



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CONSTRUÇÃO E ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE  
UMA UNIDADE DE PIRÓLISE PARA PNEUMÁTICOS INSERVÍVEIS**

**Andréia Ramos Partata**

**Uberlândia**  
**2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CONSTRUÇÃO E ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE  
UMA UNIDADE DE PIRÓLISE PARA PNEUMÁTICOS INSERVÍVEIS**

**Andréia Ramos Partata**

**Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Federal de Uberlândia como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química, área  
de concentração e Desenvolvimento de  
Processos Químicos.**

**Uberlândia – MG**

**2007**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado força nos momentos difíceis e por ter me proporcionado momentos prazerosos durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e me ajudaram ao longo desta caminhada, me incentivando em todos os momentos da minha vida e por todo carinho e compreensão.

As minhas irmãs, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me incentivando.

Agradeço ao Márcio pela compreensão, carinho e pelo apoio durante todo o tempo da realização deste trabalho e em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador Humberto Molinar Henrique pela confiança, companheirismo, compreensão e pela dedicação em todos os momentos de minha formação.

Ao grupo Óxidos do Brasil, em especial Carlos Avelar e Paulo Assis, pelo incentivo e pela credibilidade depositada em nosso trabalho.

Aos professores Moilton, Márcia, Daniel Tostes, Alvimar e demais professores da Universidade Federal de Uberlândia que participaram de minha formação.

Ao professor João Inácio Soletti, por ter aceitado compor a minha banca de defesa.

Aos funcionários José Henrique, Silvino Joaquim, Cleide, Thiago, Zuleide, Roberta e Anísio, pela atenção e auxílio.

Agradeço a Priciane, Larissa e Marcos Roberto pelo auxílio e colaboração com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Ricardo Corrêa e Alaine pela amizade, pela força, pelo incentivo e pelo companheirismo.

Aos amigos do Mestrado e Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia: Davi, Ricardo Pires, Sandra, Adriene, José Luis, Cristiane, Fabiana, Juliana, Emília, Kássia, Aderjane e a todos os outros não citados pela amizade e incentivo.

## SUMÁRIO

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Lista de Figuras .....                                                                             | i         |
| Lista de Tabelas.....                                                                              | ii        |
| Lista de Símbolos.....                                                                             | iii       |
| Resumo.....                                                                                        | iv        |
| <i>Abstract</i> .....                                                                              | V         |
| <b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....</b>                                                                | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                                    | <b>6</b>  |
| 2.1 – O Pneu.....                                                                                  | 6         |
| 2.2 – Aspectos e Impactos Ambientais gerados pela disposição Final dos Pneus.....                  | 7         |
| 2.3 – Aplicações de Pneus Inservíveis.....                                                         | 8         |
| 2.4 – Pirólise de Pneus.....                                                                       | 9         |
| 2.5 – Métodos Experimentais para Realização da Pirólise de Pneus.....                              | 11        |
| <b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                     | <b>21</b> |
| 3.1 – Materiais.....                                                                               | 21        |
| 3.1.1 – Reagentes.....                                                                             | 21        |
| 3.1.2 – Equipamentos.....                                                                          | 22        |
| 3.1.3 – Vidrarias e Artefatos de Laboratório.....                                                  | 23        |
| 3.1.4 – Softwares.....                                                                             | 23        |
| 3.2 – Métodos.....                                                                                 | 24        |
| 3.2.1 – Caracterização das amostras.....                                                           | 24        |
| 3.2.1.1 – Granulometria da Mistura Carvão/Coque.....                                               | 24        |
| 3.2.1.2 – Umidade Total.....                                                                       | 25        |
| 3.2.1.3 – Umidade Higroscópia.....                                                                 | 25        |
| 3.2.1.4 – Teor de Cinzas.....                                                                      | 26        |
| 3.2.1.5 – Determinação do Teor de Materiais Voláteis.....                                          | 26        |
| 3.2.1.6 – Determinação do Carbono Fixo.....                                                        | 27        |
| 3.2.1.7 – Perda ao Fogo.....                                                                       | 27        |
| 3.2.1.8 – Composição Química.....                                                                  | 28        |
| 3.2.1.9 – Área Específica BET.....                                                                 | 29        |
| 3.2.1.10 – Teor de Enxofre.....                                                                    | 29        |
| 3.2.1.11 – Densidade.....                                                                          | 29        |
| 3.2.1.12 – Determinação da Viscosidade.....                                                        | 30        |
| 3.2.1.13 – Determinação do Poder calorífico.....                                                   | 31        |
| <b>CAPÍTULO IV – PROCESSO DA PIRÓLISE.....</b>                                                     | <b>33</b> |
| 4.1 – Construção e Montagem dos Equipamentos.....                                                  | 33        |
| 4.2 – Execução dos ensaios.....                                                                    | 38        |
| <b>CAPÍTULO V – RESULTADOS.....</b>                                                                | <b>42</b> |
| 5.1 – Resultado da caracterização dos combustíveis usados atualmente (carvão vegetal e coque)..... | 42        |
| 5.1.1 – Análise Granulométrica.....                                                                | 42        |
| 5.1.2 – Umidade Total, higroscópis, matéria volátil, carbono fixo, cinzas e perda ao               | 43        |

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| fogo.....                                                    |           |
| 5.1.3 – Análise Composicional.....                           | 44        |
| 5.1.1 – Poder Calorífico.....                                | 46        |
| 5.1.1 – Área Específica.....                                 | 46        |
| 5.2 – Resultados do rendimento dos produtos da pirólise..... | 47        |
| 5.2.1 – Reator R1.....                                       | 47        |
| 5.2.2 – Reator R2.....                                       | 48        |
| 5.3 – Resultados da caracterização do carvão pirolítico..... | 52        |
| 5.3.1 – Umidade Total e Umidade Higroscópia.....             | 52        |
| 5.3.2 – Matéria Volátil.....                                 | 53        |
| 5.3.3 – Carbono Fixo.....                                    | 54        |
| 5.2.4 – Teor de Cinzas.....                                  | 55        |
| 5.2.5 – Perda ao Fogo.....                                   | 56        |
| 5.2.6 – Análise Composicional.....                           | 56        |
| 5.2.7 – Poder Calorífico.....                                | 57        |
| 5.2.8 – Área Específica.....                                 | 59        |
| 5.4 – Resultados da caracterização do óleo pirolítico.....   | 59        |
| 5.4.1 – Teor de Cinzas.....                                  | 60        |
| 5.4.2 – Análise Composicional.....                           | 60        |
| 5.4.3 – Densidade e Viscosidade.....                         | 61        |
| 5.2.7 – Poder Calorífico.....                                | 63        |
| 5.5 – Análises Estatísticas.....                             | 64        |
| 5.5.1 – Rendimento.....                                      | 64        |
| 5.5.2 – Poder Calorífico.....                                | 67        |
| <b>CAPÍTULO VI – DISCUSSÃO.....</b>                          | <b>70</b> |
| <b>CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>            | <b>79</b> |
| 7.1 – Conclusões.....                                        | 79        |
| 7.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....                  | 80        |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                       | <b>81</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 – Competição entre coque e o carvão (Ministério de Ciência e Tecnologia, 2002)...                                     | 4  |
| Figura 2.1 – Estrutura de um pneumático(Brazil Tires, Brazil Trucks e Brazil Rental, 2007)...                                    | 6  |
| Figura 2.2 – Diagrama da planta de pirólise de pneus.....                                                                        | 10 |
| Figura 2.3 – Figura do processo de pirólise (Cunliffe & Williams,1998).....                                                      | 12 |
| Figura 2.4 – Figura do processo de pirólise (Roy et al., 1999).....                                                              | 13 |
| Figura 2.5 – Unidade do processo de pirólise (Diez et al., 2004).....                                                            | 17 |
| Figura 2.6 – Unidade do processo de pirólise no reator rotativo (Diez et al., 2005).....                                         | 18 |
| Figura 2.7 – Unidade do processo de pirólise (Kyari et al., 2005).....                                                           | 19 |
| Figura 3.1 – Foto do forno mufla.....                                                                                            | 28 |
| Figura 3.2 – Foto do Espectrômetro Seqüencial de Fluorescência de Raio X.....                                                    | 28 |
| Figura 3.3 – Foto do quantasorb Jr.....                                                                                          | 29 |
| Figura 3.4 – Foto do viscosímetro capilar AVS350.....                                                                            | 31 |
| Figura 3.5 – Foto da bomba calorimétrica usada para medir o poder calorífico.....                                                | 32 |
| Figura 4.1 – Foto do forno de pirólise.....                                                                                      | 33 |
| Figura 4.2 – Foto do controlados N1100 do forno de pirólise.....                                                                 | 34 |
| Figura 4.3 – Foto do reator R1 construído de aço-inox.....                                                                       | 34 |
| Figura 4.4 – Foto do reator R2 construído de aço carbono.....                                                                    | 35 |
| Figura 4.5 – Foto do termopar tipo K.....                                                                                        | 35 |
| Figura 4.6 – Foto do sensor e transmissor de pressão (Cole Parmaer 68075-32).....                                                | 36 |
| Figura 4.7 – Foto da bomba à vácuo Prismatec 131.....                                                                            | 36 |
| Figura 4.8 – Foto da placa de aquisição de dados.....                                                                            | 36 |
| Figura 4.9 – Foto da unidade de pirólise usando o reator R1.....                                                                 | 37 |
| Figura 4.10 – Foto da unidade de pirólise utilizando o reator R2.....                                                            | 38 |
| Figura 4.11 – Foto do esquema da unidade de pirólise.....                                                                        | 38 |
| Figura 4.12 – Foto das tiras de pneus para serem pirolisadas.....                                                                | 39 |
| Figura 4.13 – Foto do carvão pirolítico.....                                                                                     | 40 |
| Figura 4.14 – Foto do óleo pirolítico.....                                                                                       | 41 |
| Figura 4.15 – Foto da malha de aço.....                                                                                          | 41 |
| Figura 4.16 – Foto da chama produzida pelos gases da pirólise.....                                                               | 41 |
| Figura 5.1 – Distribuição acumulativa dos dados experimentais.....                                                               | 42 |
| Figura 5.2 – Gráfico de valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.....                                        | 43 |
| Figura 5.3 – Gráfico dos produtos pirolíticos em função do vácuo do reator R1.....                                               | 48 |
| Figura 5.4 – Rendimento do carvão pirolítico em função da temperatura.....                                                       | 50 |
| Figura 5.5 – Rendimento do óleo pirolítico em função da temperatura.....                                                         | 51 |
| Figura 5.6 – Rendimento de gás pirolítico em função da temperatura.....                                                          | 52 |
| Figura 5.7 – Figura do teor de matéria volátil do carvão pirolítico em função da temperatura..                                   | 54 |
| Figura 5.8 – Figura do teor de carbono fixo do carvão pirolítico em função da temperatura.....                                   | 55 |
| Figura 5.9 – Poder calorífico obtido do carvão pirolítico a diferentes temperaturas.....                                         | 58 |
| Figura 5.10 – Gráfico da área específica do carvão pirolítico em função da temperatura.....                                      | 59 |
| Figura 5.11 – Viscosidade do óleo obtido a T= 400 °C para diferentes temperaturas.....                                           | 62 |
| Figura 5.12 – Viscosidade do óleo obtido a T= 500 °C para diferentes temperaturas.....                                           | 62 |
| Figura 5.13 – Viscosidade do óleo obtido a T= 600 °C para diferentes temperaturas.....                                           | 63 |
| Figura 5.14 - Poder calorífico obtido do óleo pirolítico a diferentes temperaturas.....                                          | 64 |
| Figura 5.15 – Superfície de resposta de rendimento (%) de óleo em função da temperatura e da pressão.....                        | 66 |
| Figura 5.16 – Superfície de resposta do poder calorífico (MJ/kg) de carvão pirolítico em função da temperatura e da pressão..... | 68 |
| Figura 5.17 - Superfície de resposta do poder calorífico (MJ/kg) de óleo pirolítico em função                                    | 69 |

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| da temperatura e da pressão.....                                                        |    |
| Figura 6.1 – Gráfico da viscosidade do óleo pirolítico em comparação com óleos (A)..... | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1.1. Proporções dos produtos derivados da pirólise de pneus (FAETEC, 2002).....                                                       | 3  |
| Tabela 2.1 – Rendimento de carvão, óleo e gás pirolíticos (Cunliffe & Williams, 1998).....                                                   | 12 |
| Tabela 2.2 – Rendimento de carvão, óleo e gás pirolíticos (Rodriguez et al., 2001).....                                                      | 14 |
| Tabela 2.3 – Rendimento dos produtos da pirólise (Li et al., 2004).....                                                                      | 16 |
| Tabela 2.4 – Análises do óleo pirolítico (Li et al., 2004).....                                                                              | 16 |
| Tabela 2.5 – Análises do carvão pirolítico (Diez et al., 2004).....                                                                          | 17 |
| Tabela 2.6 – Análises do carvão pirolítico para cada marca de pneu (Kyari et al., 2005).....                                                 | 20 |
| Tabela 3.1 – Diâmetro de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio (coque/carvão).....                                           | 24 |
| Tabela 4.1 – Níveis das variáveis temperatura e pressão.....                                                                                 | 39 |
| Tabela 5.1 – Dados de peneiramento da mistura carvão vegetal e coque.....                                                                    | 42 |
| Tabela 5.2 – Dados da regressão do peneiramento da mistura carvão e coque.....                                                               | 43 |
| Tabela 5.3 – Resultados do carvão vegetal e do coque: umidade total, higroscopia, matéria volátil, carbono fixo, cinzas e perda ao fogo..... | 44 |
| Tabela 5.4 – Resultados da composição química do carvão vegetal e do coque.....                                                              | 45 |
| Tabela 5.5 – Resultados do teor de enxofre do carvão vegetal e do coque.....                                                                 | 46 |
| Tabela 5.6 – Resultados do poder calorífico do carvão vegetal e do coque.....                                                                | 46 |
| Tabela 5.7 – Resultados da área específica do carvão vegetal.....                                                                            | 47 |
| Tabela 5.8 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R1.....                                                                          | 47 |
| Tabela 5.9 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R1 em base normalizada.....                                                      | 48 |
| Tabela 5.10 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R2.....                                                                         | 49 |
| Tabela 5.11 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R2 em base normalizada.....                                                     | 49 |
| Tabela 5.12 – Resultados da umidade total e higroscopia do carvão pirolítico.....                                                            | 53 |
| Tabela 5.13 – Resultados de matéria volátil do carvão pirolítico.....                                                                        | 53 |
| Tabela 5.14 – Resultados de carbono fixo do carvão pirolítico.....                                                                           | 54 |
| Tabela 5.15 – Resultados do teor de cinzas do carvão pirolítico.....                                                                         | 55 |
| Tabela 5.16 – Resultados de perda ao fogo do carvão pirolítico.....                                                                          | 56 |
| Tabela 5.17 – Resultados da fluorescência de raio x do carvão pirolítico.....                                                                | 57 |
| Tabela 5.18 – Resultados do teor de enxofre do carvão pirolítico.....                                                                        | 57 |
| Tabela 5.19 – Resultados do poder calorífico do carvão pirolítico.....                                                                       | 58 |
| Tabela 5.20 – Resultados da área específica do carvão pirolítico.....                                                                        | 59 |
| Tabela 5.21 – Resultados dos teores de cinzas do óleo pirolítico.....                                                                        | 60 |
| Tabela 5.22 – Análise composicional da amostra de óleo pirolítico.....                                                                       | 60 |
| Tabela 5.23 – Resultados do teor de enxofre do óleo pirolítico.....                                                                          | 61 |
| Tabela 5.24 – Resultados da densidade e viscosidade do óleo pirolítico para diferentes temperaturas.....                                     | 61 |
| Tabela 5.25 – Resultados do poder calorífico do óleo pirolítico.....                                                                         | 63 |
| Tabela 5.26 – Faixa experimental das variáveis estudadas.....                                                                                | 65 |
| Tabela 6.1 – Dados da umidade total do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.....                                                        | 70 |
| Tabela 6.2 – Dados da umidade higroscopia do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.....                                                  | 70 |
| Tabela 6.3 – Dados do teor de matéria volátil do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.....                                              | 71 |
| Tabela 6.4 – Dados do teor de carbono fixo do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.....                                                 | 71 |
| Tabela 6.5 – Dados do teor de cinzas do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.....                                                       | 72 |
| Tabela 6.6 – Dados do teor de cinzas de óleo pirolítico em comparação com óleo (A).....                                                      | 72 |

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 6.7 – Dados de perda ao fogo do carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.....                 | 73 |
| Tabela 6.8 – Análise composicional das amostras de carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.....     | 73 |
| Tabela 6.9 – Teor de enxofre do carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.....                        | 74 |
| Tabela 6.10 - Teor de enxofre do óleo pirolítico em comparação com óleos do grupo A.....                    | 75 |
| Tabela 6.11 – Área específica das amostras de carvão vegetal e carvão pirolítico.....                       | 75 |
| Tabela 6.12 – Comparação da viscosidade do óleo pirolítico com óleos do grupo A.....                        | 76 |
| Tabela 6.13 – Determinação do poder calorífico para o carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.....  | 77 |
| Tabela 6.14 Determinação do poder calorífico para o óleo pirolítico em comparação com óleos do grupo A..... | 77 |

### LISTA DE SÍMBOLOS

|            |                                                         |
|------------|---------------------------------------------------------|
| D*         | Parâmetro do modelo RRB                                 |
| $d_p$      | Diâmetro médio de Sauter                                |
| $d_{ps}$   | Diâmetro da peneira                                     |
| K          | Constante do capilar                                    |
| m          | Massa da amostra                                        |
| mc         | Massa do cadinho                                        |
| mcp        | Massa do carvão pirolítico                              |
| mf         | Massa final da amostra                                  |
| mg         | Massa do gás pirolítico                                 |
| mi         | Massa inicial da amostra                                |
| mm         | Massa da malha de aço                                   |
| mop        | Massa do óleo pirolítico                                |
| N          | Parâmetro do modelo RRB                                 |
| P          | Pressão                                                 |
| PCC        | Poder calorífico do carvão pirolítico                   |
| PCO        | Poder calorífico do óleo pirolítico                     |
| PF         | Perda ao fogo                                           |
| $R^2$      | Coefficiente de correlação                              |
| R1         | Reator construído de aço-inox com capacidade de 1 kg    |
| R2         | Reator construído de aço-carbono com capacidade de 3 kg |
| RC         | Rendimento de carvão pirolítico                         |
| RG         | Rendimento de gás pirolítico                            |
| RO         | Rendimento de óleo pirolítico                           |
| T          | Temperatura                                             |
| V          | Volume                                                  |
| $\Delta t$ | Intervalo de tempo                                      |
| $\Delta x$ | Fração retida na peneira                                |
| $\Phi$     | Constante do capilar                                    |
| $\delta$   | Constante do capilar                                    |
| $\mu$      | Viscosidade aparente                                    |
| $\rho$     | Densidade                                               |
| $\nu$      | Viscosidade cinemática                                  |

## RESUMO

O pneu é hoje considerado um resíduo com disposição final bastante inadequada como em lixões ou em aterros. Ele pode causar muitos problemas ambientais e para saúde humana, uma vez que quando absorvem gases estouram e quando queimados a céu aberto liberam substâncias tóxicas como o dióxido de enxofre e material particulado. Uma alternativa de uso seria como fonte de energia em indústrias que demandam alto poder energético em seus processos, pois seu poder calorífico é de aproximadamente 33 MJ/kg. Este valor é alto quando comparado ao carvão vegetal. Nesse sentido, indústria da cal, que demandam de grande quantidade de energia, poderia ser um destino final desse rejeito. Os custos com combustível neste tipo de indústria alcançam até 50 % do custo total, pois operam a temperaturas bastante altas. Assim, uma das formas de aproveitar o pneu adequadamente e buscar uma nova fonte de energia alternativa seria fazer a pirólise do mesmo, obtendo produtos com alto poder energético. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi projetar e construir uma unidade de pirólise para pneus inservíveis investigando a possibilidade de usar seus produtos como combustível industrial. Além disso, pretende-se estudar o efeito das variáveis de processo, temperatura e pressão, no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos. Diante de alguns produtos obtidos (carvão pirolítico e óleo pirolítico), foram feitas análises a fim de compará-los com combustíveis usados atualmente em indústrias de cal, como a moinha de carvão vegetal e o coque. Os resultados experimentais mostraram que com o aumento da temperatura no pirolisador houve uma diminuição da percentagem de carvão pirolítico obtida. Estes valores variaram entre (35,18 – 41,35) %. Já para o óleo pirolítico, observou-se uma maior variação do rendimento com a temperatura, alcançando um valor máximo de 45,1 % em 500 °C. Verificou-se também que o óleo pirolítico pode ser usado como combustível líquido, devido seu alto poder calorífico (40-42) MJ/kg, baixa viscosidade (1,6 – 3,7) cP e baixo teor de enxofre (0,97 – 1,54) % .

Palavras-chave: Pirólise, Pneu, Combustível.

## ABSTRACT

Today the used tire is considered a residue with quite inadequate final disposition as in embankments. It can cause many environmental and human health problems because it can absorb gases and to burst. When it is burned into nature it forms toxicant substances as sulfur dioxide and powder material. An alternative use of the used is as energy source in industries that demand high amount of energy in your processes because its calorific value is of approximately 33 MJ/kg. This value is high when compared with the vegetable coal calorific value. In that sense, quicklime industry can take advantage of this low cost energy source and to receive this residue. The costs with fuel in this type of industry reach up to 50% of the final cost of the lime because they operate in very high temperatures. The pyrolysis of the used tires is a way to produce high calorific value fuels from used tires with no residue generation. In this way we can give a final destination to the used tires environmentally safe. The aim of this work was to design and to build an experimental unit of pyrolysis of the used tires and to investigate the possibility to use their products as industrial fuel. Besides, we intend to study the effect of the process variables such as temperature and pressure in the process yield and in the quality of the obtained products. Some analyses of the obtained products (pyrolytic coal and oil) were made in order to compare them with traditional fuels used in quicklime industries (vegetable coal and petroleum coke). The experimental results showed that when the temperature of the pyrolyser increases the percentage of pyrolytic coal decreases. These values varied from 35.18% to 41.35%. It was also observed that the yield of the pyrolytic oil is more dependent on pyrolyser temperature than the yield of the pyrolytic coal. We get a maximum yield of the pyrolytic oil of the 45.1% when the pyrolyser was operated in 500°C. In addition, it was verified that the pyrolytic oil can be used as liquid fuel due to its very high calorific value (from 40 to 42 MJ/kg), its low viscosity (from 1.6 to 3.7 cP) and its low sulfur content (from 0.97 to 1.54%).

**Keywords:** Pyrolysis, Used Tires, Alternative Fuels

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

O pneu é um tubo de borracha cheio de ar e ajustado ao aro da roda do veículo, dando tração ao veículo e absorvendo o impacto com o solo. Foi descoberto por Charles Goodyear, em 1839, quando a mistura de borracha e enxofre foi derramada em fogo quente. Assim, ele verificou que a borracha carbonizada não mudou suas características, processo denominado de vulcanização. Hoje o pneu é um utilitário de grande importância e a sua produção vem aumentando a cada ano, com o aumento da quantidade de fabricação de veículos automotores.

No Brasil a produção anual de pneus pela Pirelli (Italiana), Michelin (Francesa), Goodyear e Firestone (Norte Americanas, a última hoje consorciada com a japonesa Bridgestone) é de aproximadamente 45 milhões de pneus. Sendo que são descartados por ano cerca de 20 milhões dos mesmos (FAPESP).

### **O pneu é constituído de (FAETEC, 2002):**

- Malha de aço;
- Lonas de náilon;
- Borracha natural e sintética (SBR- copolímero de estireno e butadieno);
- Substâncias químicas de reforço: negro de fumo, sílica e resina;
- Substâncias antioxidantes;
- Enxofre (aceleradores de cura);
- Óleos e agentes promotores de adesão e flexibilidade.

Os pneus são hoje considerados um passivo ambiental, pois quando dispostos em lixões absorvem gases liberados pela decomposição do lixo e estouram e quando queimados liberam substâncias tóxicas que provocam chuvas ácidas. São também depósitos para infestação de insetos e liberam óleo que contaminam o solo e o lençol freático.

A resolução nº258, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, aprovada em 26 de agosto de 1999, estabeleceu prazos e quantidades para coleta e destinações finais ambientalmente adequadas para o pneu:

I - a partir de 1º de janeiro de 2002: para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus importados (inclusive aqueles que acompanham os veículos importados) as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

II - a partir de 1º de janeiro de 2003: para cada dois pneus novos fabricados no País ou pneus importados (inclusive aqueles que acompanham os veículos importados) as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

III - a partir de 1º de janeiro de 2004:

a) para cada um pneu novo fabricado no País ou pneu novo importado (inclusive aqueles que acompanham os veículos importados) as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

b) para cada quatro pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

IV - a partir de 1º de janeiro de 2005:

a) para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus novos importados (inclusive aqueles que acompanham os veículos importados) as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

b) para cada três pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a quatro pneus inservíveis.

Já existem algumas alternativas para a utilização de pneus inservíveis. Segundo EPA (EPA, 1987), são três as possibilidades de utilização dos pneus usados:

1. Aplicação Física,
2. Extração de energia,
3. Aplicação Química.

### **Aplicação Física**

Os pneus inservíveis são aplicados na sua forma original, não sofrendo nenhum tipo de alteração química em:

- Recifes artificiais;
- Produtos artesanais;

- Solados de calçados;
- Tapetes para automóveis;
- Aterros sanitários;
- Barreiras no mar;
- Construção de estradas (capas asfálticas).

### Extração de Energia

O pneu apresenta alto poder calorífico, em torno de 33 MJ/Kg (FAETEC, 2002). A queima de pneus a céu aberto é proibida, pois gera fumaça negra e libera emissões gasosas nas quais estão presentes os dióxidos de enxofre. Segundo a CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2007), a queima de pneus em caldeiras é regulamentada por resolução do CONAMA nº 316 e as empresas que mais usam o pneu como combustível são as fábricas de cimento, que podem usar até a sua carcaça inteira, sendo os resíduos sólidos resultantes da queima incorporados ao cimento.

### Aplicação Química

A aplicação seria o processo de pirólise. A pirólise é um processo de quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor sem presença de oxigênio, sendo também conhecida como destilação destrutiva (CAPONERO, 2000).

Os produtos básicos da pirólise de resíduos de borracha segundo a (FAETEC, 2002) são:

Tabela 1.1. Proporções dos produtos derivados da pirólise de pneus (FAETEC, 2002).

| <b>Produtos da Pirólise</b> | <b>Rendimento (%)</b> |
|-----------------------------|-----------------------|
| Óleo da pirólise            | 45-50                 |
| Carvão da pirólise          | 25-30                 |
| Malha de aço                | 5-6                   |
| Gases                       | 15-25                 |

Os produtos da pirólises por apresentarem alto poder calorífico e valor agregado muito baixo, por serem produtos originários de um passivo ambiental, poderiam substituir combustíveis de indústrias que demandam grande poder energético em seus processos, como é o caso de indústrias de cal. Os combustíveis usados atualmente em indústrias deste ramo são

o carvão e o coque de petróleo. O carvão vegetal pode ser considerado como vetor energético de uso amplo, tanto que após o primeiro choque de preço do petróleo (1973) o seu uso foi estimulado pelo Governo Federal (Ministério da Ciência Tecnologia, 2002). Desde então a competição entre o carvão vegetal e o coque vem crescendo a cada ano, como é mostrado na Figura 1.1.

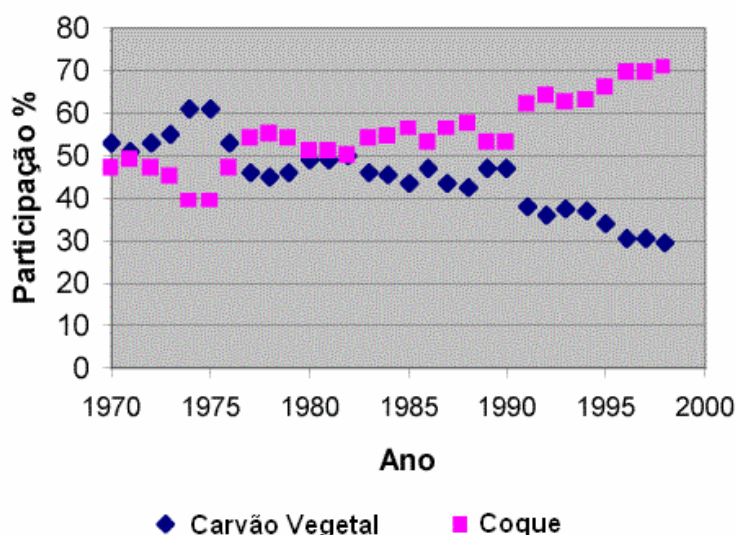


Figura 1.1 – Competição entre o coque e o carvão (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002).

A oferta de coque no Brasil é muito baixa e o custo do carvão vegetal é muito alto, isto faz com que os custos com combustíveis em empresas produtoras de cal, sejam muito elevados, chegando a quase 50 % do custo total.

Diante do cenário exposto, a utilização dos produtos da pirólise do pneu como fonte de energia seria uma das alternativas para atender as necessidades energéticas das empresas produtoras de cal. Além disso, este destino dado aos pneus seria ambientalmente correto, eliminando um passivo ambiental de grande preocupação atualmente.

Em outubro de 2004 estabeleceram-se um acordo tecnológico da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia com o Grupo Óxidos do Brasil, com o objetivo de se estudar as melhores condições de processo e reduzir custos de produção. Os acionistas da Óxidos Brasil Industrial são: Cal Ferreira, Tecnocal, Cal Cruzeiro e Óxidos do Brasil Representação Comercial que juntos constituem o maior grupo produtor de cal dolomítica do Brasil e da América do Sul e o segundo maior produtor de cal calcítica. As empresas do Grupo Óxidos do Brasil se localizam na região de Arcos, no Estado de Minas Gerais. A região de Arcos é formada ainda pelos municípios de Pains e Córrego Fundo e possuem cerca de 46 minas de calcário e cerca de 31 empresas. A região detém cerca de

5,18% das reservas brasileiras de cal (CT Mineral, 2002). Em uma das empresas do Grupo Óxidos do Brasil, a moinha de carvão e o coque chegam à indústria e são levados diretamente para silos. Em seguida passam por secadores e são misturados em um moinho numa proporção de 80 % moinha de carvão vegetal e 20 % de coque. Através de um transporte pneumático são levados até o forno rotativo, onde a chama entra em contato direto com a cal.

O processo de pirólise de pneus seria uma forma de testar um novo combustível com menor custo, visto que, a quantidade de pneu descartada no meio ambiente é suficiente para produzir toneladas de combustíveis. Todos os produtos obtidos (carvão, óleo, gás e malha de aço) têm uma destinação no mercado. O carvão, o óleo e o gás podem ser aplicados como combustível por apresentarem alto poder calorífico e a malha de aço é uma cordoalha constituída de um aço especial que pode voltar para as siderurgias onde é 100 % reciclada. A quantidade produzida de cada componente da pirólise é dependente das condições de operação. No entanto, ainda é muito restrito informações sobre a planta de pirólise. Pouco se sabe sobre o projeto do reator e do forno de pirólise.

Diversas variáveis operacionais são consideradas pela literatura como sendo variáveis que afetam diretamente a qualidade do carvão pirolítico e do óleo pirolítico, pode-se citar a temperatura e a pressão.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo projetar e construir uma unidade experimental para a pirólise de pneus e identificar as melhores condições de temperatura e pressão para se obter um combustível de qualidade com características superiores aos usados atualmente, ou seja, de baixo custo, alto poder calorífico, baixo teor de cinzas dentre outros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – O Pneu

O pneu está presente no mercado a mais de 160 anos e desempenha o papel de um utilitário fundamental e insubstituível no cotidiano. A estrutura do pneu é bastante complexa e constituída por diferentes materiais como a borracha, tecido de poliéster e o aço.

A construção de um pneu é um processo bastante complicado, pois é uma combinação de vários tipos diferentes de matéria-prima. A vulcanização é a etapa de maior importância durante a fabricação de um pneu, pois é ela que vai dar consistência à borracha. Depois do pneu pronto ele ainda passa pela inspeção final para garantir sua confiabilidade.

Todos os itens de um pneu têm fundamental importância na sua fabricação. A estrutura do pneu é mostrada na Figura 2.1 (BRAZIL TIRES, 2007).

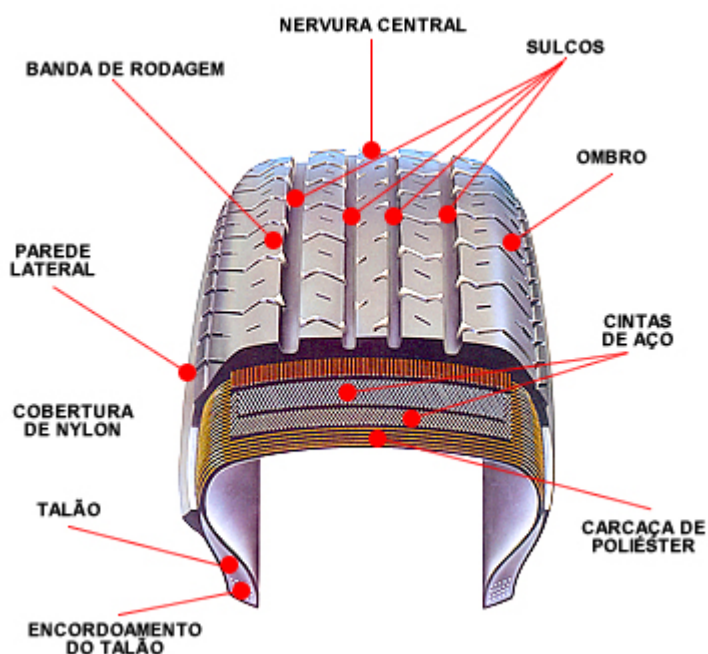


Figura 2.1 – Estrutura de um pneumático (Brazil Tires, Brazil Trucks e Brazil Rental, 2007).

Segundo a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos - ANIP, a produção de pneu no Brasil teve início em 1934 quando foi implantado o Plano Geral de Viação. Contudo, a concretização desse plano aconteceu dois anos depois com a instalação da Companhia Brasileira de Artefatos, Pneus Brasil, que em seu primeiro ano de operação fabricou mais de 29 mil pneus. Entre 1938 e 1941, outras grandes fabricantes elevaram a produção nacional para 441 mil unidades. Desde então, a produção de pneus vem aumentando a cada ano. Hoje na produção mundial, o Brasil é o sétimo na categoria automóveis e o quinto em pneus para caminhões.

O Brasil produz cerca de 45 milhões de pneus por ano e recicla 10 % dos mesmos. Quase um terço disso é exportado para 85 países e o restante roda nos veículos nacionais (LUND, 1993). Apesar do alto índice de recauchutagem no país que prolonga a vida dos pneus em quase 40%, a maior parte deles, já desgastada pelo uso, acaba parando nos lixões, na beira dos rios e estradas. Estimativas apontam algo superior a 100 milhões o número de pneus abandonados em território nacional (Ministério da Ciência e Tecnologia). Já os Estados Unidos é considerado o maior produtor de pneus inservíveis. Estima-se que a disposição final sejam 285 milhões de pneus por ano, em que 188 milhões desses pneus são enviados para aterros ou dispostos ilegalmente (BERTOLLO, 2000).

## **2.2 – Aspectos e Impactos Ambientais Gerados pela Disposição Final de Pneus**

A lenta degradação dos pneus faz com que eles sejam considerados um passivo ambiental de grande preocupação, pois quando dispostos de forma inadequada trazem grandes prejuízos ambientais e para a saúde pública. Podem ser enumeradas os seguintes impactos:

- Quando os pneus são compactados inteiros em aterros, estes tendem a voltar à sua forma original acumulando ar e gases em seu interior, fazendo com que os mesmos retornem a superfície, causando uma movimentação na massa de resíduos aterrada, quebrando a cobertura do aterro (BLUMENTHAL, 1993);
- Quando dispostos em lixões, estes podem absorver os gases que são liberados pela decomposição do lixo e podem estourar;

- Quando queimados a céu aberto, liberam substâncias tóxicas, gerando uma fumaça negra que possui forte odor. As emissões provenientes dessa queima geram monóxido de carbono, óxidos de enxofre dentre outros. Isto pode trazer graves riscos à saúde das pessoas (MENEZES, 2004);
- Quando instalados pneus em grandes depósitos também é inadequado, pois ocupam grande áreas devido seu volume. Além disso, ficam sujeitos à queima acidental, com isso podem liberar óleos que contaminam o solo e o lençol freático;
- Quando jogados em terrenos baldios podem ser considerados grandes criadouros de insetos. Acumulando água, criam um ambiente propício à proliferação do mosquito *Aedes aegypt* que é transmissor da dengue e da febre amarela.

Visto a amplitude do descontrole ambiental e os impactos à saúde humana gerados pela disposição inadequada dos pneus, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), aprovou em 1999 a Resolução nº 258 que estabelece prazos e quantidades de pneus a serem recolhidos pelos fabricantes. Mesmo com esta resolução, a quantidade de pneus descartados inadequadamente ainda é um número muito preocupante. Assim, há uma necessidade de buscar alternativas viáveis para uma destinação final adequada dos pneus.

### 2.3 – Aplicações de Pneus Inservíveis

Os pneus inservíveis podem ser usados como:

- Concreto Ecológico: o concreto é elaborado a partir da trituração de pneus inservíveis, que substituirão a brita no processo de produção.
- Quebra-Mares: a implementação de quebra-mares, utilizando o pneu, tem baixo custo. Protegem portos e marinas dos efeitos das marés, geram estabilidade para o solo marinho e para a praia. Evitam a erosão de bancos de rios e córregos e protegem os barcos de correntes marítimas (SANDRONI & PACHECO, 2006).
- Material reciclado: a reciclagem de pneu é bastante dispendiosa, pelo motivo do pneu ser vulcanizado e pela grande maioria dos processos de reciclagem ter necessidade de

reduzir o tamanho das partículas do pneu, além de separar a borracha das partes metálicas e do nylon. Assim, além da granulação, os constituintes do pneu são separados. A trituração é conduzida em algumas etapas. Inicialmente, resulta em pedaços de uma granulometria elevada. Posteriormente, o material é triturado novamente para obter-se uma granulometria inferior. A moagem prossegue sucessivamente até que se obtenha o pó da borracha. O pó da borracha pode ser aplicado em saltos e solados de sapatos, tapetes para automóveis, mangueiras, mistura com asfalto para a pavimentação de vias, dentre outros (SANDRONI & PACHECO, 2006).

- **Material co- Processado:** o co-processamento é uma destruição térmica de resíduos em fornos de cimento sob alta temperatura (até 2000 °C). Como o pneu possui alto poder energético, sua aplicação é bastante alta para esses fins.
- **Combustíveis:** a pirólise de pneus é um processo pelo qual pode-se obter produtos que agregam um poder calorífico mais alto que o do próprio pneu e com características muito semelhantes aos de outros combustíveis utilizados atualmente.

## **2.4 – Pirólise de pneus**

A pirólise é um dos processos mais eficientes no tratamento de resíduos com destinação final inadequada. O processo é auto-sustentável sob o ponto de vista energético, pois, a decomposição química pelo calor na ausência de oxigênio, produz mais energia do que consome (COELHO, 2002). Os resíduos que alimentam o reator podem ser provenientes de biomassa, lixo doméstico ou industrial. Estes resíduos após serem selecionados são alimentados no reator de pirólise onde através de uma reação endotérmica ocorrerá a separação dos seus subprodutos.

Todas as alternativas de reaproveitamento de pneus têm suas limitações. A pirólise pode ser considerada um método não convencional que está recebendo atenção renovada e parece ser muito apropriada para materiais complexos.

A pirólise de pneus é um processo rentável e ambientalmente correto, mas que faltando muitas vezes, a exatidão de estudos científicos e investimentos para o processo (RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

A planta de pirólise requer pouco espaço físico, a instalação da planta é compacta e o processo é considerado "limpo", pois não produz resíduos e todos os seus produtos têm uma aplicação no mercado (ANDRIETTA, 2002).

A Figura 2.2 apresenta um diagrama de planta de pirólise de pneus:

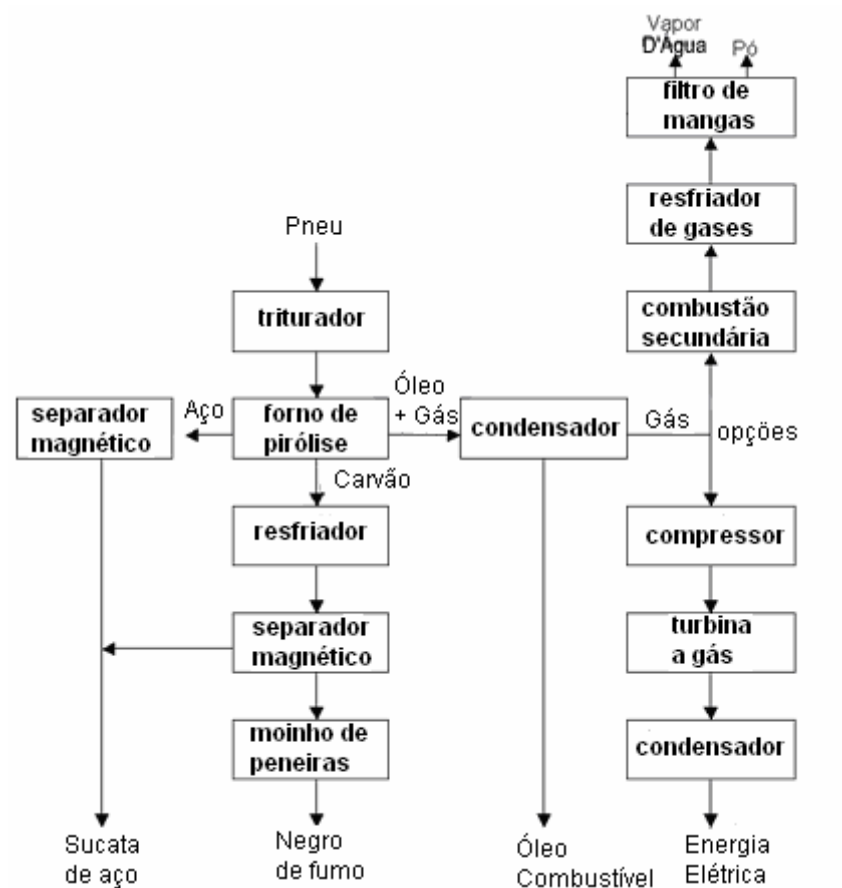


Figura 2.2 -Diagrama de planta de pirólise de pneus.

Fonte: (<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipneus.htm>).

A pirólise de pneus é um processo simples, onde os pneus são alimentados inteiros ou em pedaços em um reator. Este reator é inserido num forno de pirólise, que é aquecido a uma temperatura entre 300 °C e 800°C, podendo ser a vácuo ou a pressão atmosférica e sem presença de oxigênio. O tempo de residência dos pneus no reator, depois de atingir a temperatura estipulada, é muito curto, de 15 a 20 minutos. A pirólise lenta caracteriza-se por apresentar baixas temperaturas e elevados tempos de residência. Este processo visa maximizar o rendimento de carvão pirolítico à custa de minimizar as quantidades óleo e gás. A pirólise rápida é a pirólise realizada a elevadas temperaturas e pequenos tempos de residência das fases gasosas e sólidas no reator, o que resulta num maior rendimento de óleo e gás.

Os vapores oriundos da pirólise de pneus passam por um sistema de resfriamento,

onde o óleo é condensado e os incondensáveis são os gases da pirólise. O produto residual presente no reator é o carvão pirolítico e a malha de aço, que depois de resfriados são facilmente separados.

No Brasil há um grande déficit de combustíveis fósseis, possibilitando assim uma maior competitividade nos produtos derivados da pirólise de pneus, pois são produtos com características semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo e de baixo custo (CAPONERO, 2001). O óleo derivado da pirólise é uma mistura muito complexa de compostos orgânicos e uma porção muito elevada de aromáticos (LARESGOITI *et al.*, 2000). O carvão pirolítico além de ser usado como combustível pode também ser usado como carvão ativado e como matéria-prima, como é o caso do negro de fumo, para indústria de pneus. O gás derivado da pirólise também tem alto poder energético e é composto de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves (CUNLIFFE & WILLIAM, 1998).

## 2.5 – Métodos Experimentais para Realização da Pirólise de Pneus

CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) realizaram a pirólise de pneus de carros de passeio em um reator fixo, cuja altura era 36 cm e diâmetro de 24 cm. O reator foi carregado com um volume de pneus de 3 kg. O reator foi aquecido eletricamente. Os autores analisaram o efeito da variação da temperatura na faixa entre 450 e 600 °C. A temperatura inicial do reator para cada teste era 150 °C, que com uma taxa de aquecimento de 5 K/min era atingida a temperatura estipulada. O tempo de residência, depois de atingir a temperatura final, era de 90 minutos. Os gases passavam por um condensador onde era retida a fração de óleo pesado. Em seguida passavam em outro condensador, onde era retida a fração de óleo leve. A Figura 2.3 representa o modelo de pirólise usado por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998). A malha de aço era separada do carvão pirolítico manualmente, com ajuda de um imã.

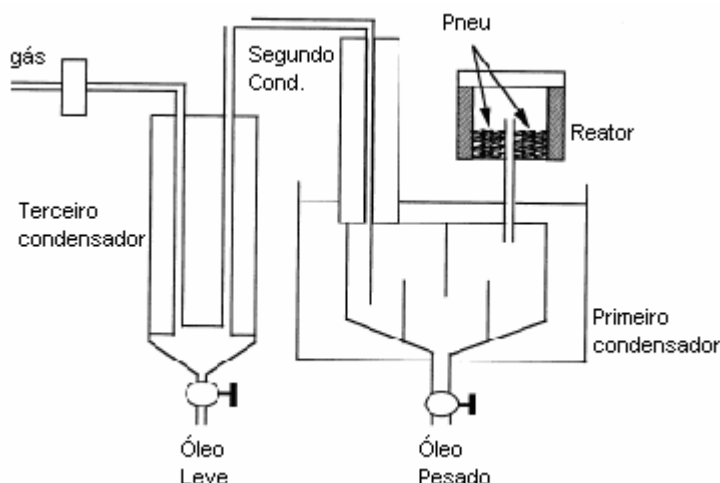


Figura 2.3 – Figura do processo de pirólise (CUNLIFFE & WILLIAMS,1998).

CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) determinaram através de balanço de massa o rendimento de cada produto da pirólise e verificou que com o aumento da temperatura diminuía-se a quantidade de óleo produzida e aumentava-se a quantidade de carvão pirolítico, situação contrária ao que afirma TENG *et al.* apud CUNLIFFE & WILLIAMS (1998). Segundo os autores com o aumento da temperatura havia um menor rendimento de carvão pirolítico, pois ocorre um desprendimento maior de hidrocarbonetos presentes no carvão. Na Tabela 2.1 estão representados os rendimentos dos produtos da pirólise, determinados por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998).

Tabela 2.1. Rendimento de carvão, óleo e gás pirolíticos (CUNLIFFE & WILLIAMS, 1998).

| Temperatura Final | Carvão (%) | Óleo (%) | Gás (%) |
|-------------------|------------|----------|---------|
| 450 °C            | 37,4       | 58,1     | 4,5     |
| 475 °C            | 37,3       | 58,2     | 4,5     |
| 500 °C            | 38,3       | 56,2     | 5,5     |
| 525 °C            | 37,8       | 56,9     | 5,2     |
| 560 °C            | 38,1       | 55,4     | 6,5     |
| 600 °C            | 38         | 53,1     | 8,9     |

Nota-se que a maior porcentagem de óleo (58,2 %) foi obtida a 475 °C. Já LUCCHESI & MASCHIO (1983) apud CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) afirmam que a melhor temperatura para se obter um maior rendimento em óleo (47 %) é 500 °C. CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) determinaram o poder calorífico para o óleo pirolítico, obtendo um valor de 42,9 MJ/kg, enxofre variando entre 1,3 % e 1,4 % e teor de cinzas 0,002 %.

ROY *et al.* (1999) estudaram o processo de pirólise à vácuo (10 kPa) em uma faixa de temperatura entre 480 °C e 520 °C. Nesse estudo o reator foi aquecido através de uma mistura de sais fundidos, com temperatura 30 °C acima da estipulada. O reator foi aquecido numa faixa de 10 °C/min. até atingir a temperatura final esperada. Tal temperatura era mantida até não ter mais produto gasoso saindo do reator pirolítico. Os vapores de hidrocarbonetos eram removidos rapidamente do reator pirolítico, com a ajuda de uma bomba de vácuo para evitar reações de decomposição e para se ter um baixo tempo de residência, evitando-se depósitos de carbono no negro de fumo. Em dois condensadores sucessivos, eram recuperadas as frações de óleo pesado e óleo leve.

Segundo ROY *et al.* (1999), o processo de pirólise à vácuo tem vantagens sobre o processo realizado à pressão atmosférica:

- Menor tempo de residência;
- Ausência de reações secundárias;
- Maior teor de óleo e menor quantidade de carvão pirolítico.

Na Figura 2.4 é apresentado o esquema de pirólise utilizado por ROY *et al.*, 1999.

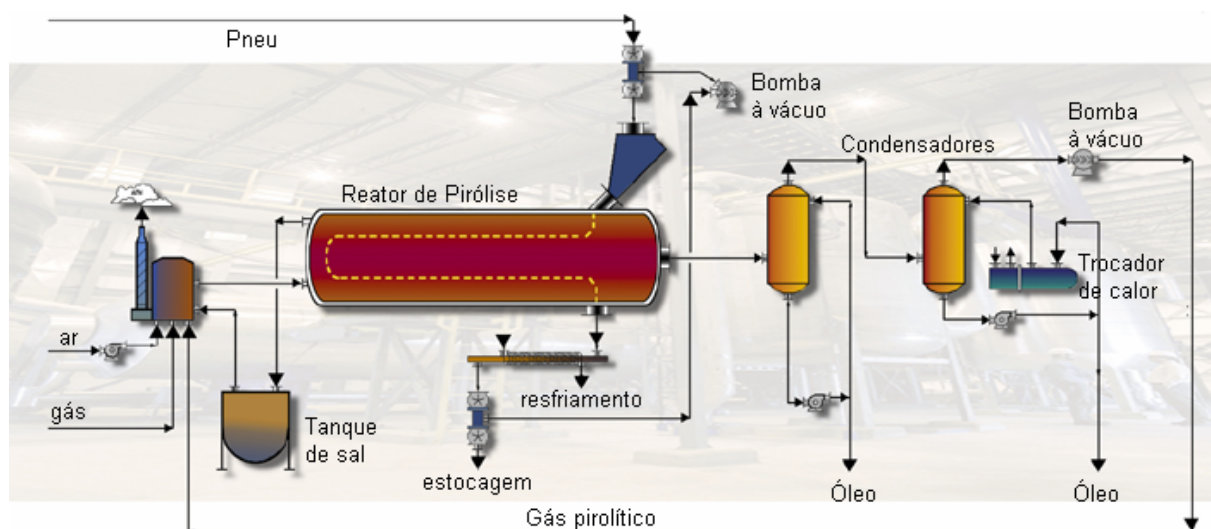


Figura 2.4 – Figura do processo de pirólise (ROY *et al.*, 1999).

ROY *et al.* (1999) obtiveram maior rendimento de óleo para um vácuo maior em comparação com um processo atmosférico, enquanto que se diminuiu a porcentagem de carvão pirolítico e gás. Este fato pode ser explicado pelo tempo de residência diferente dos produtos no reator. No processo de pirólise à vácuo os produtos são removidos rapidamente do reator pela bomba de vácuo. Análises realizadas pelos autores determinaram, para o óleo pirolítico, um teor de enxofre relativamente baixo (0,8 – 1,5) % e poder calorífico alto (43,7 –

43,8) MJ/kg como afirmado por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998). Os teores de cinzas e enxofre foram muito baixos para o carvão pirolítico variando em torno de 0,5 % de enxofre e 0,7 % de cinzas.

RODRIGUEZ *et al.* (2001) realizaram um estudo sobre pirólise de pneu inservível muito semelhante com o de CUNLIFFE & WILLIAMS (1998). Os autores trabalharam em uma faixa de temperatura maior, de 300 °C a 700 °C e tempo de residência menor, 30 minutos. A taxa de aquecimento era de 158 °C/min. e a massa de pneu usada durante cada teste foi 175 g. As porcentagens de produtos foram determinadas e o rendimento de gás foi calculado por balanço de massa. Os autores obtiveram além do rendimento de cada produto, o teor de enxofre e cinzas e o poder calorífico dos derivados da pirólise de pneu. A malha foi separada do carvão pirolítico manualmente. Foram realizados 5 experimentos para cada temperatura e o resultado para cada temperatura é a média desses cinco experimentos. Nos rendimentos dos produtos derivados da pirólise de pneu RODRIGUEZ *et al.* (2001) verificaram que, com o aumento da temperatura diminui-se o rendimento de carvão e aumenta-se o rendimento de óleo contrariando a afirmativa de CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) e confirmando a afirmativa de TENG *et al.*, como mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Rendimento de carvão, óleo e gás pirolíticos (RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

| Temperatura (°C) | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
|------------------|------|------|------|------|------|
| Carvão (%)       | 87,6 | 55,9 | 44,8 | 44,2 | 43,7 |
| Óleo (%)         | 4,8  | 24,8 | 38,0 | 38,2 | 38,5 |
| Gás (%)          | 7,7  | 19,3 | 17,2 | 17,5 | 17,8 |

O teor de enxofre do óleo pirolítico determinado pelos autores variou em torno de 1,1 % a 1,4 %, sendo tais valores muito semelhantes aos de ROY *et al.* (1999) e aos de CUNLIFFE & WILLIAMS (1998). Mas estes valores de enxofre não tiveram variações com a temperatura, podendo ter sofrido influência de outra variável, como por exemplo o tipo de pneu utilizado. Os valores de poder calorífico obtidos variaram muito pouco com a temperatura, mantendo-se em uma faixa entre 42,1 e 43,2 MJ/kg. O maior valor energético foi verificado para temperatura de 300 °C.

LARESGOITI *et al.* (2004), realizaram um estudo sobre pirólise em um reator de aço-inoxidável, trabalhando com temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C. Os

pneus foram cortados em pedaços de (2 - 3) cm de largura no sentido transversal, para melhor representar um pneu inteiro. O tempo de residência depois que a temperatura final era atingida, foi de 30 minutos e a massa de pneu usada foi de 175 g. Este estudo já tinha sido realizado por LARESGOITI juntamente com RODRIGUEZ em 2001. O maior objetivo de LARESGOITI *et al.* foi determinar nesta parte do trabalho a caracterização do óleo obtido. LARESGOITI *et al.* (2004) verificaram que não há nenhum efeito da temperatura na composição dos óleos. As quantidades de limoneno mais significativas foram para baixas temperaturas 300 °C e 400 °C, sendo que nestas temperaturas o rendimento de óleo é baixo, comparação com o obtido em temperaturas mais altas. O limoneno é muito usado como solvente biodegradável. Além de solvente industrial, também é aplicado como componente aromático e é usado amplamente na síntese de novos compostos. Por ser um derivado dos cítricos, o limoneno pode ser considerado um agente de transferência de calor limpo e ambientalmente inócuo, sendo utilizado em muitos processos farmacêuticos e de alimentos.

TANG & HUANG (2004) realizaram um experimento tentando investigar a distribuição do enxofre durante a pirólise de pneus. Ao contrário da pirólise convencional que rende três produtos, a pirólise feita por TANG & HUANG produzia somente carvão e gás pirolíticos. O enxofre no gás foi determinado por método fotométrico e no carvão por espectroscopia de raios-X. TANG & HUANG chegaram a conclusão que a maior parte do enxofre (80 %) contido no pneu é depositado no carvão pirolítico, durante o processo de pirólise.

Ainda em 2004, LI *et al.* desenvolveram um estudo de pneus inservíveis em um reator rotativo contínuo, com temperaturas que variaram entre 450 °C e 650 °C. As partículas de pneus que foram alimentadas no reator apresentavam tamanhos entre 13 e 15 mm. O processo desenvolvido por LI *et al.* constituiu de um reator principal giratório com um alimentador de parafuso. O sistema também apresentava um filtro para gases e um queimador de gases. A taxa de alimentação foi de (12 - 15) kg/h com um total de 50 kg de pneu por experimento. Os vapores e gases foram retirados rapidamente do reator com auxílio de uma bomba. Os gases passavam por condensadores e o óleo ficava acumulado em um reservatório. Já os incondensáveis passavam pelo filtro, para retirada de ácidos e em seguida eram transportados para um queimador. Os rendimentos obtidos encontram-se na Tabela 2.3

Tabela 2.3. Rendimento dos produtos da pirólise (LI *et al.*, 2004).

| <b>Temperatura (°C)</b> | <b>450</b> | <b>500</b> | <b>550</b> | <b>600</b> | <b>650</b> |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Carvão (%)</b>       | 43,9       | 41,3       | 39,9       | 39,3       | 38,8       |
| <b>Óleo (%)</b>         | 43,0       | 45,0       | 44,6       | 42,7       | 42,9       |
| <b>Gás (%)</b>          | 13,1       | 13,6       | 15,5       | 18,0       | 18,3       |

LI *et al.* (2004) confirmaram a afirmação de LUCCHESI & MASCHIO (1983) apud CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) que a melhor temperatura para se obter maior rendimento de óleo é a de 500 °C. Confirmam os resultados de RODRIGUEZ *et al.* (2001), quanto à diminuição do rendimento de carvão pirolítico com o aumento da temperatura, apesar dos valores terem permanecido aproximadamente constantes. Nas análises feitas para o óleo pirolítico verificou-se que a quantidade de enxofre é equivalente aos valores encontrados por ROY *et al.* (1999), variando entre 0,97 % e 1,54 %. A cinza contida no óleo foi considerada insignificativa e o poder calorífico variou entre 41 e 41,9 MJ/kg, obtendo-se maior valor na temperatura de 450 °C. Já para o carvão pirolítico, as análises estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Análises do carvão pirolítico (LI *et al.*, 2004).

| <b>Carvão Pirolítico</b> |              |              |              |              |              |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Análise</b>           | <b>450°C</b> | <b>500°C</b> | <b>550°C</b> | <b>600°C</b> | <b>650°C</b> |
| Cinzas (%)               | 12,51        | 12,32        | 14,58        | 14,3         | 13,94        |
| Matéria Volátil (%)      | 16,61        | 16,14        | 6,92         | 5,86         | 6,27         |
| Carbono Fixo (%)         | 67,47        | 69,19        | 77,22        | 77,93        | 78,32        |
| Poder Calorífico (MJ/kg) | 31,2         | 31,5         | 30           | 30,4         | 30,1         |

Os teores de cinzas do carvão pirolítico apresentaram valores elevados quando comparados ao teor de cinza do óleo pirolítico. O teor de matéria volátil diminuiu, com o aumento da temperatura e o teor de carbono fixo aumentou, com o aumento da temperatura. O poder calorífico do carvão pirolítico ficou entre (30 – 31,5) MJ/kg, apresentando valor mais elevado na temperatura de 500 °C.

DIEZ *et al.* (2004) realizaram a pirólise livre da malha de aço, somente usando a borracha, utilizando uma massa total de 50 g. O forno era aquecido eletricamente e o tempo de residência bastante curto, ou seja, 15 minutos. Os autores fizeram um estudo aprofundado

na quantidade de elementos, tais como o enxofre (S) e o cloro (Cl), que poderiam causar problemas do ponto de vista da sua aplicação como combustível, pois as dioxinas e os furanos são compostos oriundos do Cl, durante a queima de combustíveis, e o enxofre causa problemas ambientais como chuvas ácidas. A unidade experimental de pirólise de DIEZ *et al.* está representada na Figura 2.5 e era muito semelhante a unidade de CUNLIFFE & WILLIAMS (1998).

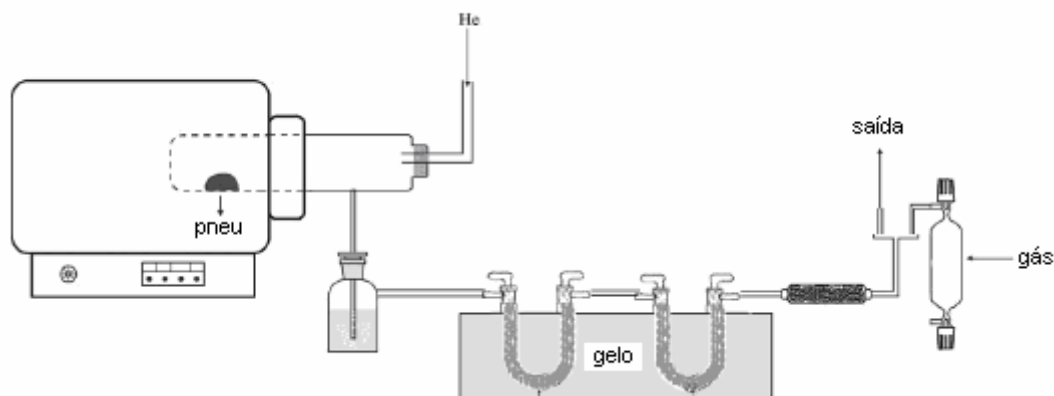


Figura 2.5 – Unidade do processo de pirólise (DIEZ *et al* 2004).

Foram utilizadas três temperaturas finais, 350 °C, 450 °C e 550 °C. O gás resultante da pirólise ao sair do reator, entrava em contato direto com o gelo, onde foram obtidos os condensáveis (óleos). DIEZ *et al.* verificaram que com o aumento da temperatura obtêm-se um menor rendimento de carvão (50 - 33) % e um maior rendimento de óleo (33 - 38) % e gás (20 - 29) % como verificado experimentalmente por RODRIGUEZ *et al.* (2001). Foram realizadas análises para o carvão pirolítico como é mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Análises de carvão pirolítico (DIEZ *et al.*, 2004).

| Carvão Pirolítico        |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| Análise                  | 350°C | 450°C | 550°C |
| Cinzas (%)               | 16,1  | 16    | 16,5  |
| Matéria Volátil (%)      | 6,7   | 3,1   | 1,2   |
| Carbono Fixo (%)         | 75,9  | 79,5  | 81,3  |
| Enxofre (%)              | 3,2   | 3,3   | 3,4   |
| Poder Calorífico (MJ/kg) | 28,94 | 28,6  | 28,57 |

Nota-se que o teor de cinzas permaneceu aproximadamente constante e apresentou valores mais elevados que os valores de LI *et al.* (2004). O teor de matéria volátil e de

carbono fixo teve o mesmo comportamento quando comparado com os resultados de LI *et al.* (2004). O teor de voláteis diminuiu com o aumento da temperatura e o teor de carbono fixo aumenta com o aumento da temperatura. O teor de enxofre, para o óleo pirolítico, variou entre 1,3 % e 1,6 % e também aumentou com o aumento da temperatura. DIEZ *et al.* (2004), afirmaram que a temperatura ideal a ser trabalhada era de 500 °C, pois nesta temperatura a pirólise poderia ser considerada completa.

DIEZ *et al.* (2005) realizaram outro trabalho comparando-se o trabalho anterior realizado em 2004 realizado em um reator de leito fixo com um reator rotativo. O reator de leito fixo trabalhava com massa de pneu de 50 g e o reator rotativo com uma massa de 20 kg. O reator rotativo era alimentado através de um funil e duas válvulas, assegurando-se atmosfera livre de oxigênio. A temperatura foi mantida entre 500 °C e 600 °C. O tempo de residência foi de 30 minutos e os produtos formados eram retirados do reator com a ajuda de uma bomba de sucção, como mostrado na Figura 2.6.

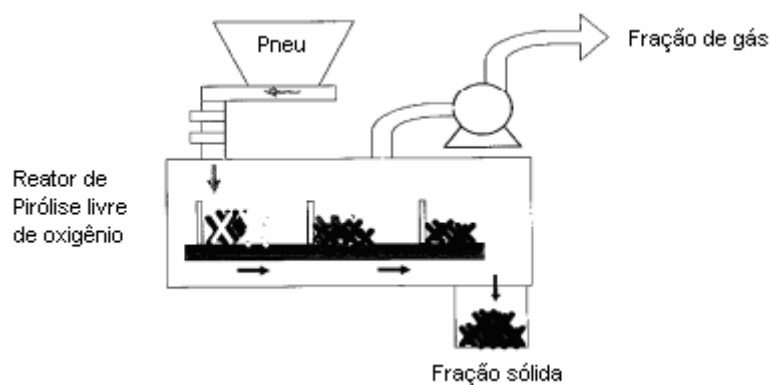


Figura 2.6 – Unidade do processo de pirólise no reator rotativo (DIEZ *et al* 2005).

No reator de leito fixo, os produtos obtidos foram carvão, óleo e gás. Já para o reator rotativo os produtos obtidos foram carvão e o gás. O rendimento em carvão teve um valor médio de 33,5 % e o gás, de 66,5 %. O poder calorífico do carvão pirolítico, cujo valor foi 28,8 MJ/kg, permaneceu praticamente constante, quando comparado com o poder calorífico do carvão pirolítico derivado do reator de leito fixo, ou seja, 28,6 MJ/kg. A composição do gás pirolítico é visivelmente diferente nas experiências com o reator de leito fixo, quando comparada com o reator rotativo. O gás oriundo do reator de leito fixo é mais rico em hidrocarbonetos, enquanto que o gás oriundo do reator rotativo é mais rico em metano e em hidrogênio. Assim, a amostra gasosa obtida no reator de leito fixo tem poder calorífico mais elevado.

Ainda em 2005, KYARI *et al.*, realizaram experimentos com vários tipos de pneus, para obter a influência do tipo de pneu no rendimento dos produtos da pirólise. Foram usados sete tipos de pneus, que primeiramente foram secos e depois passados pelo processo de pirólise. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo construído, de aço-inox, com capacidade para 200 cm<sup>3</sup> e aquecido eletricamente. Aproximadamente 45 g da amostra de pneu foram colocadas no reator. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min., até que se atingisse a temperatura final de 500 °C. O tempo de residência foi de uma hora. O gás de saída do reator e passava por condensadores em série, onde o óleo era coletado e os incondensáveis passados por um cromatógrafo de gás. Depois de terminada a pirólise o reator era então reservado para resfriar e a malha era separada do carvão com ajuda de um ímã. A Figura 2.7 representa a unidade experimental utilizada por Kyari *et al.*(2005).

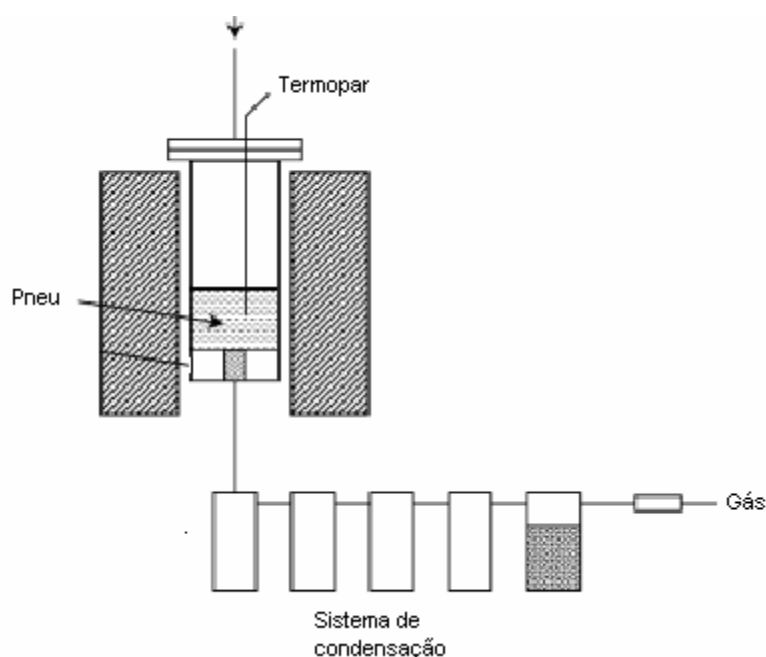


Figura 2.7 – Unidade do processo de pirólise (KYARI *et al.*, 2005)

Para cada marca de pneu usado no processo de pirólise, KYARI *et al* obtiveram pequenas variações no rendimento, tanto de carvão, quanto de óleo e gás. O rendimento do carvão pirolítico variou entre 37,5 % e 41,7 %, do óleo pirolítico entre 56,6 % e 60,1 % e o do gás entre 1,9 % – 3,7 %. Foram realizadas análises para o carvão pirolítico derivado de cada marca de pneu. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Análises do carvão pirolítico para cada marca de pneu (KYARI *et al.*, 2005).

| <b>Amostra</b> | <b>Área Específica<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Carbono Fixo (%)</b> | <b>Enxofre (%)</b> |
|----------------|----------------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| Debica         | 77,6                                         | 86,0                    | 2,0                |
| Eurotour       | 83,8                                         | 87,0                    | 3,0                |
| Dunlop         | 76,1                                         | 85,0                    | 1,7                |
| Goodyear       | 79,9                                         | 79,9                    | -                  |
| Courier        | 64,5                                         | 83,3                    | -                  |
| Michelin       | 71,7                                         | 85,3                    | 2,5                |
| Continental    | 74,4                                         | 78,9                    | 2,3                |

As análises realizadas no carvão pirolítico mostraram valores muito similares para cada amostra de pneu. Observa-se que tanto para a área específica, como para o carbono fixo e o teor de enxofre as variações foram significativas, ou seja, a marca de pneu utilizado no processo de pirólise interfere na qualidade dos produtos.

Os estudos referentes a pirólise de pneus inservíveis têm como maior objetivo eliminar um passivo ambiental e identificar as melhores condições operacionais para uma pirólise completa, obtendo produtos de qualidade e que possam ter utilidade no mercado.

Neste trabalho as variáveis trabalhadas foram temperatura e pressão e os valores de temperatura foram escolhidos segundo RODRIGUEZ *et al.* (2001). Seu estudo verificou que a pirólise passa a ter rendimentos de óleo e gás significativos a partir de 400°C e que, depois de atingir (500- 600) °C as variações nos rendimentos dos produtos tornam-se aproximadamente constantes. DIEZ *et al.* (2003), afirmam através de experimentos que a pirólise é completa na temperatura de 550 °C. O vácuo foi determinado segundo C. ROY *et al.* (1998), que afirmou através de seu estudo experimental que no processo de pirólise à vácuo o gás produzido é removido rapidamente do reator, evitando reações secundárias (Fast pyrolysis).

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização deste trabalho foi necessário adquirir vários materiais, sendo que os equipamentos utilizados na pirólise de pneus, como o forno de pirólise, os reatores, os condensadores e os vasos coletores de condensados foram projetados e construídos durante este trabalho.

#### **3.1 – Materiais**

A seguir serão apresentados os materiais utilizados neste trabalho.

##### **3.1.1 – Reagentes**

Na execução deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- Pneus;
- Carvão Pirolítico;
- Óleo Pirolítico;
- Coque;
- Moinha de Carvão Vegetal;
- Solução de Carbonato de Sódio 0,1 N;
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 N;
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,069 N;
- Solução de Hidróxido de Bário 0,1 N;
- Solução de Ácido Clorídrico 0,1 N;
- Solução de Ácido Nítrico 0,1 N;
- Solução de Fenolftaleína 10 g/L em Etanol a 95 %;
- Solução de Heliantina 1,0 g/L;
- Indicador Alaranjado de Metila;
- Biftalato de Potássio;
- Ácido Benzoico seco;
- Oxigênio sob alta pressão e livre de matérias combustíveis;

- Etanol com concentração de 99 %
- Água destilada;
- Gás Hélio ultrapuro (99,99 %);
- Nitrogênio líquido;
- Nitrogênio gasoso ultrapuro;

### 3.1.2 – Equipamentos

Os equipamentos a seguir serviram como infra-estrutura para o presente trabalho.

- Serra Hidráulica (ALJE);
- Pirolisador com capacidade de 3 kg de aço- carbono;
- Pirolisador com capacidade de 1 kg de aço- inox;
- Forno com capacidade até 1000 °C e com controlador N1100 (JUNG);
- Termopar Tipo K que suporte até 1050 °C (EXACTA);
- Sensor e Transmissor de Pressão (COLE PARMER – Modelo 68075-32);
- Indicador e Transmissor de Temperatura (WATLOW – Modelo SD31);
- Bomba à vácuo de (0 a -680) mmHg (PRISMATEC – Modelo 131);
- Placa de Aquisição de dados (NATIONAL INSTRUMENTS);
- Computador para aquisição de dados;
- Gás (GLP);
- Adsorômetro de N<sub>2</sub> (Quantachrome – Modelo Quantasorb Jr);
- Forno Mufla, com temperatura controlável até 1200 °C (QUIMIS);
- Estufa com temperatura controlável até 300 °C (BIOMATIC);
- Balança Analítica (SCIEN TECH – Modelo AS 210 – precisão de 0,0001 g);
- Balança co sensibilidade 0,01 g e capacidade 3 Kg (BALMAK);
- Viscosímetro Capilar (SCHOTT – Modelo ViscoSystem® AVS 350);
- Sistema Vibratório de peneiras;
- Peneiras: 80,100,200 e 270 mesh;
- Bomba Calorimétrica feita em metal- suporte até 300 psi;
- Vaso Calorimétrico feito em metal e de tamanho tal que a bomba fique completamente imersa no banho;

- Camisa Isolante capaz de envolver todo o vaso calorimétrico contendo circuito de ignição (ZAPKON);
- Agitador mecânico (FISATOM – Modelo 713, potência entre 70-130 W);
- Chapa Elétrica (QUINIS);
- Cronômetro (CRONOBIO);
- Termômetros com sensibilidade 0,002 °C e temperaturas entre 18 °C e 28 °C;
- Válvula Redutora de Oxigênio (UMF);
- Adaptador para ligar Válvula à Bomba Calorimétrica;
- Equipamento de Fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda (PANalytical – Modelo AXIOS Advanced);

### **3.1.3 – Vidrarias e artefatos de laboratório**

- Haste de agitação (Comprimento= 28 cm e diâmetro= 5,2 cm);
- Fio de Ignição;
- Dessecador;
- Bico de Bunsen;
- Condensadores de aço-inox;
- Vasos de condensado feito de aço-inox com capacidade de 1 L e 2 L;
- Mangueiras de silicone;
- Fósforo;
- Papel Indicador de pH;
- Imã;
- Luva de amianto;
- Pinça metálica de cabo longo;
- Suporte para agitador mecânico;
- Garras e suporte;
- Ferramentas;
- Vidraria e porcelanas laboratoriais em geral.

### **3.1.4 – Software**

O software citado a seguir foi utilizado na execução deste trabalho:

- *Software* STATISTICA versão 5.0;
- *Software* ORIGIN versão 4.1;
- *Software* LABVIEW versão 6.1.

### 3.2 – Métodos

A seguir são descritas as metodologias utilizadas neste trabalho.

#### 3.2.1– Caracterização das amostras

Foram realizadas primeiramente as análises de caracterização dos combustíveis, carvão vegetal e coque de petróleo. Em seguida foram feitas as mesmas análises para os produtos derivados da pirólise de pneus, carvão e óleo pirolíticos, a fim de comparar os resultados obtidos.

##### 3.2.1.1 – Granulometria da Mistura Carvão/Coque

O diâmetro médio das partículas da mistura carvão/coque, combustível usado atualmente pelo grupo Óxidos do Brasil, foi determinado pela técnica de peneiramento, realizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. A amostra foi colocada em um conjunto de peneiras de aberturas mostradas na Tabela 3.1, acopladas em um peneirador e mantidas sob agitação durante 40 minutos. Em seguida era determinada a massa contida em cada peneira por pesagem.

Tabela 3.1 – Diâmetro de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio (carvão/coque).

| Abertura (Mesh) | Abertura (mm) |
|-----------------|---------------|
| 80              | 0,177         |
| 100             | 0,149         |
| 200             | 0,074         |
| 270             | 0,053         |

Por peneiramento, o diâmetro médio das partículas da mistura de carvão e coque foi obtido a partir do modelo do diâmetro médio de Sauter, que é muito usado para representar uma distribuição de tamanho, mostrado na Equação 3.1:

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_1^n \frac{\Delta x}{d_p}} \quad (3.1)$$

Sendo que:

$\Delta x$ : fração retida na peneira.

$d_p$ : diâmetro médio de Sauter.

$d_{ps}$ : diâmetro da peneira.

### 3.2.1.2 – Umidade Total

Os testes de umidade total das amostras de coque, carvão vegetal e carvão pirolítico, foram realizados na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo método de secagem. Utilizou-se 3g de cada amostra, que foram colocadas na estufa em uma temperatura de 105°C, por um tempo de 24 horas. Em seguida estas amostras eram transferidas para um dessecador, onde permaneciam durante 40 minutos. Posteriormente fez-se a pesagem. A umidade total foi obtida em porcentagem e determinada por diferença de massa. A massa inicial de 3 g foi subtraída da massa residual que ficou no cadinho após ter permanecido por 24 horas na estufa e por 40 minutos no dessecador. O resultado é a umidade em massa.

### 3.2.2.3 – Umidade Higroscópia

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8293 Carvão Mineral – Determinação de Umidade, de dezembro de 1983, que prevê um procedimento para a determinação da umidade higroscópia através da evaporação da água existente no carvão e conseqüente perda de massa da amostra, quando esta é submetida a rígido controle de fluxo de ar, temperatura e tempo. Sendo que a umidade higroscópia é a água absorvida pelo carvão seco durante sua manipulação para análise. Esta norma foi usada para amostras de carvão vegetal, coque e carvão pirolítico, em que foi pesado 1g da amostra no pesa-filtro e levado à estufa a uma temperatura de 105°C a 110°C, por 40

minutos. Retirou-se o pesa filtro e o deixou por mais 20 minutos no dessecador e posteriormente foi determinada a massa.

#### **3.2.2.4 – Teor de Cinzas**

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8289 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Cinzas, de dezembro de 1983, que prevê um procedimento para a determinação de cinzas em carvão. O método se baseia na determinação da massa do resíduo, resultante da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera. Esta norma foi usada para amostras de carvão vegetal, coque e carvão pirolítico. Foram colocados nos cadinhos aproximadamente 1g da amostra e em seguida os cadinhos foram transferidos no forno mufla à temperatura de  $775^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ , próximos a entrada com a porta ligeiramente aberta, após cerca de 2 minutos, posicionou-se os recipientes no interior do forno mufla com a porta fechada, onde permaneceram por 60 minutos. Após a combustão completa os cadinhos foram colocados no dessecador onde permaneceram até o resfriamento da amostra.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 9842 Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas, de abril de 2006, que prevê o teor de cinzas na faixa de 0,001 % a 0,18 % em massa, em combustíveis destilados e residuais, combustíveis de turbina a gás, óleos crus, óleos lubrificantes, parafinas e outros produtos derivados de petróleo nos quais qualquer presença de material formador de cinzas é normalmente considerado impureza indesejável ou contaminante. A amostra colocada em um recipiente apropriado é inflamada e deixada queimar até restar somente cinzas e carbono. O resíduo de carbono é reduzido a cinzas por aquecimento em uma mufla a  $775^{\circ}\text{C}$  e resfriado, e tem sua massa determinada.

#### **3.2.2.5 – Determinação do Teor de Matérias Voláteis**

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8290 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Matérias Voláteis, de dezembro de 1983, que prevê um procedimento para a determinação de matérias voláteis em carvão. O método se baseia na determinação dos voláteis do carvão, desprendidos durante o aquecimento em forno elétrico na ausência de oxigênio, sob rígido controle da massa da

amostra, tempo e temperatura. Esta norma foi usada para amostras de carvão vegetal, coque e carvão pirolítico. Foram colocados nos cadinhos aproximadamente 1g da amostra e em seguida os cadinhos foram transferidos no forno mufla à temperatura de  $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ , próximos a entrada com a porta ligeiramente aberta, após cerca de 2 minutos, posicionou-se os recipientes no interior do forno mufla com a porta fechada, onde permaneceram por 5 minutos. Os cadinhos foram colocados no dessecador onde permaneceram até o resfriamento..

### 3.2.2.6 - Determinação do Carbono Fixo

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8299 Carvão Mineral – Determinação do Carbono Fixo, de dezembro de 1983, que prevê um procedimento para a determinação do teor de carbono fixo em carvão. Foram realizados testes para amostras de carvão vegetal, coque e carvão pirolítico. O método se baseia na determinação do teor de carbono fixo do carvão em base seca através de cálculos, a partir do somatório dos teores de cinza e matéria volátil da amostra de carvão.

### 3.2.2.7 – Perda ao Fogo

A Perda ao Fogo das amostras de carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico, foi medida através do cálculo da massa. Um cadinho foi calcinado a  $1000^{\circ}\text{C}$ , em seguida foi levado para o dessecador, depois de resfriado foi pesado. Dentro do cadinho foi colocado 1 grama da amostra em estudo e levado ao forno mufla por um período de 1 hora a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Depois de resfriado no dessecador foi obtida a massa, e a perda ao fogo foi obtida pela Equação 3.2.

$$PF = \frac{(mc + mi) - (mc + mf)}{(mi)} 100 \quad (3.2)$$

Sendo que:

PF: Perda ao Fogo.

mc: massa do cadinho.

mi: massa inicial de amostra.

mf: massa final da amostra.

A Figura 3.1 apresenta a foto do forno mufla, no qual foram realizadas as análises de teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e perda ao fogo.



Figura 3.1 – Foto do Forno Mufla. (www.machine@machine.com.br)

### 3.2.2.8 - Composição química

Uma análise química semi-quantitativa das amostras de carvão vegetal, coque, pneu, carvão pirolítico e óleo pirolítico foi realizada por Fluorescência de Raios X (FRX). A análise foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizando um Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X modelo Axios Advanced da Panalytical. A amostra foi prensada formando uma pastilha e levada ao equipamento.

A Figura 3.2 apresenta a foto do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de raios X em que foram realizadas as análises semi-quantitativas para determinação de composição química das amostras de combustíveis.



Figura 3.2 – Foto do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X (SILVA, 2007).

### 3.2.2.9 - Área específica BET

A área específica do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico foi determinada pelo método de BET no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas foram realizadas em um equipamento Quantasorb Jr. da Quantachrome dotado de um detector de condutividade térmica. A amostra de carvão pirolítico eram previamente seca em fluxo de hélio a 423 K, durante 12 horas. A adsorção de nitrogênio na temperatura de nitrogênio líquido era realizada em diferentes pressões parciais de N<sub>2</sub> e He. Variou-se a pressão parcial P/P<sub>0</sub> entre 0,05 a 0,25.

A Figura 3.3 apresenta a foto do equipamento Quantasorb Jr. utilizado para determinar a área específica das amostras.



Figura 3.3 – Foto do Quantasorb Jr. (FEQUI/ UFU).

### 3.2.2.10 – Teor de Enxofre

Uma análise para determinação do teor de enxofre foi feita nas amostras de carvão vegetal, coque, pneu, carvão pirolítico e óleo pirolítico seguindo a norma (ASTM D-1552) e foi realizada pelo Setor de Serviços Técnicos Especializados (SSTE) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

### 3.2.2.11 - Densidade ( $\rho$ )

A densidade das amostras de óleo pirolítico foi determinada por pesagem. Foi utilizado um balão volumétrico de volume já estabelecido, adicionou-se a amostra de óleo pirolítico até o volume indicado pelo balão, em seguida foi realizada a pesagem considerando apenas a massa do óleo. Utilizando-se o volume (cm<sup>3</sup>) e a massa (g) foi calculado o valor da densidade pela Equação 3.3:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

Sendo que:

$\rho$ : Densidade.

m: massa da amostra.

V: volume da amostra.

### 3.2.2.12 - Determinação da Viscosidade

As medidas de viscosidade das amostras de óleo pirolítico foram realizadas na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando-se um viscosímetro capilar (SCHOTT – Modelo ViscoSystem® AVS 350). O capilar escolhido para realização dos testes foi o de número 100, para fluidos com viscosidade variando de 3cP a 15 cP, e suas constantes tabeladas eram: K=0,015,  $\Phi=0,63\text{mm}$  e  $\delta$  tendendo a zero. O viscosímetro foi instalado adequadamente no suporte das fotocélulas e as amostras de óleo foram colocadas até completar aproximadamente a metade do reservatório, em seguida foram acoplados os terminais A e B ao sistema de sucção. Neste instante o fluido foi bambeado no sentido de A para B. O fluido foi deslocado do reservatório, passando pelo capilar, até preencher totalmente o reservatório R1 e parte do R2. Quando o fluido atingiu o ponto Limite Máximo de Preenchimento (LM) a sucção foi interrompida. Neste instante o fluido começou a escoar no sentido inverso ao descrito anteriormente. Quando a superfície livre passou pela fotocélula superior, a contagem do tempo foi iniciada até que a mesma passasse pela fotocélula inferior. Este intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) representa o intervalo requerido e foi utilizado para determinar a viscosidade cinemática pela Equação (3.4):

$$v = K(\Delta t - \delta) \quad (3.4)$$

Utilizando-se o valor da viscosidade cinemática ( $v$ ) e o valor da densidade ( $\rho$ ) foi calculado o valor da viscosidade aparente ( $\mu$ ) pela Equação (3.5):

$$\mu = \eta \cdot \rho \quad (3.5)$$

Foi utilizado o banho, pois as medidas de viscosidade foram nas temperaturas de 21,5°C, 65°C e 82,20°C.

A Figura 3.4 apresenta a foto do Viscosímetro Capilar ViscoSystem® AVS 350 utilizado para realizar as medidas de viscosidade do óleo derivado da pirólise.



Figura 3.4 – Foto do Viscosímetro Capilar ViscoSystem® AVS 350 (FEQUI/UFU).

### 3.2.2.13 – Determinação do Poder Calorífico

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8633 Carvão Vegetal – Determinação do Poder Calorífico, de outubro de 1984, que prevê um procedimento para a determinação do poder calorífico superior do carvão vegetal a volume constante, em uma bomba calorimétrica. Esta norma foi usada para amostras de carvão vegetal. Foi colocado no cadinho aproximadamente 1g da amostra e em seguida o cadinho foi transferido para o interior da bomba calorimétrica, que continha 5 mL de água destilada. Dentro do cadinho foi passado um fio de ignição que era ligado à bomba. A mesma foi fechada e carregada lentamente com oxigênio a uma pressão de 3,0 MPa. A bomba calorimétrica foi colocada dentro do vaso calorimétrico com quantidade de água suficiente para cobri-la, e em seguida o vaso foi transferido para dentro da camisa isolante. O agitador foi ligado e a temperatura registrada. Quando a mesma se estabilizou, foi dada a ignição e novamente a temperatura foi anotada até se estabilizar. A bomba foi aberta e seu interior foi lavado com água destilada. Esta água foi levada à fervura e em seguida titulada com solução de hidróxido de bário, utilizando-se solução de fenolftaleína como indicador. Foi acrescentado

20 mL de solução de carbonato de sódio e novamente a solução foi titulada com solução de ácido clorídrico, utilizando-se solução de heliantina como indicador. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira MB-2850 Coque – Determinação do Poder Calorífico Superior, de junho de 1990, que prevê um procedimento para a determinação do poder calorífico superior do coque a volume constante, em uma bomba calorimétrica. Esta norma foi usada para amostras de coque, pneu, carvão pirolítico e óleo pirolítico. O procedimento foi o mesmo descrito anteriormente pela norma de determinação do poder calorífico de carvão vegetal, sendo que, quando a bomba foi aberta, seu interior foi lavado com água destilada, e imediatamente titulada com solução de hidróxido de sódio, utilizando-se alaranjado de metila como indicador.

A Figura 3.5 apresenta a foto da bomba calorimétrica utilizada para medir o poder calorífico das amostras em análise.



Figura 3.5 – Foto da Bomba Calorimétrica usada para medir o poder calorífico.

## **CAPÍTULO 4**

### **PROCESSO DA PIRÓLISE DE PNEUS**

A Pirólise de Pneus foi realizada na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

#### **4.1 - Construção e Montagem dos Equipamentos**

O forno de pirólise foi projetado para suportar uma temperatura máxima de 1000 °C e foi construído pela fábrica Fornos Jung Ltda, localizada em Blumenau no estado de Santa Catarina. Este forno dispunha de um controlador de tempo e temperatura de aquecimento, resfriamento e patamar. O controlador era da marca Novus, modelo N1100.

A Figura 4.1 apresenta a foto do forno de pirólise utilizado para realizar os ensaios de pirólise de pneumáticos inservíveis.



Figura 4.1 – Foto do forno de pirólise.

A Figura 4.2 apresenta a foto do controlador de tempo e temperatura que acompanha o forno de pirólise.



Figura 4.2 – Foto do controlador N1100 do forno de pirólise.

Foram projetados e construídos dois reatores, também chamados de pirolizadores. O primeiro reator a ser construído foi feito de aço-inox e com capacidade para 1 kg de pneu, este reator foi nomeado durante os experimentos de R1. O segundo reator a ser construído foi feito de aço-carbono, que é um material com valor mais acessível, a fim de verificar a sua resistência com temperaturas elevadas e com capacidade maior que o R1, 3 kg de pneu, a fim de produzir quantidades de produtos suficientes para realizar a caracterização dos mesmos. Este reator foi nomeado durante os experimentos de R2.

A Figura 4.3 apresenta a foto do reator R1 utilizado para alguns testes de pirólise de pneus.



Figura 4.3 – Foto do reator R1 construído de aço-inox

A Figura 4.4 apresenta a foto do reator R2 utilizado para alguns testes de pirólise de

pneus. Em que se verifica certo desgaste do material, aço-carbono, quando o reator foi submetido à temperaturas mais elevadas.



Figura 4.4 – Foto do reator R2 construído de aço-carbono.

A tampa de cada reator apresentava três saídas de  $\frac{1}{4}$ " cada: uma saída para conectar o termopar tipo K da marca (ECXATA) apresentado na Figura 4.5, outra saída para conectar o sensor e transmissor de pressão (COLE PARMER) apresentado na Figura 4.6 e uma última saída por onde ocorria a exaustão dos gases com auxílio de uma bomba à vácuo da marca (PRISMATEC) apresentada na Figura 4.7.



Figura 4.5 – Foto do termopar tipo K.



Figura 4.6 – Foto do sensor e transmissor de pressão (Cole Parmer – 68075-32).



Figura 4.7 – Foto da bomba à vácuo PRISMATEC - 131.

O termopar tipo K foi conectado ao indicador e transmissor de temperatura (WATLOW) que, juntamente com o sensor e transmissor de pressão, foram conectados à placa de aquisição de dados, ligada a um computador como mostrada na Figura 4.8.

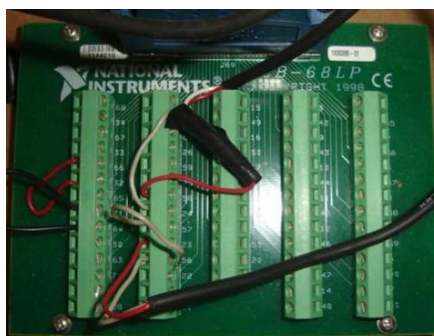


Figura 4.8 – Foto da placa de aquisição de dados.

Na pirólise de pneus utilizando-se o reator R1, o sistema de exaustão dos gases

constituía-se de dois condensadores de aço-inox, que eram conectados a dois kitsatos de vidro. O último kitsato era conectado à bomba à vácuo, na saída da bomba foi conectada uma mangueira de silicone. Na extremidade da mangueira havia um bico de bunsen por onde os gases eram queimados.

Para os ensaios de pirólise utilizando o reator R1 foi trabalhado:

- Temperatura:  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Pressão:  $P = 0\text{ mmHg}$ ,  $P = -300\text{ mmHg}$ ,  $P = -400\text{ mmHg}$  e  $P = -500\text{ mmHg}$ .

A Figura 4.9 mostra a unidade de pirólise de pneus montada e utilizando-se o reator R1.



Figura 4.9 – Foto da unidade de pirólise, utilizando-se o reator R1 (FEQUI/ UFU).

Na pirólise de pneus utilizando-se o reator R2, o sistema de exaustão dos gases constituía-se de três condensadores, sendo um de vidro e dois aço-inox, que eram conectados a três vasos coletores de condensado, sendo um de vidro e dois de aço-inox. O último vaso coletor era conectado a uma bomba de vácuo, na saída da bomba foi conectada uma mangueira de silicone. Na extremidade da mangueira havia um bico de bunsen por onde os gases eram queimados.

Para os ensaios de pirólise utilizando o reator R2 foi trabalhado:

- Temperatura:  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Pressão:  $P = 0\text{ mmHg}$ ,  $P = -250\text{ mmHg}$  e  $P = -500\text{ mmHg}$ .

A Figura 4.10 mostra a unidade de pirólise de pneus montada e utilizando-se o reator R2.



Figura 4.10 – Foto da unidade de pirólise utilizando o reator R2.

#### 4.2 - Execução dos ensaios:

Para obter-se maior quantidade de produtos derivados da pirólise de pneus, o sistema praticamente mais usado foi utilizando o reator R2 .

A Figura 4.11 apresenta esquematicamente a unidade de pirólise utilizada para se retirar os produtos pirolíticos suficientes para serem analisados.

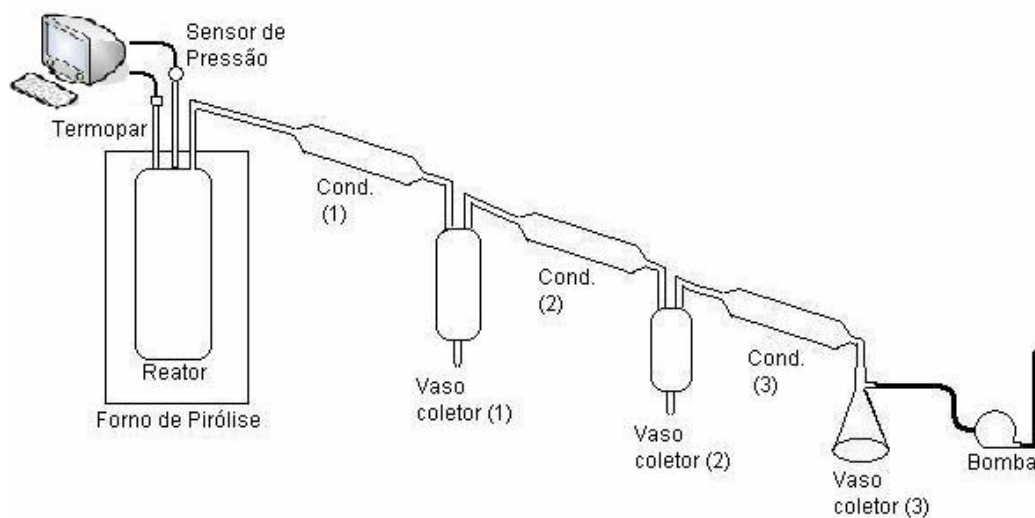


Figura 4.11 – Foto do esquema da unidade de pirólise.

Para cada experimento foi usada uma temperatura combinada com cada uma das pressões citadas, onde foram gerados nove experimentos, como mostra a Equação 4.1. As variáveis e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 4.1.

$$3^k = 3^2 = 9 \text{ experimentos} \quad (4.1)$$

Tabela 4.1 – Níveis das variáveis temperatura e Pressão.

| Ensaio | Temperatura (°C) | Nível | Pressão (mmHg) | Nível |
|--------|------------------|-------|----------------|-------|
| 1      | 400              | -1    | 0              | -1    |
| 2      | 500              | 0     | -250           | 0     |
| 3      | 600              | +1    | -500           | +1    |
| 4      | 400              | -1    | 0              | -1    |
| 5      | 500              | 0     | -250           | 0     |
| 6      | 600              | +1    | -500           | +1    |
| 7      | 400              | -1    | 0              | -1    |
| 8      | 500              | 0     | -250           | 0     |
| 9      | 600              | +1    | -500           | +1    |

Primeiramente os pneus inservíveis foram recolhidos em borracharias e levados para a Oficina da Faculdade de Engenharia Química, onde foram cortados utilizando-se uma serra hidráulica da marca (ALJE) em tiras transversais de 5 a 8 cm de largura, como mostrada na Figura 4.12. Estas tiras foram pesadas e colocadas dentro do reator com capacidade para 3 kg de pneus.



Figura 4.12 – Foto da tiras de pneus para serem pirolisadas.

Durantes os ensaios a temperatura foi ajustada no controlador N1100, marca Novus, do forno de pirólise e a pressão ajustada na bomba a vácuo, marca Prismatec.

O forno de pirólise foi mantido ligado durante duas horas, para atingir a temperatura estipulada e garantir-se a pirólise completa. A pirólise foi realizada aquecendo-se o reator

numa faixa de aproximadamente (2 - 3) °C/min, até que o valor máximo estipulado de temperatura fosse atingido. Durante o processo, foi marcado o tempo de início de formação de gases e de óleo. Depois que o forno era desligado, fazia-se o recolhimento do óleo nos vasos de condensado, que eram pesados e separados em galões de plástico. O reator demorava cerca de 5 horas para resfriar. Depois de resfriado o mesmo era aberto e o carvão pirolítico e a malha de aço retirados e pesados. A separação da malha de aço foi feita manualmente com ajuda de um ímã. A massa de carvão, óleo e malha derivados da pirólise eram determinadas por pesagem e a massa de gás foi obtida por balanço de massa utilizando-se a Equação 4.2.

$$m_{cp} + m_{op} + m_m + m_g = 3 \quad (4.2)$$

Sendo que:

$m_{cp}$ : massa do carvão pirolítico determinada por pesagem;

$m_{op}$ : massa do óleo pirolítico determinada por pesagem;

$m_m$ : massa da malha de aço determinada por pesagem;

$m_g$ : massa do gás pirolítico determinada pela equação 4.2.

Assim foram obtidos os rendimentos representados em percentagem em massa, dos produtos: carvão pirolítico, óleo pirolítico, malha de aço e o gás pirolítico.

A Figura 4.13 apresenta o carvão pirolítico derivado da pirólise de pneus.



Figura 4.13 – Foto do carvão pirolítico.

A Figura 4.14 apresenta o óleo pirolítico derivado da pirólise de pneus.

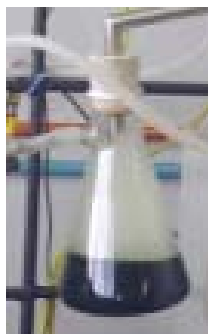


Figura 4.14 – Foto do óleo pirolítico.

A Figura 4.15 apresenta a malha de aço derivada da pirólise de pneus.



Figura 4.15 – Foto da malha de aço.

A Figura 4.16 apresenta a chama produzida pelos gases derivados da pirólise de pneus.



Figura 4.16 – Foto da chama produzida pelos gases da pirólise.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS

#### 5.1 – Resultados da caracterização dos combustíveis usados atualmente (carvão vegetal e coque).

##### 5.1.1 – Análise Granulométrica

Foi realizada uma caracterização inicial dos combustíveis usados atualmente nas indústrias de cal (carvão vegetal e coque), para fins de comparação com os dados de caracterização dos combustíveis resultantes da pirólise de pneus (carvão pirolítico e óleo pirolítico).

Foi feito um peneiramento, a fim de se obter a granulometria dos combustíveis. Os resultados do peneiramento da mistura de carvão e coque na proporção de 80 % de carvão e 20 % de coque, usados em um dos fornos da empresa Óxidos do Brasil, encontram-se na Tabela 5.1. A distribuição acumulativa dos dados experimentais encontra-se na Figura 5.1. Foram utilizados 408,22 g da mistura.

Tabela 5.1 – Dados de peneiramento da mistura de carvão vegetal e coque.

| Sistema Tyler (Mesh) | Massa retida (g) | Fração retida ( $\Delta x$ ) | D (mm) * | X      |
|----------------------|------------------|------------------------------|----------|--------|
| 80                   | 111,76           | 0,2737                       | 0,177    | 0,7262 |
| -80 +100             | 25,74            | 0,06305                      | 0,149    | 0,6631 |
| -100 +200            | 113,00           | 0,2768                       | 0,074    | 0,3863 |
| -200 +270            | 29,75            | 0,0715                       | 0,053    | 0,3147 |
| -270                 | 127,22           | 0,3116                       | 0,297    | 0,0031 |

\*D representa a dimensão característica que no caso é o espaçamento da abertura de peneira.

\*\*X corresponde à fração em massa de partículas com diâmetro menor que D.

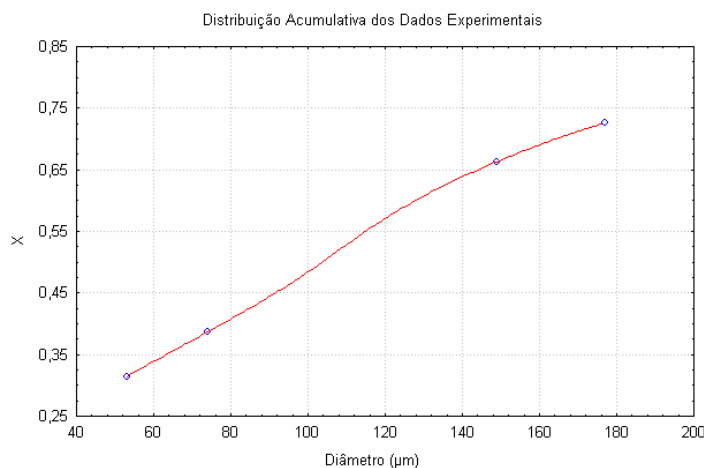


Figura 5.1 - Distribuição acumulativa dos dados experimentais.

Com os resultados da distribuição granulométrica foram testados os modelos clássicos de distribuição granulométrica, sendo que o modelo RRB (Rosin-Rammler-Bennett) foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Os resultados da regressão, com quadrado do coeficiente de correlação, parâmetros do modelo  $N$  e  $D^*$ , são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Dados da regressão do peneiramento da mistura carvão e coque.

| Parâmetros        |      | Coefficiente de Correlação |
|-------------------|------|----------------------------|
| $D^*$             | $N$  | $R^2$                      |
| 138 $\mu\text{m}$ | 1,06 | 0,996                      |

A escolha do modelo (RRB) também foi influenciada pela análise dos resíduos, apresentada na Figura 5.2, na qual foi verificado que o valor observado experimentalmente se adequou bem ao valor predito pelo modelo. Através do ajuste RRB, obteve-se então o parâmetro  $d^*=138 \mu\text{m}$ , que representa que 63,2% das partículas têm diâmetro menor que 138  $\mu\text{m}$ .

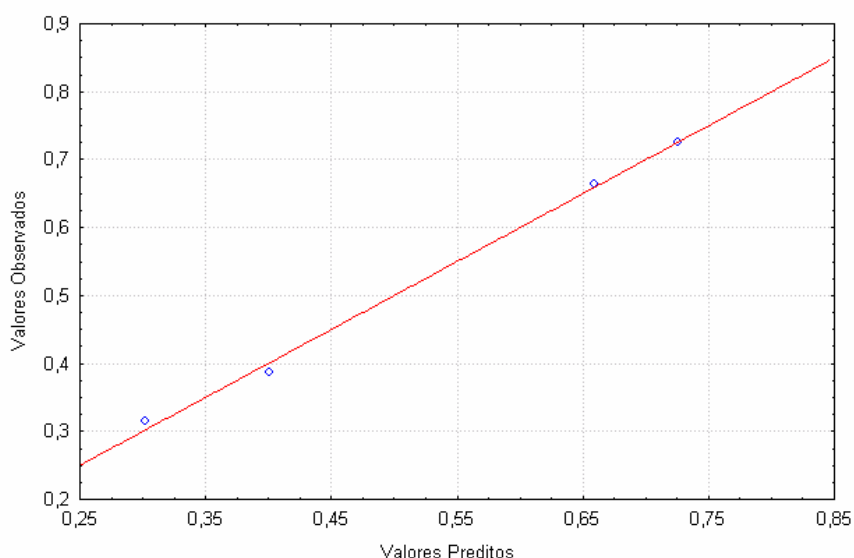


Figura 5.2 – Gráfico de valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.

O diâmetro médio de Sauter da mistura carvão (80%) e coque (20%), encontrado através dos resultados de distribuição granulométrica por peneiramento, foi de 63,59  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.2 – Umidade Total, Umidade Higroscópica, Matéria Volátil, Carbono Fixo, Cinzas e

### Perda ao Fogo.

Nota-se através da Tabela 5.3 que, a umidade total das duas amostras em estudo são relativamente iguais. Quando esses combustíveis (carvão vegetal e coque) saem do silo para serem queimados nos fornos calcinadores, são passados por um secador para redução de sua umidade, pois agregam grande quantidade de água. Verifica-se também pelos valores de umidade higroscópica que o carvão vegetal tem maior capacidade de agregar água.

Através de análises foi determinada a percentagem de matéria volátil, carbono fixo e cinzas nos combustíveis em estudo. Isto é, a percentagem da amostra que queima no estado gasoso (matéria volátil) e no estado sólido (carbono fixo), e uma indicação do material residual (cinzas). Os resultados estão expressos na Tabela 5.3. Verifica-se que o coque é considerado um combustível com características superiores às características do carvão vegetal pois apresenta menor teor de matéria volátil, alto teor de carbono fixo e nenhum resíduo resultante da sua queima.

Os resultados de perda ao fogo (massa que se perde com a queima) também estão representados na Tabela 5.3. Verifica-se que a massa residual do coque depois da queima é praticamente inexistente.

Tabela 5.3 – Resultados do carvão vegetal e do coque: umidades, matéria volátil, carbono fixo, cinzas e perda ao fogo.

| Amostra               | Umidade Total(%) | Umidade Higroscópica (%) | Matéria Volátil (%) | Carbono Fixo (%) | Cinzas (%)  | Perda ao Fogo (%) |
|-----------------------|------------------|--------------------------|---------------------|------------------|-------------|-------------------|
| <b>Carvão Vegetal</b> | 9,17             | 5,38 ± 0,3               | 29,1 ± 0,2          | 57,17            | 13,73 ± 0,6 | 96,03             |
| <b>Coque</b>          | 8,16             | 1,04 ± 0,04              | 9,59 ± 0,1          | 90,41            | 0           | 99,81             |

#### 5.1.3 – Análise Composicional

Foi realizada uma análise composicional, nas amostras de combustíveis em estudo, para verificar a possibilidade de emissões de dioxinas e furanos durante a queima dos mesmos. Dioxinas são compostos tricíclicos e halogenados (que são formados por dois anéis benzênicos ligados por dois oxigênios) produzidos indesejavelmente durante processos químicos que envolvem reações com o cloro (Cl) e apresentam toxicidade aguda e crônica. Os furanos são compostos semelhantes às dioxinas que se diferem por possuírem um oxigênio a

menos. Através de análises de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X foram identificados as principais impurezas contidas nas amostras carvão vegetal e coque. Os resultados da composição química para o carvão vegetal e o coque encontram-se na Tabela 5.4. Contudo vale lembrar que a fluorescência de Raios-X feita para as amostras em estudo é uma análise semi-quantitativa e não expressa as percentagens da amostra total. As percentagens citadas são baseadas somente nos compostos que a fluorescência consegue identificar. Os resultados estão expressos em base de óxidos.

Tabela 5.4 – Resultados da composição química do carvão vegetal e do coque.

| <b>Amostra</b>                     | <b>Carvão Vegetal (%)</b> | <b>Coque (%)</b> |
|------------------------------------|---------------------------|------------------|
| <b>MgO</b>                         | 0,44                      | -                |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,24                      | -                |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 15,5                      | 0,7              |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 2,79                      | 5,47             |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 1,28                      | 73,9             |
| <b>Cl</b>                          | 0,63                      | -                |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 6,87                      | -                |
| <b>Cão</b>                         | 34,4                      | 2,99             |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 1,51                      | -                |
| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | -                         | 5,2              |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,92                      | -                |
| <b>MnO</b>                         | 1,08                      | -                |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 31,5                      | 6,48             |
| <b>NiO</b>                         | -                         | 5,09             |
| <b>CuO</b>                         | 0,12                      | -                |
| <b>ZnO</b>                         | 0,15                      | 0,22             |
| <b>Rb<sub>2</sub>O</b>             | 0,05                      | -                |
| <b>SrO</b>                         | 0,34                      | -                |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | 0,1                       | -                |

Nota-se a presença de Al, Si, P e S para as duas amostras em estudo. Observa-se ainda, a presença de Cl somente na amostra de carvão vegetal, o que gera preocupação quanto as emissões de furanos e dioxinas durante a queima. Cabe salientar que a quantidade de enxofre encontrado na amostra de coque através das análises de espectroscopia de fluorescência de Raios-X foi elevada. Como esta análise não quantifica a percentagem exata de todos os compostos foi realizada uma análise específica para determinação do enxofre presente em cada amostra. Órgãos governamentais vêm exigindo a redução de enxofre emitido na atmosfera, pois o enxofre emitido durante a queima de combustíveis é considerado um grave problema ambiental e econômico devido a sua ação corrosiva e a formação de gases

tóxicos como SO<sub>x</sub>, causando chuvas ácidas. Os teores de enxofre encontrados nas amostras de carvão vegetal e coque estão representados na Tabela 5.5. Verifica-se baixa quantidade de enxofre contida em ambas as amostras.

Tabela 5.5 – Resultados do teor de enxofre do carvão vegetal e do coque.

| <b>Amostra</b>        | <b>Teor de Enxofre (%)</b> |
|-----------------------|----------------------------|
| <b>Carvão Vegetal</b> | 0,0195 ± 0,0014            |
| <b>Coque</b>          | 0,714 ± 0,001              |

#### 5.1.4 – Poder Calorífico

A característica mais importante para um combustível é o seu poder calorífico, que é a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será a energia contida. Assim foram realizadas análises para se determinar o poder calorífico do carvão vegetal e do coque. Os resultados de poder calorífico estão expressos na Tabela 5.6. Nota-se que o poder calorífico do coque é maior que o poder calorífico do carvão vegetal.

Tabela 5.6 – Resultados do poder calorífico do carvão vegetal e do coque.

| <b>Amostra</b>        | <b>Poder Calorífico (MJ/kg)</b> |
|-----------------------|---------------------------------|
| <b>Carvão Vegetal</b> | 25,41 ± 0,34                    |
| <b>Coque</b>          | 35,41 ± 0,21                    |

Os resultados das análises do carvão vegetal e do coque apresentaram-se valores dentro do esperado, com o valor de poder calorífico do coque relativamente alto quando comparado com o poder calorífico do carvão vegetal e baixo teor de enxofre para os dois combustíveis em análise. O carvão vegetal apresentou características semelhantes ao coque, com poder calorífico um pouco mais baixo que o coque e teor de cinzas mais elevado.

#### 5.1.5 – Área Específica

A área específica do carvão vegetal foi determinada a fim de se comparar com a área específica do carvão pirolítico, caso o mesmo fosse usado para outros fins. A área do carvão

vegetal é observada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultado da área específica do carvão vegetal.

| <b>Amostra</b>        | <b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b> |
|-----------------------|------------------------------------------|
| <b>Carvão Vegetal</b> | 56,07                                    |

## 5.2 – Resultados do rendimento dos produtos da pirólise.

### 5.2.1 – Reator R1

No reator R1 foram utilizadas as seguintes condições:

T = 500 °C;

P = 0 mmHg, P = -300 mmHg, P = -400 mmHg e P = -500 mmHg.

Os resultados dos rendimentos em percentagem de massa obtidos na pirólise de pneus então representados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados de rendimento da pirólise do reator R1 à T = 500 °C.

| <b>Rendimento (%)</b> |                          |                        |                       |                     |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| <b>P (mmHg)</b>       | <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>Óleo Pirolítico</b> | <b>Gás Pirolítico</b> | <b>Malha de Aço</b> |
| 0                     | 34,85                    | 44,9                   | 6,9                   | 13,35               |
| -300                  | 35,12                    | 46,46                  | 8,73                  | 9,69                |
| -400                  | 36,27                    | 44,9                   | 8,08                  | 10,75               |
| -500                  | 36,34                    | 40,32                  | 12,86                 | 10,48               |

Foi feita uma normalização dos dados da pirólise, retirando-se a malha, para obter um valor real das porcentagens, ou seja, a quantidade de borracha transformada em óleo, carvão ou gás. Os dados normalizados estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R1 em base normalizada à  $T = 500^{\circ}\text{C}$ .

| Rendimento (%) |                   |                 |                |
|----------------|-------------------|-----------------|----------------|
| P (mmHg)       | Carvão Pirolítico | Óleo Pirolítico | Gás Pirolítico |
| 0              | 40,22             | 51,82           | 7,96           |
| -300           | 38,88             | 51,44           | 9,67           |
| -400           | 40,63             | 50,3            | 9,05           |
| -500           | 40,59             | 45,04           | 14,36          |

Utilizando-se o reator R1 foi observado que o rendimento de carvão pirolítico quase não foi influenciado pelo vácuo mantendo-se com rendimentos aproximadamente constantes. O rendimento de óleo pirolítico também não sofreu grandes variações, mas cabe salientar que o máximo rendimento de óleo foi obtido utilizando vácuo de (-300 a 0) mmHg. Já para o gás o rendimento de gás aumentou com o aumento do vácuo. Os dados apresentados na Tabela 5.9 estão representados pelo gráfico mostrado na Figura 5.3.

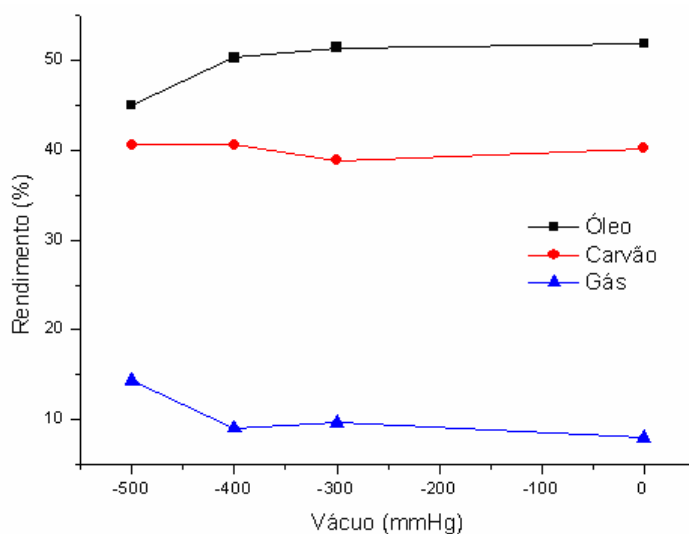


Figura 5.3 – Rendimento dos produtos pirolítico em função do vácuo no reator R1.

### 5.2.2 – Reator R2

No processo de pirólise utilizando-se o reator R2, foram trabalhadas pressões que variaram entre -500 mmHg a 0 mmHg e temperaturas que variaram entre  $400^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , para cada combinação de pressão e temperatura foram obtidos diferentes rendimentos de carvão, óleo e gás pirolíticos como é mostrado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R2.

| <b>Amostra</b>           | <b>Rendimento (%)</b> |                |                |
|--------------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 39,05                 | 37             | 35,24          |
| <b>P=-250</b>            | 40,43                 | 36,19          | 35,89          |
| <b>P=-500</b>            | 41,35                 | 35,18          | 36,2           |
| <b>Óleo Pirolítico</b>   | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 34,1                  | 35,62          | 35,82          |
| <b>P=-250</b>            | 33,88                 | 36             | 36,46          |
| <b>P=-500</b>            | 33,12                 | 34,31          | 36,36          |
| <b>Gás</b>               | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 15,72                 | 14,3           | 15,68          |
| <b>P=-250</b>            | 13,8                  | 14,35          | 15,17          |
| <b>P=-500</b>            | 14,01                 | 17,68          | 15,77          |
| <b>Malha de aço</b>      | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 11,13                 | 13,08          | 13,26          |
| <b>P=-250</b>            | 11,89                 | 13,46          | 12,48          |
| <b>P=-500</b>            | 11,52                 | 12,83          | 11,67          |

Foi feita uma normalização dos dados da pirólise, retirando-se a malha, para obter um valor real das percentagens, ou seja, a quantidade de borracha transformada em óleo, carvão ou gás. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.11 .

Tabela 5.11 – Resultados do rendimento da pirólise do reator R2 em base normalizada.

| <b>Amostra</b>           | <b>Rendimento (%)</b> |                |                |
|--------------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P = 0</b>             | 43,94                 | 42,57          | 40,62          |
| <b>P = -250</b>          | 45,88                 | 41,81          | 41             |
| <b>P = -500</b>          | 46,73                 | 40,35          | 40,99          |
| <b>Óleo Pirolítico</b>   | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P = 0</b>             | 38,37                 | 40,98          | 41,3           |
| <b>P = -250</b>          | 38,45                 | 41,6           | 41,66          |
| <b>P = -500</b>          | 37,43                 | 39,36          | 41,16          |
| <b>Gás</b>               | <b>T=400°C</b>        | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P = 0</b>             | 17,69                 | 16,45          | 18,08          |
| <b>P = -250</b>          | 15,67                 | 16,2           | 17,34          |
| <b>P = -500</b>          | 15,84                 | 20,28          | 17,85          |

A seguir foi realizada uma breve discussão sobre o rendimento em massa dos produtos da pirólise de pneus variando a temperatura e a pressão.

- **Carvão Pirolítico**

A variação no rendimento do carvão pirolítico mostrada neste trabalho (40,55 – 46,73) % foi semelhante à encontrada experimentalmente por RODRIGUEZ *et al.* (2001) (44,2 – 55,9) %. Observa-se que o rendimento do carvão pirolítico não é influenciado pela pressão.

Na Figura 5.4, pode-se observar que o comportamento da percentagem de carvão pirolítico produzida para as três curvas de pressão são bastante similares. Observa-se também que com o aumento da temperatura, o rendimento de carvão derivado da pirólise diminui significativamente, como afirmado por TENG *et al.* apud CUNLIFFE & WILLIAMS (1998), RODRIGUEZ *et al.* (2001) e DIEZ *et al.* (2004). O decréscimo no rendimento de carvão pirolítico em função do aumento da temperatura pode ser explicado pelo maior desprendimento de compostos da borracha, como por exemplo, hidrocarbonetos. Para temperaturas mais baixas estes compostos ainda continuam presentes no carvão pirolítico, aumentando-se assim seu rendimento mesmo depois de terminada a pirólise.

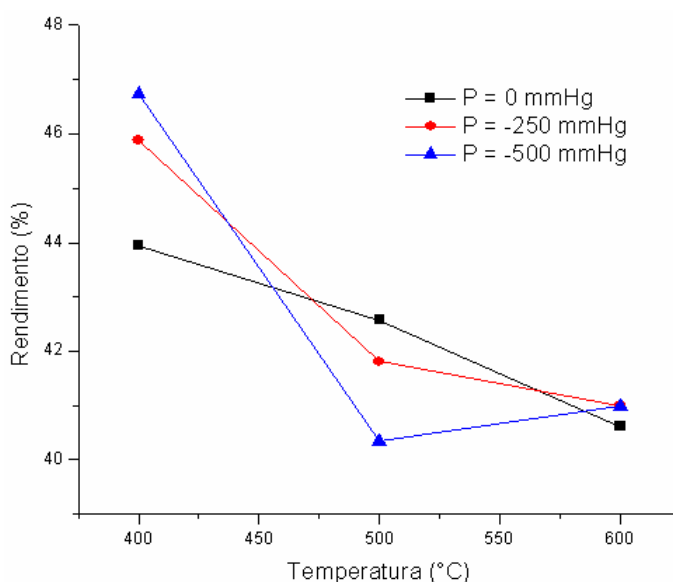


Figura 5.4 – Rendimento em carvão pirolítico em função da temperatura.

- **Óleo Pirolítico**

Para o óleo pirolítico foi observado um influência tanto da pressão quanto da temperatura, com valores de rendimento variando entre 37,43 % e 41,66 %, como mostrado na Tabela 5.11. Estes rendimentos são muito semelhantes aos rendimentos encontrados por DIEZ *et al.* (2004). Como observado por ROY *et al.* (1999), aumentando-se o vácuo, o rendimento de óleo aumenta. Mas é observado neste experimento que o maior valor de rendimento de óleo é para  $P = -250$  mmHg. A influência dessas variáveis é notada na Figura 5.5. O maior rendimento de óleo é observado na  $T = 500$  °C, isto já havia sido confirmado por LUCCHESI & MASCHIO (1983) apud CUNLIFFE & WILLIAMS (1983) e por LI *et al.* (2004), que obteve 45 % de óleo na  $T = 500$  °C. Nota-se que a partir dessa temperatura as variações no rendimento são muito baixas, exceto para a curva que representa  $P = -500$  mmHg. Este comportamento pode ser explicado pelo uso de diferentes tipos de pneus durante os testes de pirólise.

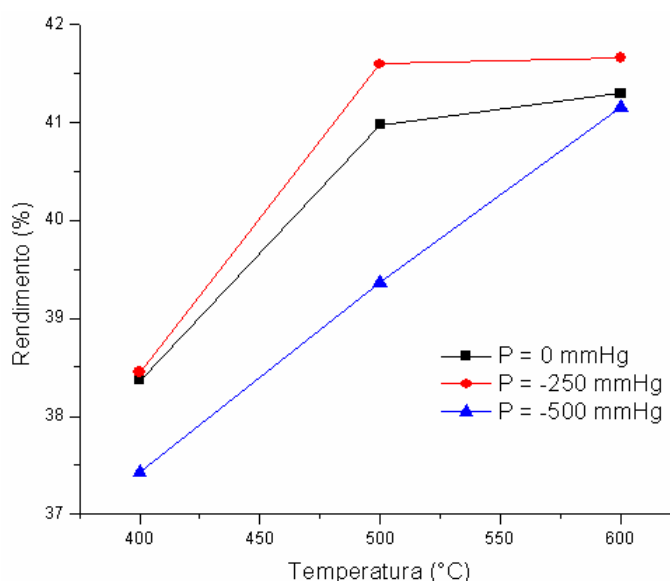


Figura 5.5 – Rendimento de óleo pirolítico em função da temperatura.

- **Gás Pirolítico**

Na Tabela 5.11 foi observado que as variáveis pressão e temperatura não tiveram grande influência no rendimento de gás pirolítico. Os valores tiveram variações entre 15,67 % e 20,28 %, mas não foi observada uma tendência na variação do rendimento de gás. Este comportamento está apresentado na Figura 5.6.

A variabilidade da quantidade obtida é, provavelmente, fruto de variáveis não consideradas nesse estudo, como por exemplo, o tipo de pneu usado na pirólise, pois sabe-se

que a composição química do mesmo varia de fabricante para fabricante e este dado é mantido como segredo industrial.

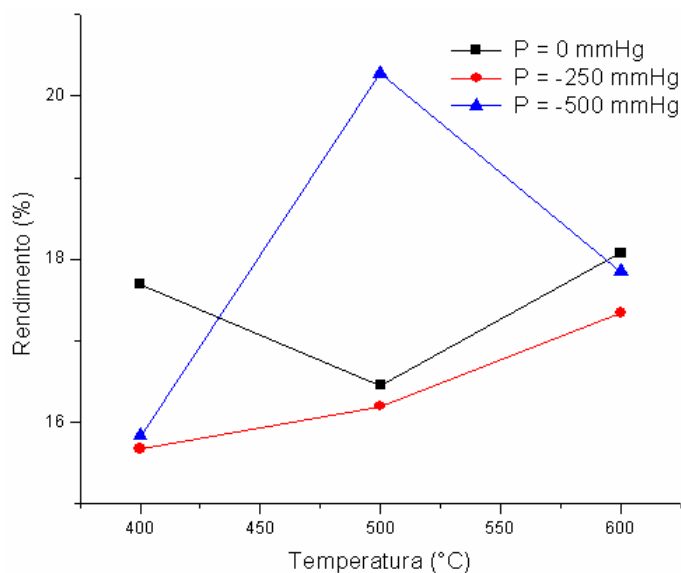


Figura 5.6 – Rendimento de gás pirolítico em função da temperatura.

O rendimentos dos produtos da pirólise obtidos neste estudo foram valores muito próximos aos verificados por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998), ROY *et al.* (1999), DIEZ *et al.* (2004) e RODRIGUEZ *et al.* (2001). As variações nestes rendimentos podem ser explicadas também por parâmetros específicos, como tamanho do reator, a eficiência de transferência de calor para o reator de pirólise e o tempo de residência dos produtos dentro do reator.

### 5.3 – Resultados da caracterização do carvão pirolítico.

#### 5.3.1 – Umidade Total e Umidade Higroscópia

Foram realizados testes de umidade total e de umidade higroscópia, a fim de se verificar a variação dos resultados com a temperatura e com a pressão. Os resultados se encontram na Tabela 5.12. Observa-se que os teores de umidade total e higroscópia foram baixos e que as variáveis, temperatura e pressão, não tiveram influência sobre os mesmos.

Tabela 5.12 – Resultados da umidade total e da umidade higroscópia do carvão pirolítico.

| Amostra                  | Umidade Total (%) |             |             | Umidade Higroscópia (%) |             |             |
|--------------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|
|                          | T=400°C           | T=500°C     | T=600°C     | T=400°C                 | T=500°C     | T=600°C     |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |                   |             |             |                         |             |             |
| <b>P=0 mmHg</b>          | 0,18 ± 0,02       | 0,41 ± 0,04 | 0,29 ± 0,01 | 0,3 ± 0,05              | 0,46 ± 0,02 | 0,29 ± 0,04 |
| <b>P=-250 mmHg</b>       | 0,43 ± 0,04       | 0,3 ± 0,01  | 0,34 ± 0,05 | 0,33 ± 0,01             | 0,65 ± 0,14 | 0,3 ± 0,05  |
| <b>P=-500 mmHg</b>       | 0,23 ± 0,01       | 0,25 ± 0,09 | 0,37 ± 0,01 | 0,18 ± 0,02             | 0,32 ± 0,07 | 0,4 ± 0,15  |

### 5.3.2 – Matéria Volátil

Foram realizadas análises para determinação do teor de matérias voláteis, carbono fixo e teor de cinzas para o carvão derivado da pirólise. Observa-se na Tabela 5.13 que aumentando-se a temperatura, diminui a percentagem de matéria volátil presente no carvão pirolítico.

Tabela 5.13 – Resultados do teor de matéria volátil, presente no carvão pirolítico.

| Amostra                  | Matéria Volátil (%) |             |             |
|--------------------------|---------------------|-------------|-------------|
|                          | T=400°C             | T=500°C     | T=600°C     |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |                     |             |             |
| <b>P=0</b>               | 5,49 ± 0,16         | 2,24 ± 0,12 | 1,71 ± 0,30 |
| <b>P=-250</b>            | 8,68 ± 0,58         | 2,18 ± 0,24 | 1,51 ± 0,29 |
| <b>P=-500</b>            | 8,33 ± 0,57         | 2,21 ± 0,46 | 1,87 ± 0,14 |

Uma característica observada do carvão pirolítico foi a variação do teor de matéria volátil com a variação da temperatura. Na Figura 5.7 verifica-se que o teor de matéria volátil não varia com o vácuo, enquanto que a temperatura é uma variável bastante significativa. Observa-se que para temperaturas maiores, como 600°C o teor de voláteis cai drasticamente, assim as amostras produzidas a partir da pirólise de 400°C apresentam teor de voláteis elevado, comprovando que nessa temperatura existem resíduos de compostos orgânicos não pirolisados. Nota-se também que, a partir da temperatura de 500°C, o teor de voláteis tende a ficar constante, apresentando pequenas variações, ou seja, a partir da temperatura de 500 °C verifica-se a inexistência de resíduos de compostos orgânicos. Os teores de voláteis obtidos para o carvão pirolítico estão entre 8,68 % e 1,51 % muito semelhantes aos valores de DIEZ *et al.* (2004), que variaram entre (6,7 – 1,2) %.

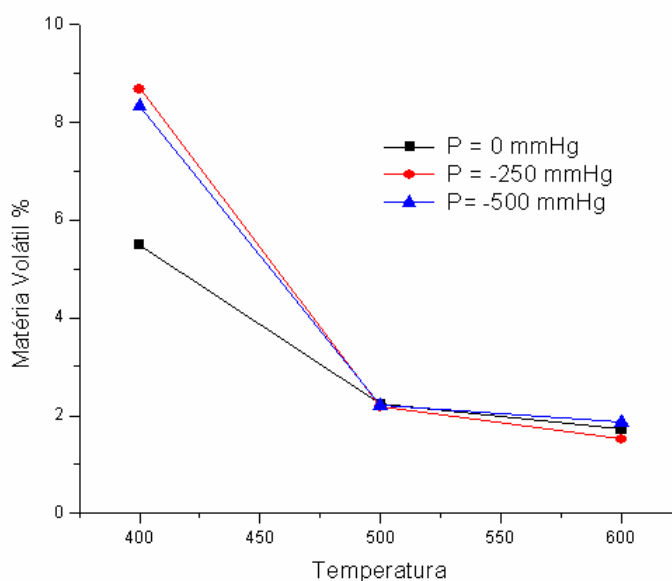


Figura 5.7 – Figura do teor de matéria volátil do carvão pirolítico em função da temperatura.

### 5.3.3 – Carbono Fixo

Na Tabela 5.14 apresenta-se os resultados do teor de carbono fixo do carvão pirolítico, em função das variáveis pressão e temperatura.

Tabela 5.14 – Resultados do teor de carbono fixo do carvão pirolítico.

| Amostra                  | Carbono Fixo (%) |          |          |
|--------------------------|------------------|----------|----------|
|                          | T=400 °C         | T=500 °C | T=600 °C |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |                  |          |          |
| <b>P=0</b>               | 82,35            | 83,36    | 86,45    |
| <b>P=-250</b>            | 78,7             | 84,46    | 86,21    |
| <b>P=-500</b>            | 79,26            | 84,02    | 86,13    |

Nota-se, pela Tabela 5.14, que a temperatura é uma variável importante na determinação do teor de carbono fixo do carvão pirolítico, enquanto que a variação do vácuo não interfere no teor do mesmo. Observa-se também que, para a temperatura de 400 °C, o teor de carbono fixo é baixo, quando comparado com temperaturas mais elevadas. A partir da temperatura de 500 °C, as variações tornam-se praticamente insignificantes, ou seja, nesta temperatura pode-se considerar que a pirólise foi completa e que não existem resíduos

orgânicos nas amostras de carvão pirolítico.

A variação do teor de carbono fixo em função da temperatura se vê mais claramente na Figura 5.8.

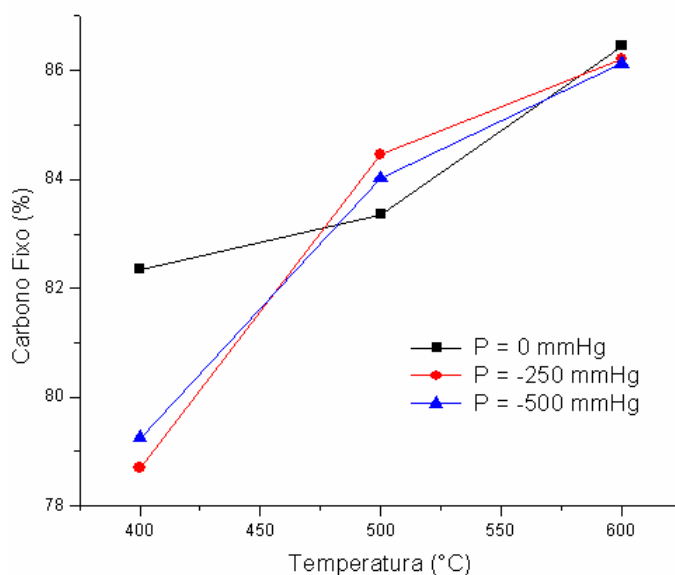


Figura 5.8 – Figura do Teor de carbono fixo do carvão pirolítico em função da temperatura.

O teor de matéria volátil e de carbono fixo teve o mesmo comportamento quando comparado com os resultados de LI *et al.* (2004) e DIEZ *et al.* (2004). O teor de voláteis diminui com o aumento da temperatura e o teor de carbono fixo aumenta com o aumento da temperatura.

### 5.3.4 – Teor de Cinzas

Os resultados do teor de cinzas do carvão pirolítico em função da temperatura estão representados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Resultados do teor de cinzas do carvão pirolítico.

| Amostra                  | Cinzas (%)   |              |              |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                          | T=400°C      | T=500°C      | T=600°C      |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |              |              |              |
| <b>P=0</b>               | 12,16 ± 0,05 | 14,4 ± 0,49  | 11,84 ± 0,66 |
| <b>P=-250</b>            | 12,61 ± 0,61 | 13,36 ± 0,44 | 12,58 ± 0,24 |
| <b>P=-500</b>            | 12,4 ± 0,28  | 13,77 ± 0,23 | 12,0 ± 0,14  |

Observa-se que os maiores valores de teor de cinza para o carvão derivado da pirólise se encontram na  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O mesmo foi obtido por Li *et al.* (2004), que em seu experimento verificaram que o teor máximo de cinzas ocorreu na temperatura máxima de ensaio de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os valores obtidos por Li *et al.* (2004) variaram entre 12,32 % e 14,58 % muito próximos quando comparados com os resultados obtidos neste trabalho, cuja variação ficou entre 12,0 % e 14,4 %.

### 5.3.5 – Perda ao Fogo

O teor de perda ao fogo do carvão pirolítico, apresentado na Tabela 5.16, foi determinado a fim de se comparar com os resultados obtidos para o carvão vegetal e o coque.

Tabela 5.16 – Resultados de Perda ao Fogo do carvão pirolítico.

| Amostra           | Perda ao Fogo (%) |
|-------------------|-------------------|
| Carvão Pirolítico | 87,3              |

### 5.3.6 – Análise Composicional

Foi realizada uma análise composicional nas amostras de carvão pirolítico a fim de comparar os seus resultados com os resultados obtidos a partir do carvão vegetal e do coque, verificar a possibilidade de emissões de dioxinas e furanos durante a queima dos mesmos e identificar as impurezas contidas nas amostras do carvão pirolítico. Os resultados da composição química encontram-se ilustrados na Tabela 5.17. As percentagens citadas são baseadas somente nos compostos que a fluorescência consegue identificar. Os resultados estão expressos em base de óxidos.

Pode-se observar que o carvão apresenta algumas impurezas, como por exemplo, Cl, Br e PbO que apresentam baixos valores percentuais e ZnO e SO<sub>3</sub> que apresentam altos valores percentuais.

Como o enxofre liberado durante a queima dos combustíveis é um composto preocupante, foi realizada uma análise específica para determinação da percentagem real de enxofre contida na amostra de carvão pirolítico e comparar com valores obtidos do carvão vegetal e do coque.

Tabela 5.17 – Resultado da análise sequencial de fluorescência de Raios X do carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>                     | <b>Carvão Pirolítico (%)</b> |
|------------------------------------|------------------------------|
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | -                            |
| <b>MgO</b>                         | 0,71                         |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,03                         |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 18,7                         |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,48                         |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 37,5                         |
| <b>Cl</b>                          | 0,31                         |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,77                         |
| <b>CaO</b>                         | 9,81                         |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,36                         |
| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | -                            |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,18                         |
| <b>MnO</b>                         | 0,08                         |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 5,1                          |
| <b>NiO</b>                         | -                            |
| <b>CuO</b>                         | 0,19                         |
| <b>ZnO</b>                         | 24,1                         |
| <b>Br</b>                          | 0,18                         |
| <b>Rb<sub>2</sub>O</b>             | -                            |
| <b>SrO</b>                         | 0,02                         |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | -                            |
| <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | -                            |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | -                            |
| <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,33                         |
| <b>PbO</b>                         | 0,15                         |

Os resultados do teor de enxofre obtidos para o carvão pirolítico estão apresentados na Tabela 5.18. Os valores de enxofre obtidos neste trabalho que variaram entre 2,6 % e 3,14 % foram bem similares aos valores obtidos por DIEZ *et al.* (2004) que variaram entre (3,2 – 3,4) %.

Tabela 5.18 – Resultados do teor de enxofre do carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Teor de Enxofre (%)</b> |                |                |
|--------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>             | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 2,85 ± 0,07                | 2,62 ± 0,09    | 2,6 ± 0,01     |
| <b>P=-250</b>            | 3,14 ± 0,06                | 2,84 ± 0,02    | 3,07 ± 0,07    |
| <b>P=-500</b>            | 3,02 ± 0,12                | 2,78 ± 0,02    | 2,83 ± 0,03    |

### 5.3.7 – Poder Calorífico

O poder calorífico foi determinado para diferentes amostras de carvão derivadas de diferentes pressões e diferentes temperaturas a fim de se verificar a influência das mesmas e comparar os valores obtidos com valores do carvão vegetal e do coque. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Resultados do poder calorífico do carvão pirolítico.

| Amostra                  | Poder Calorífico (MJ/kg) |              |              |
|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------|
|                          | T=400°C                  | T=500°C      | T=600°C      |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |                          |              |              |
| <b>P=0</b>               | 31,01 ± 0,60             | 32,74 ± 0,66 | 31,92 ± 0,82 |
| <b>P=-250</b>            | 32,48 ± 0,05             | 32,77 ± 0,35 | 32,33 ± 0,24 |
| <b>P=-500</b>            | 32,28 ± 0,32             | 32,85 ± 0,07 | 32,74 ± 0,09 |

Os valores variaram entre 31,01 e 32,85 MJ/kg. O carvão pirolítico obteve maior poder calorífico na temperatura de 500 °C, o mesmo foi observado por LI *et al.* (2004), que obteve valores entre 30 e 31,5 MJ/kg sendo que os maiores valores foram obtidos na temperatura de 500 °C.

A Figura 5.9 mostra a influência das condições de operação, temperatura e pressão, nos resultados encontrados na determinação do poder calorífico do carvão pirolítico.

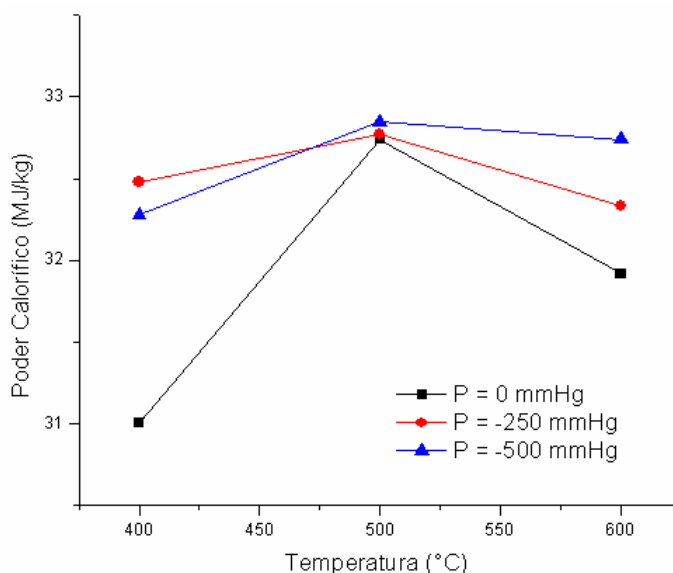


Figura 5.9 – Poder calorífico obtido do carvão pirolítico a diferentes temperaturas.

Verifica-se através da Figura 5.9, que a quase não houve variação do poder calorífico pela variação de temperatura e pressão.

### 5.3.8 – Área Específica

O carvão pirolítico além de ser aplicado como combustível industrial, pode também ser usado para outros fins. A fim de se verificar seu uso como carvão ativado ou negro de fumo, foi feita uma determinação de sua área específica através de análises de BET e os valores obtidos para amostras obtidas a diferentes pressões e a diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 5.20..

Tabela 5.20 – Área Específica das amostras carvão pirolítico.

| Amostra                  | Área Específica (m <sup>2</sup> /g) |          |          |
|--------------------------|-------------------------------------|----------|----------|
|                          | T=400 °C                            | T=500 °C | T=600 °C |
| <b>Carvão Pirolítico</b> |                                     |          |          |
| <b>P=0</b>               | 51,05                               | 94,02    | 67,73    |
| <b>P=-250</b>            | 59,94                               | 67,03    | 63,33    |
| <b>P=-500</b>            | 57,61                               | 50,8     | 64,27    |

Nos resultados obtidos não foi verificada uma tendência clara nos dados experimentais. Os melhores resultados foram verificados para amostras obtidas a temperaturas mais altas com ausência de vácuo. Isto pode ser observado na Figura 5.10. Nota-se que valores satisfatórios foram obtidos na pirólise realizada a 500 °C, na ausência ou com pouco vácuo. Os valores de áreas específicas foram relativamente similares aos valores determinados por KYARI *et al.* (2005), que variaram entre 64,5 e 83,8 m<sup>2</sup>/g.

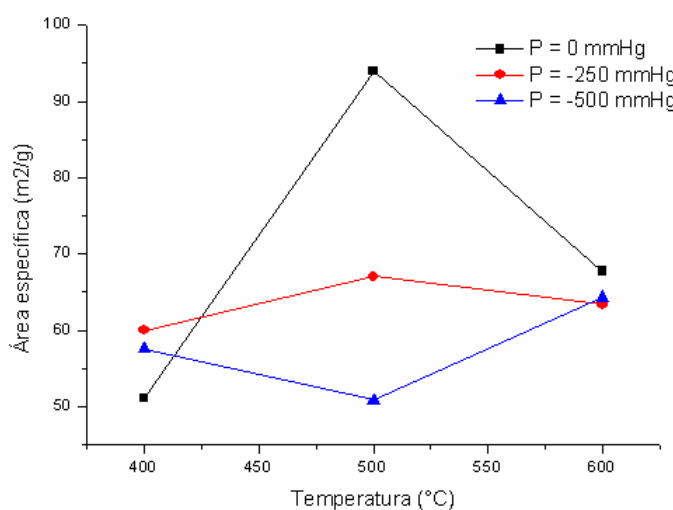


Figura 5.10 – Gráfico da área específica do carvão pirolítico em função da temperatura.

### 5.4 – Resultados da caracterização do óleo pirolítico.

### 5.4.1 – Teor de Cinzas

Para o óleo pirolítico, os teores de cinzas também sofreram influência da variável temperatura como é observado na Tabela 5.21. Quanto maior a temperatura, menor o teor de cinzas presentes no óleo pirolítico. Os teores de cinzas apresentaram valores correspondentes aos encontrados por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998), que variaram em torno de 0,002 %.

Tabela 5.21 – Resultados dos teores de cinzas do óleo pirolítico.

| Amostra                | Teor de Cinzas (%) |          |          |
|------------------------|--------------------|----------|----------|
|                        | T=400 °C           | T=500 °C | T=600 °C |
| <b>Óleo Pirolítico</b> |                    |          |          |
| <b>P=0</b>             | 0,01               | 0,01     | 0,006    |
| <b>P=-250</b>          | 0,01               | 0,03     | 0,003    |
| <b>P=-500</b>          | 0,03               | 0,01     | 0,004    |

### 5.4.2 – Análise Composicional

Foi realizada uma análise composicional através de fluorescência de Raios X para o óleo pirolítico, a fim de se verificar impurezas contidas na amostra. Através dos resultados encontrados na Tabela 5.22, observa-se a presença de impurezas, tais como: fósforo (P), sílica (Si), cálcio (Ca) e bromo (Br). É possível ainda verificar que o enxofre (S) é a impureza presente em maior quantidade. As análises de fluorescência de Raios-X não detectam cloro (Cl), o que nos permite afirmar que não há emissão de furano e dioxinas, durante a queima do óleo pirolítico.

Tabela 5.22 – Análise composicional da amostra de óleo pirolítico.

| Amostra | Óleo Pirolítico |
|---------|-----------------|
| Si      | 0,002           |
| P       | 0,005           |
| S       | 3,69            |
| Ca      | 0,05            |
| Br      | 0,016           |

A fim de se verificar o teor real de enxofre contido nas amostras de óleo, foi feita uma análise específica na determinação do enxofre e os resultados encontram-se na Tabela 5.23.

Os valores de teores de enxofre determinados, para óleo pirolítico variaram entre 1,29 % e 1,62 % e são similares aos obtidos por CUNLIFFE & WILLIAMS (1998) que variaram entre 1,3 % e 1,4 % e por RODRIGUEZ *et al.* (2001) que variaram entre 1,1 % e 1,4 %.

Tabela 5.23 – Resultados do teor de enxofre para o óleo pirolítico.

| Amostra                | Teor de Enxofre (%) |             |             |
|------------------------|---------------------|-------------|-------------|
|                        | T=400 °C            | T=500°C     | T=600°C     |
| <b>Óleo Pirolítico</b> |                     |             |             |
| <b>P=0</b>             | 1,29 ± 0,09         | 1,4 ± 0,01  | 1,54 ± 0,08 |
| <b>P=-250</b>          | 1,62 ± 0,09         | 1,47 ± 0,03 | 1,47 ± 0,01 |
| <b>P=-500</b>          | 1,7 ± 0,08          | 1,47 ± 0,02 | 1,4 ± 0,10  |

#### 5.4.3 – Densidade e Viscosidade

A densidade do óleo pirolítico foi determinada, a fim de se calcular o valor da viscosidade, que é a propriedade que vai determinar as condições de armazenamento do óleo combustível. Os dados de densidade e viscosidade estão apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Resultados da densidade e viscosidade do óleo pirolítico para diferentes temperaturas.

| Amostra       | T=21,5°C                    |            | T=65°C                      |            | T=82,2°C                    |            |
|---------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|------------|
|               | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\mu$ (cP) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\mu$ (cP) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\mu$ (cP) |
| T=400, P=0    | 0,4                         | 8,42       | 0,9                         | 2,78       | 0,91                        | 2,16       |
| T=400, P=-250 | 0,93                        | 7,82       | 0,92                        | 2,96       | 0,91                        | 2,23       |
| T=400, P=-500 | 0,93                        | 9,78       | 0,92                        | 3,36       | 0,9                         | 2,33       |
| T=500, P=0    | 0,94                        | 9,17       | 0,92                        | 2,8        | 0,91                        | 2,14       |
| T=500, P=-250 | 0,94                        | 10,79      | 0,93                        | 2,47       | 0,91                        | 1,97       |
| T=500, P=-500 | 0,94                        | 19,53      | 0,93                        | 4,77       | 0,91                        | 3,58       |
| T=600, P=0    | 0,94                        | 7,76       | 0,92                        | 2,87       | 0,91                        | 2,1        |
| T=600, P=-250 | 0,94                        | 11,15      | 0,92                        | 3,58       | 0,92                        | 2,51       |
| T=600, P=-500 | 0,94                        | 10,71      | 0,93                        | 3,19       | 0,92                        | 2,44       |

Verifica-se que a variação da densidade para cada nível de temperatura trabalhado,

21,5°C, 65°C e 82,20°C, não foi muito significativa. Já para viscosidade, a temperatura foi uma variável significativa na determinação dos resultados. Para combustíveis líquidos tem-se que determinar a viscosidade para pelo menos duas temperaturas diferentes, a fim de se verificar o comportamento do óleo em estudo. As Figuras 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13 reproduzem o comportamento da viscosidade para as amostras de óleo obtidas a 400°C, 500°C e 600°C, respectivamente a diferentes pressões em função da temperatura.

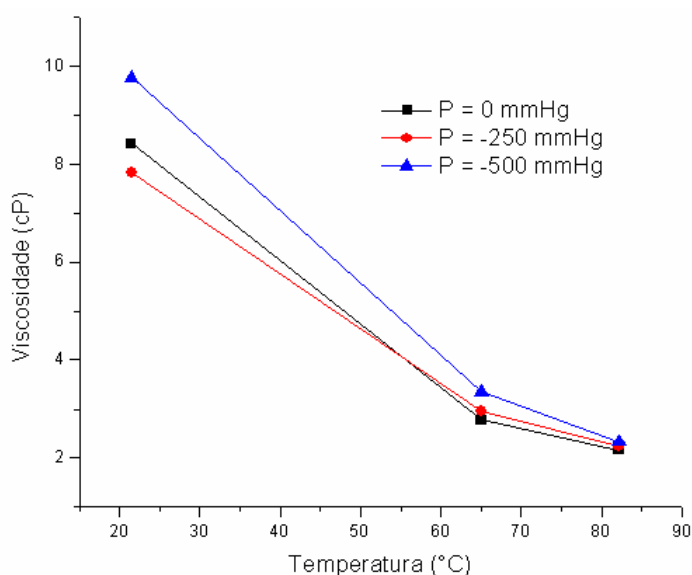


Figura 5.11 – Viscosidade do óleo obtido a T= 400 °C, em diferentes pressões, em função da temperatura.

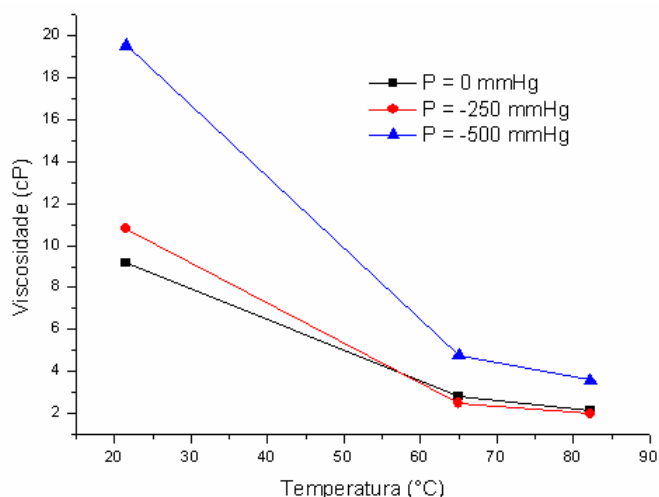


Figura 5.12 – Viscosidade do óleo obtido a T= 500 °C, em diferentes pressões, em função da temperatura.

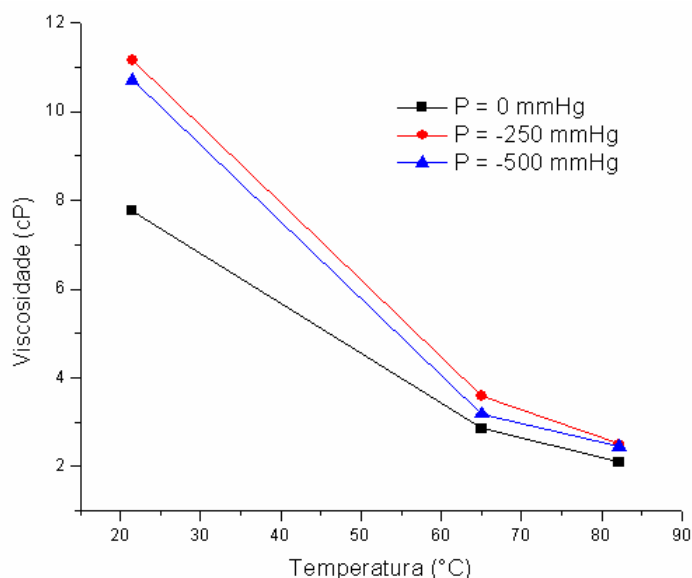


Figura 5.13 – Viscosidade do óleo obtido a T= 600 °C, em diferentes pressões, em função da temperatura.

Observa-se que, cada amostra de óleo obteve-se um comportamento semelhante de viscosidade em função da temperatura como era de se esperar (BIZZO, 2007). Além disso, observa-se também que a viscosidade do óleo obtido no processo de pirólise apresenta viscosidades baixas, sendo esta uma característica importante para seu armazenamento, bombeamento e pulverização para combustão.

#### 5.4.4 – Poder Calorífico

O poder calorífico do óleo derivado da pirólise foi determinado, a fim de se verificar sua utilização como combustível e comparar seus valores com demais combustíveis usados atualmente. Os resultados encontram-se listados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 – Resultados do poder calorífico para o óleo pirolítico.

| Amostra                | Poder Calorífico (MJ/kg) |              |              |
|------------------------|--------------------------|--------------|--------------|
|                        | T=400°C                  | T=500°C      | T=600°C      |
| <b>Óleo Pirolítico</b> |                          |              |              |
| <b>P=0</b>             | 41,73 ± 0,16             | 44,34 ± 0,01 | 44,54 ± 0,12 |
| <b>P=-250</b>          | 42,67 ± 0,25             | 45,15 ± 0,03 | 43,94 ± 0,03 |
| <b>P=-500</b>          | 45,36 ± 0,23             | 46,87 ± 0,31 | 42,95 ± 0,74 |

Os valores obtidos neste trabalho foram equivalentes aos determinados por ROY et al. (1999), cujos valores variaram para o poder calorífico do óleo pirolítico entre 43,7 e 43,8

MJ/kg e aos determinado por RODRIGUEZ et al. (2001), cujos valores variaram entre 42,1 e 43,2 J/kg.

A Figura 5.14 mostra a influência das condições de operação, temperatura e pressão, nos valores de poder calorífico do óleo pirolítico. Verifica-se que o valor máximo de poder calorífico é obtido por óleos derivados da pirólise realizada a temperatura de 500°C, mesmo assim, as variações do poder calorífico não tiveram oscilações muito significativas.

Observa-se também que para as temperaturas de 400°C e 500°C quanto maior o vácuo, maior o poder energético do óleo, enquanto que para o óleo derivado da pirólise realizada a 600°C o poder calorífico aumentou com o vácuo de -250mmHg e diminuiu com o vácuo de -500mmHg. Isto se deve a formação de diferentes compostos em função das várias condições de temperatura e pressão dom processo de pirólise.

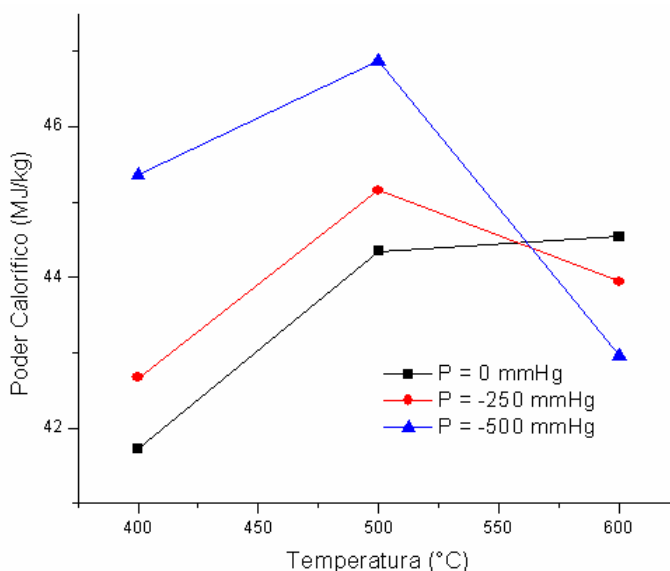


Figura 5.14 – Poder Calorífico obtido do óleo pirolítico a diferentes temperaturas.

## 5.5 – Análises Estatísticas.

Foram realizadas análises estatísticas para o rendimento e para o poder calorífico das amostras de carvão e óleo pirolíticos.

### 5.5.1 – Rendimento.

#### Carvão Pirolítico

A análise estatística global permite quantificar os efeitos de cada variável independente, no caso, temperatura e pressão, nas respostas estudadas, no caso, rendimento de carvão pirolítico. Para a análise global, foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. A variável independente, rendimento de carvão pirolítico, foi adimensionalizada. Já as faixas de variação das variáveis independentes (temperatura e pressão) estão representadas na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Faixa experimental das variáveis estudadas.

| Variável    | Faixa Experimental |
|-------------|--------------------|
| Temperatura | 400 °C à 600 °C    |
| Pressão     | -500 mmHg à 0 mmHg |

A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese, utilizando uma “t” de Student com nível de significância de 10 %, sendo desconsiderados os parâmetros com nível de significância maior que este valor.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de carvão pirolítico em função das variáveis independentes estudadas é representada pela Equação 5.1. O coeficiente de correlação igual a 0,84 foi obtido.

$$RC = 41,58 - 2,32T + 1,62T^2 \quad (5.1)$$

Sendo que:

RC: rendimento de carvão pirolítico;

T: temperatura.

Através de regressão múltipla, verificou-se que a variável pressão isolada, a quadrática e a interação com a temperatura não são significativas. Assim a variável independente significativa no rendimento de carvão é somente a temperatura isolada e quadrática.

### Óleo Pirolítico

Foi realizada também para o óleo pirolítico uma análise estatística global, quantificando-se assim o efeito de cada variável independente. As variáveis usadas foram as mesmas apresentadas na Tabela 5.26.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de óleo pirolítico em função das variáveis independentes estudadas, é representada pela Equação 5.2. Um coeficiente de correlação igual a 0,95 foi obtido.

$$RO = 41,18 + 1,65T - 0,45P - 0,92 T^2 - 0,80P^2 \quad (5.2)$$

Sendo que:

RO: rendimento de óleo pirolítico;

T: temperatura;

P: pressão.

Através da Equação 5.2 verifica-se que a temperatura apresenta maior influência que a variável pressão e que a interação entre as duas variáveis não é significativa. As variáveis significativas são temperatura isolada e quadrática e a pressão isolada e quadrática. Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura e pressão no rendimento do óleo derivado da pirólise, uma superfície de resposta foi traçada, utilizando-se a Equação 5.2, conforme mostra a Figura 5.15. Através da Figura 5.15, observa-se que o rendimento de óleo é maximizado para um nível superior de temperatura (600 °C) e valores intermediários de pressão (-250 mmHg).

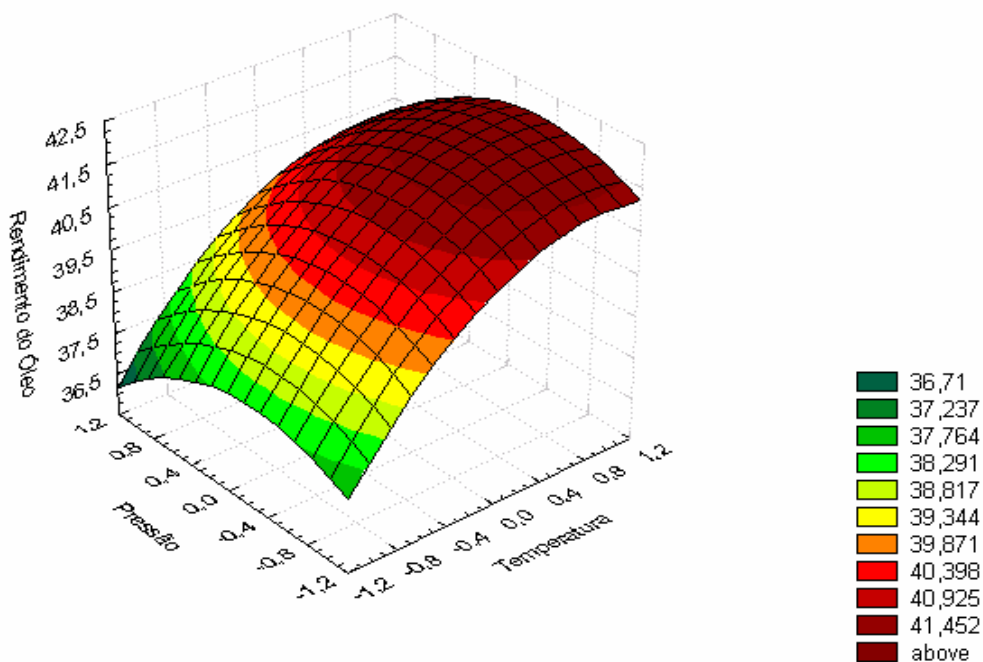


Figura 5.15 – Superfície de resposta de rendimento (%) de Óleo em função da temperatura e da pressão.

## **Gás**

Foi realizada também para o gás pirolítico uma análise estatística global, quantificando assim o efeito de cada variável independente. As variáveis usadas foram as mesmas apresentadas na Tabela 5.26.

O coeficiente de correlação encontrado foi de 0,47 e foi verificado que a variável temperatura isolada e quadrática, pressão isolada e quadrática e a interação entre as duas não foram significativas na formação de gás pirolítico. Este coeficiente 0,47 é considerado baixo, o que realmente evidencia que não existe uma correlação forte entre a quantidade de gás obtido com as variáveis temperatura e pressão. A variabilidade da quantidade obtida é, provavelmente, fruto de variáveis não consideradas nesse estudo, como por exemplo, o tipo de pneu usado na pirólise, pois se sabe que a composição química do pneu varia de fabricante para fabricante e isto é mantido como segredo industrial.

### **5.5.2 – Poder Calorífico.**

## **Carvão**

Foi realizada para o carvão pirolítico uma análise estatística global, quantificando-se assim o efeito de cada variável independente. As variáveis usadas foram às mesmas apresentadas na Tabela 5.26.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de poder calorífico de carvão pirolítico em função das variáveis independentes estudadas, é representada pela Equação 5.3. E foi obtido coeficiente de correlação igual a 0,61.

$$\text{PCC} = 32,78 + 0,37P - 0,66 T^2 \quad (5.3)$$

Sendo que:

PCC: poder calorífico do carvão pirolítico;

T: temperatura;

P: pressão.

Através da Equação 5.3 verifica-se que a pressão apresenta maior influência que a variável temperatura, e que a interação entre as duas variáveis não é significativa. As variáveis significativas são temperatura quadrática e a pressão isolada. Para melhor visualização do

efeito das variáveis temperatura e pressão no poder calorífico do carvão derivado da pirólise, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 5.3, conforme mostra a Figura 5.16.

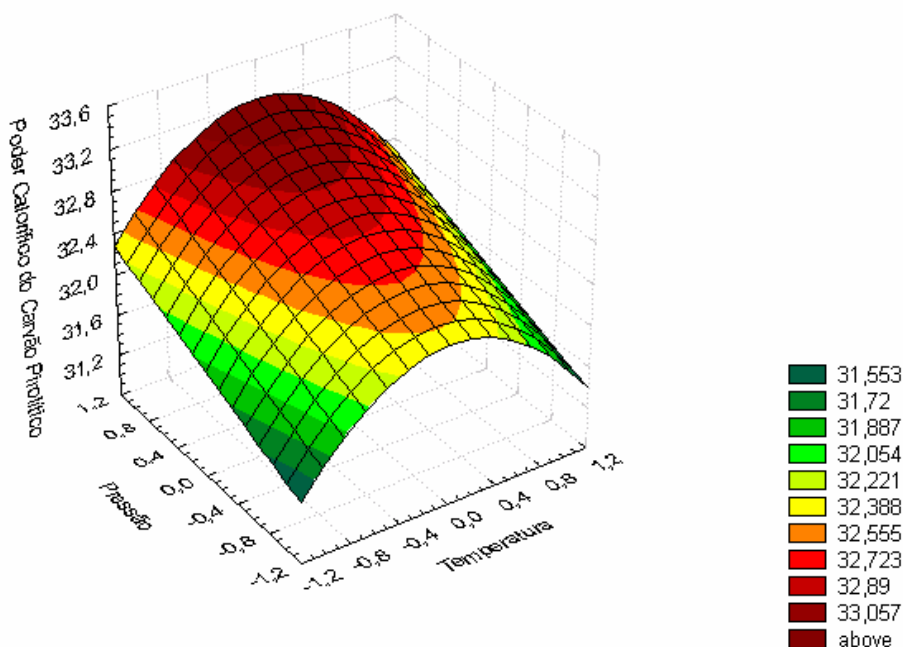


Figura 5.16 –Superfície de resposta do Poder Calorífico (MJ/kg) de Carvão Pirolítico em função da temperatura e da pressão.

Através da Figura 5.16, observa-se que poder calorífico do carvão derivado da pirólise é maximizado para um nível superior de pressão e valores intermediários de temperatura. Ou seja, o valor mais elevado de poder calorífico do carvão pirolítico é obtido para o maior vácuo utilizado no experimento e para temperatura intermediária (500 °C).

## Óleo

Foi realizado para o óleo pirolítico uma análise estatística global, quantificando assim o efeito de cada variável independente. As variáveis usadas foram as mesmas apresentadas na Tabela 5.26.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de poder calorífico do óleo pirolítico em função das variáveis independentes estudadas é representada pela Equação 5.4. E foi obtido coeficiente de correlação igual a 0,90.

$$PCO = 45,45 + 0,76P - 1,31TP - 1,92 T^2 \quad (5.4)$$

Sendo que:

PCO: poder calorífico do óleo pirolítico;

T: temperatura;

P: pressão.

Através da Equação 5.4 verifica-se que a variável pressão apresenta maior influência que a variável temperatura, e que a variável temperatura isolada não é significativa. As variáveis significativas são pressão isolada, temperatura quadrática e a interação entre as duas variáveis. Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura e pressão no poder calorífico do óleo derivado da pirólise, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 5.4, conforme mostra a Figura 5.17.

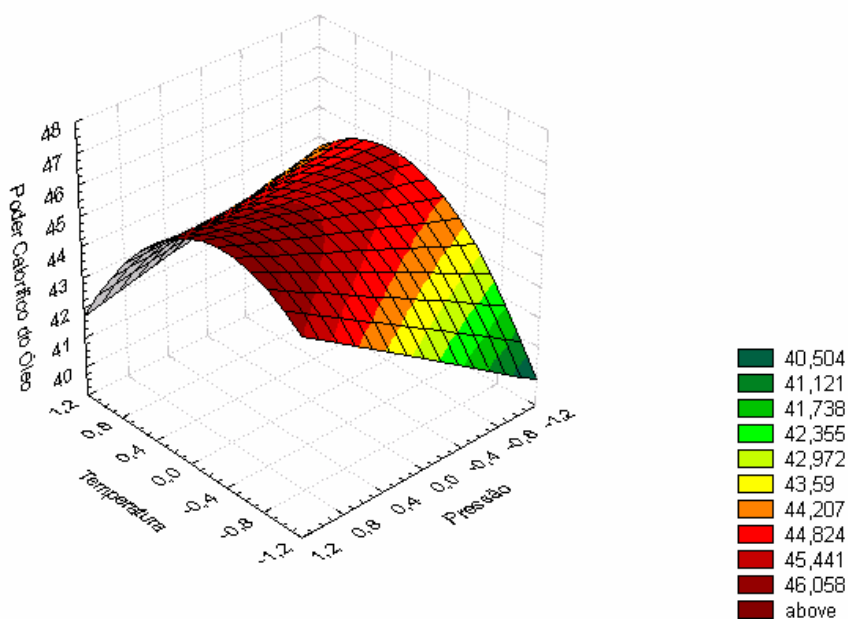


Figura 5.17 –Superfície de resposta do poder calorífico (MJ/kg) de óleo pirolítico em função da temperatura e da pressão.

## CAPÍTULO 6

### DISCUSSÃO

Na determinação da umidade total, observou-se que as amostras de carvão vegetal e coque apresentam teor de umidade bem mais alto que do carvão pirolítico a várias pressões e temperaturas, como observado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Dados da umidade total do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Umidade Total (%)</b> |                |                |
|--------------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 9,17                     |                |                |
| <b>Coque</b>             | 8,16                     |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>           | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 0,18                     | 0,41           | 0,29           |
| <b>P=-250</b>            | 0,43                     | 0,3            | 0,34           |
| <b>P=-500</b>            | 0,23                     | 0,25           | 0,37           |

O mesmo se observa para umidade higroscópia, na Tabela 6.2. O carvão pirolítico apresenta menor capacidade de absorver água que o carvão vegetal e o coque. Assim não é necessário passar o carvão pirolítico por um processo de secagem, antes de ser usado como combustível, como é feito com o carvão vegetal e com o coque. Assim o uso do carvão pirolítico diminuiria custos com a operação durante o processo industrial.

Tabela 6.2 – Dados da umidade higroscópia do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Umidade Higroscópia (%)</b> |                |                |
|--------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 5,38                           |                |                |
| <b>Coque</b>             | 1,04                           |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>                 | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 0,3                            | 0,46           | 0,29           |
| <b>P=-250</b>            | 0,33                           | 0,65           | 0,3            |
| <b>P=-500</b>            | 0,18                           | 0,32           | 0,4            |

Os resultados obtidos para o teor de matéria volátil estão indicados na Tabela 6.3. Nos resultados obtidos, verifica-se que o carvão vegetal é o que apresentou maior teor de matéria volátil (29,10 %), enquanto que para o coque e o carvão pirolítico os voláteis desprendidos durante o aquecimento não ultrapassaram 10 %.

Tabela 6.3 – Dados do teor de matéria volátil do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Matéria Volátil (%)</b> |                |                |
|--------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 29,1                       |                |                |
| <b>Coque</b>             | 9,59                       |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>             | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 5,49                       | 2,24           | 1,71           |
| <b>P=-250</b>            | 8,68                       | 2,18           | 1,51           |
| <b>P=-500</b>            | 8,33                       | 2,21           | 1,87           |

Os resultados de carbono fixo obtidos para amostras de carvão pirolítico, carvão vegetal e coque estão listados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Dados do Teor de carbono fixo do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Carbono Fixo (%)</b> |                 |                 |
|--------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 57,17                   |                 |                 |
| <b>Coque</b>             | 90,41                   |                 |                 |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400 °C</b>         | <b>T=500 °C</b> | <b>T=600 °C</b> |
| <b>P=0</b>               | 82,35                   | 83,36           | 86,45           |
| <b>P=-250</b>            | 78,7                    | 84,46           | 86,21           |
| <b>P=-500</b>            | 79,26                   | 84,02           | 86,13           |

O teor de carbono fixo do carvão pirolítico é muito próximo do teor de carbono fixo do coque e bem maior quando comparado ao teor de carbono fixo do carvão vegetal. Os teores de carbono fixo obtidos a partir do carvão pirolítico variam entre 78,7 % e 86,46 %, teores próximos a estes foram obtidos por DIEZ et al. (2004), em que obtiveram valores variando entre 75,9 % e 81,3 %.

A proporção entre os componentes voláteis e carbono fixo influencia as características de queima do combustível pelo fato dos componentes voláteis, quando aquecidos, saírem do material e queimar-se rapidamente na forma gasosa. O carbono fixo queima-se vagarosamente na fase sólida. Isto implica que, quanto menor o teor de matéria volátil e maior o teor de carbono fixo, melhor será o combustível.

Os teores de cinzas determinados experimentalmente para o carvão vegetal, coque e carvão pirolítico estão expressos na Tabela 6.5. Observa-se que o coque não apresenta nenhum tipo de resíduo. Já o carvão vegetal e o carvão pirolítico apresentaram valores significativos de resíduos.

Tabela 6.5 – Dados do teor de cinzas do carvão vegetal, coque e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Cinzas (%)</b> |                |                |
|--------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 13,73             |                |                |
| <b>Coque</b>             | 0                 |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>    | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 12,16             | 14,4           | 11,84          |
| <b>P=-250</b>            | 12,61             | 13,36          | 12,58          |
| <b>P=-500</b>            | 12,4              | 13,77          | 12             |

Já para o óleo pirolítico foi determinado o teor de cinzas e comparados com óleos derivados de petróleo. Os óleos derivados de petróleos são divididos em dois grupos, A e B. O grupo A é de óleos que apresentam alto teor de enxofre e o grupo B apresentam baixo teor de enxofre. Dentro de cada grupo existe ainda uma subdivisão, de acordo com o valor de viscosidade que cada óleo apresenta dentro de seu grupo. Na Tabela 6.6 estão representados os teores de cinzas contidas nos óleos. Verifica-se que todos os de teores cinzas medidos para o óleo pirolítico apresentam valores mais baixos, quando comparados com qualquer um dos óleos derivados do petróleo do grupo A. Assim, observa-se que o óleo pirolítico apresenta menor índice de resíduos durante sua combustão. Estes valores são bastante satisfatórios quando comparados com outros óleos, como por exemplo o óleo 1A e o óleo 3A.

Tabela 6.6 – Dados do teor de cinzas do óleo pirolítico em comparação com óleos (1A).

| <b>Amostra</b>         | <b>Teor de Cinzas (%)</b> |                 |                 |
|------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>* Óleo 1A</b>       | 0,04                      |                 |                 |
| <b>* Óleo 2A</b>       | 0,04                      |                 |                 |
| <b>* Óleo 3A</b>       | 0,09                      |                 |                 |
| <b>* Óleo 8A</b>       | 0,05                      |                 |                 |
| <b>Óleo Pirolítico</b> | <b>T=400 °C</b>           | <b>T=500 °C</b> | <b>T=600 °C</b> |
| <b>P=0</b>             | 0,01                      | 0,01            | 0,006           |
| <b>P=-250</b>          | 0,01                      | 0,03            | 0,003           |
| <b>P=-500</b>          | 0,03                      | 0,01            | 0,004           |

(\*) - [www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm](http://www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm) - 20k

Nos testes de Perda ao Fogo os resultados obtidos estão expressos na Tabela 6.7. Nota-se que para as quatro amostras em análises (carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico) os valores de perda ao fogo ficaram bastante similares.

Tabela 6.7 – Dados de Perda ao Fogo do carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>    | <b>Perda ao Fogo (%)</b> |
|-------------------|--------------------------|
| Carvão Vegetal    | 96,03                    |
| Coque             | 99,81                    |
| Pneu              | 97,6                     |
| Carvão Pirolítico | 87,3                     |

Os resultados da composição química estão em base de óxidos e encontram-se na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Análise composicional das amostras de carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>                     | <b>Carvão Vegetal</b> | <b>Coque</b> | <b>Pneu</b> | <b>Carvão Pirolítico</b> |
|------------------------------------|-----------------------|--------------|-------------|--------------------------|
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | -                     | -            | 1,22        | -                        |
| <b>MgO</b>                         | 0,44                  | -            | 0,62        | 0,71                     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,24                  | -            | 7,26        | 1,03                     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 15,5                  | 0,7          | 11,7        | 18,7                     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 2,79                  | 5,47         | 0,75        | 0,48                     |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 1,28                  | 73,9         | 37,4        | 37,5                     |
| <b>Cl</b>                          | 0,63                  | -            | 1,32        | 0,31                     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 6,87                  | -            | 0,66        | 0,77                     |
| <b>CaO</b>                         | 34,4                  | 2,99         | 5,46        | 9,81                     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 1,51                  | -            | 3,89        | 0,36                     |
| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | -                     | 5,2          | -           | -                        |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,92                  | -            | -           | 0,18                     |
| <b>MnO</b>                         | 1,08                  | -            | 0,05        | 0,08                     |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 31,5                  | 6,48         | 2,23        | 5,1                      |
| <b>NiO</b>                         | -                     | 5,09         | -           | -                        |
| <b>CuO</b>                         | 0,12                  | -            | -           | 0,19                     |
| <b>ZnO</b>                         | 0,15                  | 0,22         | 27,2        | 24,1                     |
| <b>Br</b>                          | -                     | -            | 0,2         | 0,18                     |
| <b>Rb<sub>2</sub>O</b>             | 0,05                  | -            | -           | -                        |
| <b>SrO</b>                         | 0,34                  | -            | -           | 0,02                     |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | 0,1                   | -            | -           | -                        |
| <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | -                     | -            | 0,01        | -                        |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | -                     | -            | 0,08        | -                        |
| <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | -                     | -            | -           | 0,33                     |
| <b>PbO</b>                         | -                     | -            | -           | 0,15                     |

Nas análises de Fluorescência de Raios-X foram identificados as principais impurezas contidas nas amostras carvão pirolítico, carvão vegetal, coque e pneu.

Através dos resultados, observa-se que a quantidade de  $\text{SO}_3$  presente é mais alta na amostra de coque, seguido pelo carvão pirolítico, pneu e por último o carvão vegetal. Observa-se ainda, a ausência de Cl somente na amostra de coque. Mas o Cl presente na amostra de carvão pirolítico é muito baixo, quando comparado com outros compostos presentes na amostra.

Na determinação do teor de enxofre foi observado que o carvão pirolítico apresenta valores relativamente altos quando comparados com o teor de enxofre do carvão vegetal e do coque como mostra a Tabela 6.9. Nos combustíveis quanto menor o teor de enxofre melhor o combustível, pois estes são prejudiciais ao meio ambiente.

Tabela 6.9 – Teor de Enxofre do carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Teor de Enxofre (%)</b> |                |                |
|--------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 0,0195                     |                |                |
| <b>Coque</b>             | 0,714                      |                |                |
| <b>Pneu</b>              | 1,63                       |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>             | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 2,85                       | 2,62           | 2,6            |
| <b>P=-250</b>            | 3,14                       | 2,84           | 3,07           |
| <b>P=-500</b>            | 3,02                       | 2,78           | 2,83           |

Análise para o teor de enxofre no óleo pirolítico também foi realizada e os valores comparados com o teor de enxofre contido em óleos do grupo 1A, como mostra a Tabela 6.10. Nota-se que o teor de enxofre do óleo pirolítico apresenta valores mais baixos que qualquer um dos óleos pertencentes ao grupo A. Óleos do grupo A tiveram variações no teor de enxofre entre 3,8 % e 4,8 % enquanto que o óleo pirolítico obteve valores entre 1,29 % e 1,7 %.

Tabela 6.10 – Teor de enxofre do óleo pirolítico em comparação com óleos do grupo A.

| <b>Amostra</b>         | <b>Teor de Enxofre (%)</b> |                |                |
|------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| <b>*Óleo 1A</b>        | 3,8                        |                |                |
| <b>*Óleo 2A</b>        | 3,9                        |                |                |
| <b>*Óleo 3A</b>        | 4,0                        |                |                |
| <b>*Óleo 4A</b>        | 4,3                        |                |                |
| <b>*Óleo 7A</b>        | 4,6                        |                |                |
| <b>*Óleo 8A</b>        | 4,8                        |                |                |
| <b>Óleo Pirolítico</b> | <b>T=400 °C</b>            | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>             | 1,29                       | 1,4            | 1,54           |
| <b>P=-250</b>          | 1,62                       | 1,47           | 1,47           |
| <b>P=-500</b>          | 1,7                        | 1,47           | 1,4            |

(\*) - [www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm](http://www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm) - 20k

Através das análises de enxofre realizadas com os produtos da pirólise de pneus, pode-se verificar que a maior quantidade de enxofre é depositada sobre o carvão pirolítico, durante a pirólise e isto também foi observado por TANG & HUANG (2004). Quanto a variação do teor de enxofre, se deve ao fato de cada pneu possuir composição diferente um do outro, como afirma KYARI et al., 2005.

Foram determinados os valores da área específica para as amostras de carvão vegetal e de carvão pirolítico obtidos a várias pressões e temperaturas. Os resultados estão expressos na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Área específica das amostras de carvão vegetal e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b> |                 |                 |
|--------------------------|------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 56,07                                    |                 |                 |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400 °C</b>                          | <b>T=500 °C</b> | <b>T=600 °C</b> |
| <b>P=0</b>               | 51,05                                    | 94,02           | 67,73           |
| <b>P=-250</b>            | 59,94                                    | 67,03           | 63,33           |
| <b>P=-500</b>            | 57,61                                    | 50,8            | 64,27           |

A área específica é uma variável importante para determinação da qualidade do carvão, quando o mesmo é aplicado como carvão ativado. Para o carvão ativado quanto maior a área específica melhor é a sua qualidade. Observa-se que a área específica do carvão pirolítico foi maior que a área específica do carvão vegetal.

A Tabela 6.12 apresenta viscosidades do óleo pirolítico em comparação com óleos derivados do petróleo do grupo A.

Tabela 6.12 – Comparação da viscosidade do óleo pirolítico com óleos do grupo A.

| Amostra         | T=65 °C    | T=82.2 °C  |
|-----------------|------------|------------|
| Óleo Pirolítico | $\mu$ (cP) | $\mu$ (cP) |
| T=400, P=0      | 2,78       | 2,16       |
| T=400, P=-250   | 2,96       | 2,23       |
| T=400, P=-500   | 3,36       | 2,33       |
| T=500, P=0      | 2,80       | 2,14       |
| T=500, P=-250   | 2,47       | 1,97       |
| T=500, P=-500   | 4,77       | 3,58       |
| T=600, P=0      | 2,87       | 2,10       |
| T=600, P=-250   | 3,58       | 2,51       |
| T=600, P=-500   | 3,19       | 2,44       |
| *Óleo 1A        | 31,00      | 12,70      |
| *Óleo 2A        | 48,60      | 17,80      |

(\*) - [www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm](http://www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm) - 20k

Observa-se que o óleo pirolítico apresentou resultados bastante satisfatórios, quando comparados com a viscosidade dos óleos 1A e 2A. A viscosidade dos óleos pirolíticos apresenta valor bem mais baixo. O comportamento dos óleos e seus respectivos valores podem ser observados na Figura 6.1.

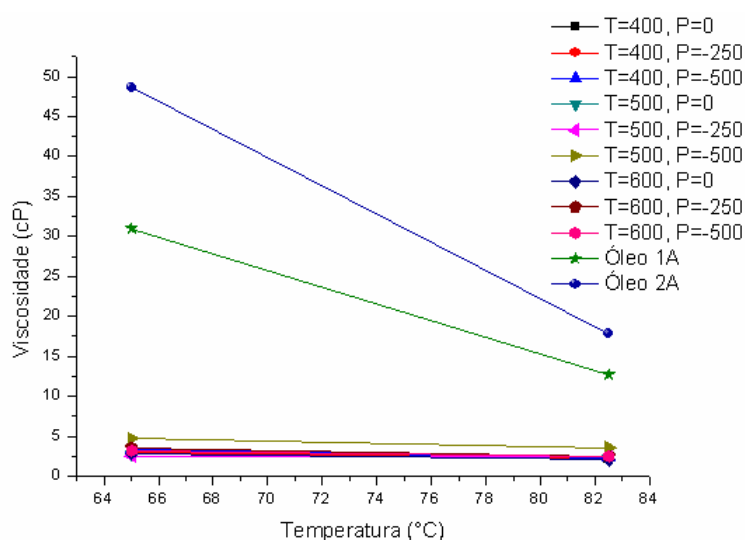


Figura 6.1 – Gráfico da viscosidade do óleo pirolítico em comparação com óleos (A)

Uma das caracterizações determinantes para um combustível é o poder calorífico, e

através dos resultados obtidos, verifica-se que tanto o carvão pirolítico quanto o óleo pirolítico obtiveram poderes caloríficos dentro do esperado. Os valores obtidos a partir das amostras de carvão pirolítico e de outros combustíveis usados para comparação são apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 – Determinação do poder calorífico para o carvão vegetal, coque, pneu e carvão pirolítico.

| <b>Amostra</b>           | <b>Poder Calorífico (MJ/kg)</b> |                |                |
|--------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| <b>Carvão Vegetal</b>    | 25,41                           |                |                |
| <b>Coque</b>             | 35,41                           |                |                |
| <b>Pneu</b>              | 33                              |                |                |
| <b>Carvão Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>                  | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>               | 31,01                           | 32,74          | 31,92          |
| <b>P=-250</b>            | 32,48                           | 32,77          | 32,33          |
| <b>P=-500</b>            | 32,28                           | 32,85          | 32,74          |

Nota-se, através da Tabela 6.13, que o pneu apresenta alto poder calorífico, mais alto que o carvão vegetal e bem próximo do poder calorífico do coque. No carvão pirolítico foi observado um poder calorífico variando entre 31,01 e 32,85 MJ/kg, ou seja, valores maiores que o do carvão vegetal e bem próximos do coque.

Os poderes caloríficos dos óleos pirolíticos em comparação com outros combustíveis encontram-se na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Determinação do Poder Calorífico para o óleo pirolítico em comparação com óleos do grupo A.

| <b>Amostra</b>         | <b>Poder Calorífico (MJ/kg)</b> |                |                |
|------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| <b>*Óleo 1A</b>        | 42,86                           |                |                |
| <b>*Óleo 2A</b>        | 42,41                           |                |                |
| <b>*Óleo 3A</b>        | 42,19                           |                |                |
| <b>*Óleo 4A</b>        | 42,07                           |                |                |
| <b>*Óleo 7A</b>        | 41,97                           |                |                |
| <b>*Óleo 8A</b>        | 41,84                           |                |                |
| <b>Óleo Pirolítico</b> | <b>T=400°C</b>                  | <b>T=500°C</b> | <b>T=600°C</b> |
| <b>P=0</b>             | 41,73                           | 44,34          | 44,54          |
| <b>P=-250</b>          | 42,67                           | 45,15          | 43,94          |
| <b>P=-500</b>          | 45,36                           | 46,87          | 42,95          |

(\*) - [www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm](http://www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm) - 20k

Os poderes caloríficos dos óleos pirolíticos apresentaram valores relativamente mais altos que os óleos derivados de petróleo, como por exemplo, os óleos 7A e 8A. Enquanto os valores de poder calorífico dos óleos do grupo 1A entre 41,73 e 46,87 MJ/kg.

No óleo pirolítico foi observado um poder calorífico maior que o do carvão pirolítico. O óleo derivado da pirólise obteve maior poder calorífico na temperatura de 500 °C, o mesmo foi observado para o carvão pirolítico.

O poder calorífico do pneu, 33 MJ/kg, ainda é maior que o poder calorífico do carvão vegetal, mas por questões econômicas não seria conveniente o uso direto do pneu como combustível. Para o pneu ser usado em caldeiras é necessário fazer primeiramente um pré-processamento, para a retirada da malha de aço e reduzir o tamanho da borracha a uma granulometria fácil de ser pulverizada. Este pré-processamento de pneus é bastante caro, tornando o processo inviável.

Sendo assim, é viável a transformação do pneu em óleo combustível através da pirólise, pois o pneu pode ser pirolisado inteiro. Os produtos da pirólise apresentam vantagens bastante elevadas quando se trata de sua aplicação como combustível. A produção de gás durou aproximadamente até o final da produção de óleo. O carvão pirolítico apresentou características semelhantes ao carvão vegetal e ao coque de petróleo. Já o óleo pirolítico apresentou características bem mais vantajosas do que óleos derivados do petróleo.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 7.1 – CONCLUSÕES

Foi verificado, através dos testes de pirólise, que na faixa de condições estudadas, a pressão não afetou de forma significativa o rendimento de carvão, o teor de carbono fixo e o teor de cinzas. Já a temperatura foi uma variável de grande importância no processo de pirólise. Verificou-se que existe uma temperatura máxima ideal a ser trabalhada,  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em que os rendimentos dos produtos tornam-se aproximadamente constantes a partir desta temperatura, pode-se então afirmar que a pirólise é completa a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O poder calorífico, que é determinante na qualidade do combustível, obteve valores mais elevados na temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . O carvão e o óleo derivados do processo de pirólise apresentaram elevado poder calorífico,  $32,85\text{ MJ/kg}$  e  $46,87\text{ MJ/kg}$  respectivamente.

O carvão pirolítico além de apresentar carbono fixo elevado, teor de cinzas semelhantes ao teor de cinzas do carvão vegetal e poder calorífico relativamente alto, apresenta umidade e material volátil bem mais baixo que o coque e o carvão vegetal. A umidade e o teor de matéria volátil são características importantes para um combustível sólido, pois, além de não ser preciso passar o carvão pirolítico num sistema de secagem, o mesmo pode ser armazenado por mais tempo e em maior quantidade que o coque e o carvão vegetal, por possuir pequena quantidade de matéria volátil.

O óleo pirolítico teve um maior rendimento para a pirólise realizada a  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $P = -250\text{ mmHg}$ . O óleo pirolítico apresentou excelentes resultados quando comparados com óleos do grupo A. O óleo derivado da pirólise apresentou baixa viscosidade, baixo teor de enxofre, ausência de Cl e alto poder calorífico. As características do óleo pirolítico são bastante propícias a usá-lo como combustível.

Portanto, pode-se afirmar que a pirólise de pneumáticos inservíveis, além de ser uma solução para os pneus dispostos inadequadamente no meio ambiente, é também um processo que gera produtos de excelentes qualidades. Além disso, a pirólise de pneus é um processo que apresenta possivelmente baixo custo, pois os pneus inservíveis é um resíduo e o sistema pode ser aquecido utilizando como complemento os próprios produtos da pirólise como, por exemplo, o gás pirolítico.

Diante das condições estudadas, as melhores condições a serem trabalhadas para realização da pirólise de pneus são  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ausência de vácuo.

## **7.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1) Coletar e analisar os gases liberados durante o processo de pirólise.
- 2) Separar amostras por tipo de pneu (marca) e observar a influência nos resultados.
- 3) Estudar a aplicabilidade do carvão pirólico para outros fins, como carvão ativado e negro de fumo.
- 4) Realizar a destilação do óleo pirolítico para determinação de compostos presentes em cada fração de óleo.
- 5) Investigar a influência da geometria do reator no rendimento dos produtos.
- 6) Caracterizar o fulgor e o ponto de fluidez para o óleo derivado da pirólise.
- 7) Realizar a pirólise em um forno contínuo.
- 8) Estudar a cinética da reação de pirólise.
- 9) Estudo da viabilidade econômica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRIETTA, J.A., Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução. Disponível em ([www.reciclarepreciso](http://www.reciclarepreciso)), acesso em 12-10-2006.
- BERTOLLO, S.A., Pavimentação Asfáltica: Uma Alternativa para a reutilização de Pneus Usados, Revista Limpeza Pública, nº54, p. 23 – 30, 2000.
- BIZZO, W.A., Geração, Distribuição e Utilização de Vapor, Cap.2, p. 19 – 40, Disponível em ([www.fem.unicamp.br](http://www.fem.unicamp.br)), acesso em 12-10-2006.
- BLUMENTHAL, M.H., Tires the Mc Graw- Hill Recycling Handbook, McGraw- Hill, v. 18, p.3-63, 1993.
- CAPONERO, J.; LEVENDS, Y.A.; TENÁRIO, J.A.S., Análises Críticas das Tecnologias Aplicadas a Destinação Final de Pneus, 55º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Anais p. 2593 – 2606, 2000.
- COELHO, H., Jornal da ANBio- Associação Nacional de Biossegurança, Rio de Janeiro Ano 2 nº7, 2002.
- CUNLIFFE, M.A.; WILLIAMS, T.P. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, Journal of analytical and Applied Pyrolysis, v. 44, 131-152, 1998.
- DIEZ, C.; MARTINEZ, O.; CALVO, L.F.; CARA, J.; MORÁN, A., Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered, Waste Management, v. 24, 463 – 469, 2004.
- DIEZ, C.; SÁNCHEZ, M.E.; HAXAIRE, P.; MARTINEZ, O.; MORÁN, A., Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reator), J. Anal. Appl. Pyrolysis, v.74, 254 – 258, 2005.
- KYARI, M.; CUNLIFFE, A.; WILLIAMS, P., Characterization of Oils, Gases and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands Scrap automotive Tires, Energy & Fuels, v. 19, p. 1165 - 1173 ,2005.
- LARESGOITI, M.F.; CABALLERO, B.M.; MARCO, I.; TORRES, A.; CABRERO, A.A.; CHOMÓN, A.J., Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis, Journal of analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, 917-934, 2004.

LI, S.Q.; YAO, Q.; CHI, Y.; YAN, J.H.; CEN, K.F., Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in Continuous Rotary Kiln Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, 5133-5145, 2004.

LUCCHESI, A.; MASCHIO, G., Conserved Recycling, 6(3), p. 85 – 90, 1993.

LUND, The the Mc Graw- Hill Recycling Handbook, McGraw- Hill, v. 18, 1993.

MENEZES, V.J., Degradação Térmica de Pneus Inservíveis destinos dos Pneus inservíveis, Jornal de Plásticos, UFRJ- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 2004.

RODRIGUEZ, M.I.; LARESGOITI, M.F.; CABRERO, M.A.; TORRES, A.; CHOMÓN, M.J.; CABALLERO, B., Pyrolysis of scrap tyres, Fuel Processing Technology, v. 72, 9-22, 2001.

ROY, C.; CHAALA, A.; DARMSTADT, H., The vacuum pyrolysis of used tires and-uses for oil and carbon black products, Journal of analytical and Applied Pyrolysis, v. 51, 201-221, 1999.

TANG, L.; HUANG, H., An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 72, 35 – 40, 2004.

TENG, H., Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 34., p. 3-11, 1995.

SANDRONI, M.; PACHECO, E.B.A.V., Os destinos dos Pneus inservíveis, UFRJ- Universidade Federal do Rio de Janeiro, NIED- Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais e Desenvolvimento, 2006.

SILVA, A.C., Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Óxido de Cálcio, UFU- Universidade Federal de Uberlândia, Dissertação de Mestrado, 2007.

## **OUTRAS REFERÊNCIAS:**

Brazil Trucks e Brazil Rental, Disponível em ([www.braziltires.com.br/tudosobre pneus](http://www.braziltires.com.br/tudosobre pneus)), visitado em 5-08-2007.

CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem; Ficha Técnica nº8. Disponível em ([http://www.cempre.org.br/fichas\\_tecnicas.php?lnk=ft\\_pneus.php](http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_pneus.php)), visitado em 25-07-2007.

Óxidos do Brasil Indústria de Calcinação, disponível em <http://www.oxidosdobrasil.com.br>, visitado em 12/02/2006.

CT Mineral, disponível: ([www.finep.gov.br/fundos\\_setoriais/ct\\_mineral/ct\\_mineral\\_ini.asp](http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_mineral/ct_mineral_ini.asp) - 45k -), visitado em 12-06-2005.

EPA, United States Environmental Protection Agency, Identification of Tire leachate toxicants and a risk assessment of water quality affects using tire reefs in canals, Disponível em ([www.epa.com](http://www.epa.com)), visitado em 6-07-2007.

FAETEC - Fundação de Apoio à Escola Técnica do Estado do Rio de Janeiro, Processos e Utilização de Pneus Inservíveis, 2002. Disponível em ([www.faetec.rj.gov.br/](http://www.faetec.rj.gov.br/) - 29k) visitado em 6-07-2007.

ANIP- Associação Nacional de Indústrias de pneumáticos. Palestra: Alternativas Tecnológicas para Pneumáticos, 2003. Disponível em ([www.anip.com.br](http://www.anip.com.br)), visitado em 5-08-2007

Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em ([www.mct.gov.br](http://www.mct.gov.br)), visitado em 6-07-2007.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº258 e nº316; Disponível em ([www.mma.gov.br/conama/](http://www.mma.gov.br/conama/)), visitado em 25-07-2007.

FAPESP- Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo. Disponível em ([www.fapesp.br/](http://www.fapesp.br/) - 43k -), visitado em 10-08-2007

Fonte: ([www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm](http://www.aquaplan.com.br/artigos/combustivel.htm) - 20k)

Fonte: (<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipneus.htm>).