saída para a areia Shell, ambas com vazão no reator de 80 kg/h.

### 3 RESULTADOS

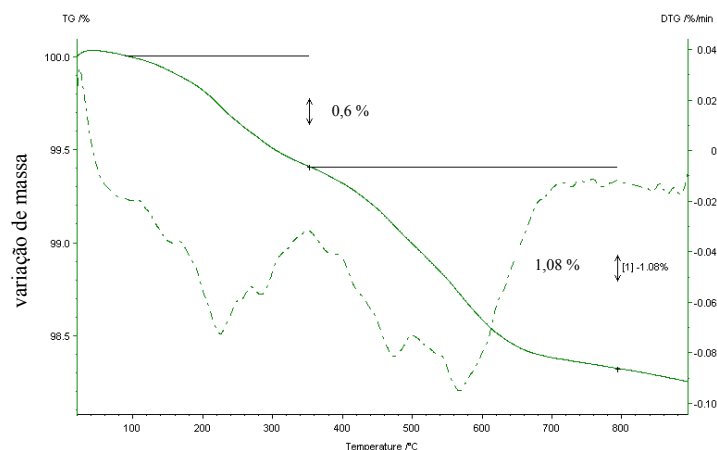
#### 3.1 Caracterização da resina sobre o grão de areia antes da pirólise

O gráfico de TG e DSC com areia de processo *Cold-Box* (antes da pirólise) mostra patamares de temperatura de degradação em 100, 200 e 400° C. Para a areia do processo *Shell* há apenas um patamar iniciado em 400° C (Figuras 2 e 3). Estes resultados são fundamentais para estabelecer o patamar de temperatura de processo para a degradação da resina sem que haja desperdício de energia. Nota-se que a temperatura de processo de 450° C é a ideal para a degradação térmica.



Fonte: O autor

Figura 2. Gráfico de TG da resina PU depositada sobre areia processo *Shell* e *Cold Box*.



Fonte: O autor

**Figura 3.** Gráfico de TG da resina PU depositada sobre areia de processo Cold-Box..

Antes e após o processo de pirólise a areia foi analisada e caracterizada segundo a norma específica, NBR 10.004/04, onde, antes da regeneração a classificação da areia de macharia era Classe 1-perigoso e após a pirólise, a classificação passou a ser Classe II-B, inerte. Como o único parâmetro que excedeu ao limite da norma foi o fenol, apenas esta substância foi monitorada no material após degradação, constatando a sua eliminação (Tabela 1).

**Tabela 1.** Teor de fenol na areia Shell, antes e após pirólise

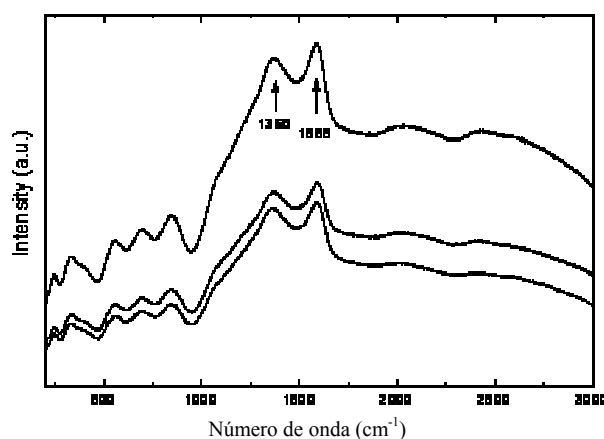
Areia	Concentração (mg/L)	Limite da norma (mg/L)
<b>antes</b> da pirólise	17,5	0,01
<b>após</b> a pirólise	nd	0,01

nd – não detectável

Fonte: O autor

### 3.2 Caracterização da reia após a pirólise

A melhor condição de processo de degradação por pirólise levou a areia Cold-Box a um teor de carbono residual de 0,5 % e a areia Shell a 2,5% de carbono residual. A análise de Raman comprovou que todo o carbono restante sobre os grãos após a pirólise está na forma amorfa (figura 4).



Fonte: O autor

**Figura 4.** Espectro de Raman dos grãos de areia após o processo de pirólise.

### 3.3 Estudo da viabilidade de reuso da areia regenerada como areia de processo.

Com o objetivo de dar um reuso para a areia regenerada foram realizados ensaios onde esta foi incorporada ao processo de moldagem, ou seja, misturada na areia a verde. A areia de moldagem trabalha em circuito fechado (areia de sistema), entretanto, há uma quebra de seus grãos durante o processo de mistura, e com isto um aumento do teor de finos. Este aumento do teor de finos é prejudicial para o processo, uma vez que os finos dificultam a saída dos gases gerados durante o vazamento do metal. Para eliminar estes finos, normalmente é feita uma exaustão da areia, onde os finos são sugados e o processo recebe uma incorporação em média de 30% de areia virgem.

A qualidade da areia de moldagem é acompanhada por testes específicos; determinação do teor de voláteis (carbono), perda ao rubro (resíduos orgânicos e voláteis), ensaio de compactabilidade, tração, módulo de finura (distribuição granulométrica) e outros, a fim de verificar quais os teores de água, carvão e argila (bentonita). Após a regeneração das areias de macharia por pirólise, estas foram incorporadas à areia de moldagem, separadamente, em proporção de 30% em relação a areia de sistema e os resultados dos testes comparados com areia de moldagem acrescida de areia virgem (Tabela 2).

**Tabela 2.** Ensaios de mistura de areia virgem e regenerada para processos de moldagem.

Mistura com areia	Código do teste	Compactabilidade (%)	Permeabilidade (AFS)	Resistência compressão a verde (N/cm <sup>2</sup> )	Resistência tração a úmido (N/cm <sup>2</sup> )	Módulo de finura (AFS)	Teor de finos (%)	Voláteis (%)	Perda ao rubro (%)
Virgem	-	38	51	22	0,32	93,66	10,18	1,41	3,74
Cold-Box regenerada	1C	38	114	20	0,43	53,26	1,66	1,43	4,05
	2C	42	111	19	0,33	56,18	1,82	1,98	3,70
	3C	38	112	22	0,32	52,29	1,16	1,56	3,40
Shell regenerada	1S	40	60	22	0,32	76,03	5,46	1,88	5,26
	2S	39	76	22	0,29	69,13	3,62	1,73	4,00

Fonte: O autor

## 4 DISCUSSÕES

### 4.1 Areia Antes da Pirólise

Para a areia *Cold-Box*, a pequena perda de massa em 100 °C é atribuída à umidade e as perdas de massa em 200° C e 400° C resultam das degradações da resina poliuretânica. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Duquesne<sup>(7)</sup>. Os trabalhos de Duquesne confirmam, também, que continua havendo perda de massa em temperaturas superiores a 700° C, porém, em 700° C toda resina já está decomposta em carbono amorfo. Foi observada a formação de uma fumaça amarela nos condensadores das frações gasosas, devido à presença de compostos de nitrogênio oriundos da degradação do poliuretano, confirmando as afirmações do trabalho de Herrera.<sup>(11)</sup>

Com a areia *Shell* observa-se apenas um patamar de degradação em 400° C resultantes da degradação da resina fenólica, além da perda de umidade em 100° C.

As análises demonstraram que o teor de resina na areia do processo *Shell* é mais do que o dobro deste teor na areia do processo *Cold-Box*, sendo *Cold-box* 1,48%, *Shell* 4,02% e carbono total na Areia Virgem igual a 0,08%. O teor de umidade da areia virgem de 0,08 %, *Cold-box* e *Shell* 0,20% para ambas.

#### 4.2 Areia Após a Pirólise

Observa-se na Figura 4 que o modo vibracional no plano apresenta duas bandas características de carbono amorfo. Uma banda está em  $1.380\text{cm}^{-1}$ , correspondente a um pico D ( $T_{2g}$  zona de centro ativo). O outro está em  $1588\text{cm}^{-1}$ , conhecido como banda G, devido ao modo  $E_{2g}$ .<sup>(5,12-14)</sup> Ambos os picos comprovam que o material residual sobre os grãos após a pirólise corresponde a carbono amorfo.

A análise química para a determinação do teor de fenol na areia após o processo de regeneração por pirólise não detectou presença de fenol no extrato solubilizado da amostra, o que comprova a sua total eliminação e conseqüente transformação de um resíduo classe I em Classe II –B. É importante ressaltar que a areia regenerada foi triturada antes da análise química de determinação do teor de fenol, não restando qualquer dúvida sobre a possível existência de fenol.

#### 4.3 Reuso da Areia Regenerada como Areia de Processo

Destes resultados podem ser tiradas as seguintes conclusões;

- a) Compactabilidade (CPT) – Exprime a fluidez da areia para acomodação no momento de fazer o molde. Indica se a areia está com muita ou pouca umidade, uma vez que a bentonita incha ao receber água. O ideal é uma compactabilidade entre 38 e 50 %. Quando a compactabilidade está muito alta, significa que tem muita água no sistema. Todas as misturas feitas com areia regenerada apresentaram resultado dentro da faixa ideal de trabalho.
- b) Permeabilidade – Informa a facilidade de saída de gases do molde, ou seja, se há vazios entre os grãos. A permeabilidade ideal está relacionada com o tipo da peça a ser fundida. Em outras palavras, peças grandes necessitam de uma boa saída de gases, enquanto peças menores nem tanto. O resultado do ensaio de permeabilidade feito com a mistura de areia *Cold-Box* regenerada foi elevado, o que é positivo, informando que os grãos de areia são grandes. Para a areia *Shell* regenerada, a permeabilidade também foi ótima, melhorando a areia de moldagem.
- c) Resistência a Compressão a Verde (RCV) – Mede a pressão com que o molde se desmancha, indicando se o aglomerante está ativo (bentonita). Neste caso, a areia regenerada incorporada a mistura é indiferente para o resultado final, onde apenas o teor de bentonita altera os valores.
- d) Resistência a Tração a Úmido (RTU) – Mede a possibilidade de aparecimento de defeitos na parte superior interna do molde. A transferência de calor do metal para o molde evapora a água na parte superior interna deste molde e subseqüente condensação alguns milímetros acima no interior do molde, tornando-o frágil e inserindo defeitos no acabamento da peça. Ocorre quando o teor de finos está muito elevado ou quando a bentonita não é ativa. O resultado não sofreu alteração para as misturas de areia.

- e) Módulo de Finura (MF) – Mede o tamanho dos grãos de areia, o que é um padrão para cada uso dado a areia. Quando o uso é como areia de moldagem o ideal está compreendido entre 50/65. Os resultados mostram uma diminuição do módulo de finura para as misturas com areias regeneradas proporcional ao tamanho dos grãos que são usados para fabricar areia de macharia, o que evidencia a recuperação das propriedades da areia de moldagem.
- f) Teor de Finos (F) – Informa a quantidade de finos presentes na areia e estes ficarão envoltos pela bentonita, impedindo o seu inchamento, conseqüentemente prejudicando a saída dos gases. Houve uma positiva redução do teor de finos nas misturas com areia regenerada, sendo que esta redução foi mais pronunciada na mistura com areia *Cold-Box*.
- g) Voláteis (V) – O teor de voláteis expressa a quantidade de carbono presente na areia de moldagem. O carbono impede a formação de  $Fe_2O_3$ , impureza que torna a superfície da peça irregular. O carbono também tem um efeito compensador na expansão da sílica a 573 °C, amolecendo e impedindo que o molde varie de tamanho. O aumento no teor de voláteis nas misturas com areia regenerada demonstra que há mais carbono na mistura, entretanto é necessário investigar se este carbono é ou não carbono “lustroso”, o qual não amolece em 573°C.
- h) Perda ao Rubro (PR) – Indica o total de matéria orgânica e água presente na mistura. Os resultados não foram conclusivos, pois apesar de haver um aumento no teor de voláteis o percentual de perda ao rubro diminuiu em alguns casos.

#### 4.4 Ensaios Práticos Usando Areia Regenerada na Fabricação de Peças de Ferro Fundido

Foram fundidas peças de ferro cinzento, de 5 kg cada, moldadas em areia de processo acrescidas de 30% de areia *Cold-Box* regenerada e areia regenerada *Shell*. Foram fundidas 20 peças de cada tipo de mistura de areia e comparadas com peças de ferro fundidas em moldes com areia de processo acrescidas com 30% de areia virgem. Não foram encontrados defeitos nas peças que possam ser atribuídos aos moldes, somente em alguns casos foram encontrados defeitos nas peças que são atribuídos a óxidos durante o vazamento do metal. O sistema foi alimentado com areia regenerada em quantidade equivalente ao volume total de areia (10 toneladas) durante um período de aproximadamente 30 dias.

Como a areia do processo Shell possui módulo de finura 70-75, o reuso desta após a regeneração não melhora muito o teor de finos da areia de processo.

#### 5 CONCLUSÕES

Houve a degradação completa pelo processo de pirólise das resinas que recobrem os grãos de areia de macharia. A areia que anteriormente era classificada, de acordo com a NBR 10.004, como resíduo **Classe I – perigoso**, devido à presença de fenol na fração solubilizada, passou a ser classificada como resíduo **Classe III – inerte**. A diferença de custo para disposição em aterro industrial de um resíduo **Classe I** para um **Classe II - B** é de mais do dobro do valor.



Praticamente toda a resina degradada é condensada permitindo o aproveitamento destas frações, as quais serão estudadas em projeto futuro quanto a sua composição, valor energético e possibilidades de uso. O que não é condensado permanece nos grãos sob a forma de carbono amorfo.

Após o processo de pirólise permanece nos grãos de areia um residual de carbono amorfo de aproximadamente 62% para as areias regeneradas *Shell* e 33% de carbono amorfo para as areias regeneradas *Cold-Box*. Este carbono é importante insumo para a confecção de areia de moldagem. Considerando que a areia do processo de moldagem utilizada nas indústrias da fundição necessita da adição de areia nova para compensar a quebra dos grãos durante o processamento e conseqüente aumento do teor de finos, a adição de uma areia contendo carbono, vem atender uma necessidade do próprio processo. A areia recuperada apresenta um teor muito baixo de finos, sendo ideal para a substituição da areia virgem.

A areia regenerada do processo Shell será estudada para utilização na indústria de fundição de alumínio, a qual necessita de areia fina para um melhor acabamento das peças.

Os testes com peças fundidas com areia regenerada em substituição da areia virgem acrescentada na areia de moldagem apresentaram fundidos de ótima qualidade, não sendo possível diferenciar uma peça fundida com areia regenerada de outra fundida com areia virgem. Observa-se que as peças fundidas obtidas em areia de moldagem contendo areia regenerada retêm uma quantidade de areia maior sobre estas após a desmoldagem, demandando mais tempo de limpeza.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à empresa Tupy Fundições SA pelo fornecimento de amostras, aos seus laboratoristas por diversas análises químicas e demais auxílios. Ao Tecnólogo em Materiais, Sr. Roni da Silva da Tupy Fundições SA por sua colaboração e Eng. MSc. Valmor Krause pelas valiosas contribuições. A empresa Qualys Ambiental Ltda., em especial ao Sr. Marcio Trapp pelo transporte dos materiais para processamento. As empresas Wetzell SA e Schulz pela constante predisposição em colaborar, aos estudantes Graziela da Silva e Luis Guedes por seus ensaios. A Metalab Consultoria e Análise de Materiais Ltda., na pessoa do Eng. MSc. Júlio F. Baumgarten, pelos ensaios realizados.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 MASIEIRO, I., Marcheze, E. S., Mueller, M., Fundição e Matérias-Primas, junho, p. 7 – 18, 1986.
- 2 BILBAO, R., Mastral, J. F., Ceamanos, J., Aldeã, M. E., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 37, p. 69 – 82, 1996
- 3 FONT, R., Fullana, A., Caballero, J. A., Candela, J., Garcia, A., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58, p. 63 – 77, 2001.
- 4 ESPERANZA, M. M., Garcia, A. N., Font, R., Conesa, J. A., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52, P. 151 – 166, 1999.
- 5 ZHANG, Z, Maroto-Valer M M, Andrésen J M, Miller J W, Listemann M L, McDaniel P L, Morita D K, Furlan W R, Polymer; 43, p. 6471 – 6479, 2002.
- 6 MATSUCHEK, G., Thermochemica Acta 263, p. 59 – 71, 1995.
- 7 DUQUESNE, S., Le Brás, M., Bourbigot, S., Delobel, R., Camino, G., Eling, B., Lindsay C., Roels, T., Polymer Degradation and Stability 74, p. 493 – 499, 2001.

- 8 LATTIMER, R. P., Ploce, M. J., Wesdemiotis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 48, p.1 – 15. 1998.
- 9 LATTIMER, R. P., Williams, R. C., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63, p. 85 – 104, 2002.
- 10 LEFEBVRE, J., Mamleev, V., Le Bras, M., Bourbigot, S., Polymer Degradation and Stability 88 p. 85 – 91, 2005.
- 11 HERRERA, M., Matuschek, G., Kettrup, A., Polymer Degradation and Stability 78, p 323 – 331, 2002.
- 12 JEHLICKA J, Urban O, Pokorny J, Spectrochimica Acta Part A; 59,P. 2341 – 1352, 2003.
- 13 TU, J P, Zhu L P, Hou K, Guo S Y, Carbon; 4,1p. 1257 – 1263, 2003.
- 14 TANAKA Y, Zhang Q, Saito F, Ind. Eng. Res., 42, p. 5018 – 5023, 2003.