



**UNICAMP**

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia de Processos

**Síntese de Carvão Ativado e Óleo Combustível a Partir da  
Borracha de Pneu Usado**

Carla Fabiana Scatolim Rombaldo

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

Co - Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Abril de 2008

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

R663s	<p>Rombaldo, Carla Fabiana Scatolim</p> <p>Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado / Carla Fabiana Scatolim Rombaldo. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.</p> <p>Orientadores: Antonio Carlos Luz Lisbôa, Aparecido dos Reis Coutinho.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Pirólise. 2. Pneus. 3. Carbono ativado. 4. Combustíveis líquidos. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Coutinho, Aparecido dos Reis. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: Synthesis of activated carbon and fuel oil from used tyre rubber

Palavras-chave em Inglês: Tyre, Activated carbon, Fuel oil, Pyrolysis, Rubber, Activation

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Caio Glauco Sánchez, Flávio Barboza Campos

Data da defesa: 25/04/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

---

Dissertação de Mestrado defendida por Carla Fabiana Scatolim Rombaldo e aprovada em 25 de abril de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Antonio Carlos Lúiz Lisboa  
FEQ/UNICAMP



---

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez  
FEM/UNICAMP



---

Prof. Dr. Flavio Barboza Campos  
CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras

200824315

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado  
em Engenharia Química.



---

Prof. Dr António Carlos Luz Lisboa  
FEQ/UNICAMP

## Resumo

A recente preocupação com o meio ambiente tornou o pneu usado em um resíduo problemático para a sociedade. Várias são as alternativas para minimizar o número de pneus usados dispostos no meio ambiente, mas ainda não há soluções definitivas. Os pneus usados são difíceis de serem armazenados, ocupando grandes espaços. Para ser possível depositá-los em aterros, os pneus devem ser desintegrados, o que incide em custos e, embora minimize o volume ocupado, não resolve a questão da ocupação do espaço. Por outro lado, quando os pneus usados são descartados desordenadamente, tornam-se locais ideais para proliferação de insetos, diversos vetores de transmissão de doenças, além disso, oferecem risco de incêndio. O presente trabalho teve como objetivo investigar a pirólise para a borracha de pneu usado, visando a obtenção de carvão ativado (CA) a partir da fração sólida da pirólise, e a obtenção de óleo combustível como produtos que apresentam valor agregado. Para o processo de ativação física da fração sólida resultante da pirólise, alguns parâmetros de processo foram investigados, tais como: taxa de aquecimento, temperatura e tempo de ativação, natureza e fluxo do gás ativante. A ativação física do carvão (resíduo sólido da pirólise) apresentou resultados satisfatórios, pois foi obtido CA com área superficial específica de  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e rendimento médio de 39%. Para a obtenção do óleo combustível os parâmetros investigados foram: temperatura, taxa de aquecimento e pressão do reator. O óleo combustível obtido a vácuo apresentou poder calorífico de  $9704 \text{ kcal.kg}^{-1}$  e teor de enxofre da ordem de 1,40 % (em massa), e somente 0,21 % (vol.) de água, o que o caracteriza como um óleo combustível tipo A (ANP 80/99, de 30/4/1999). Já o óleo obtido em pressão atmosférica pode ser considerado um óleo combustível tipo B (ANP 80/99, de 30/4/1999), pois apresentou teor de enxofre da ordem de 0,93 % (em massa) e poder calorífico de  $9824 \text{ kcal.kg}^{-1}$ . Todas essas características indicam que a fração líquida da pirólise da borracha de pneu pode ser usada como óleo combustível

**Palavras-Chave:** 1. Pneu. 2. Borracha. 3. Pirólise. 4. Carvão Ativado. 5. Óleo combustível.

## Abstract

The current concern with the environment has spawned rising worries about scrap tyres, which have turned an awkward residue. Several alternatives have been proposed to deal with the problem, yet no one has proved to be definitive. Scrap tyres are difficult to be stored, usually demanding large areas. To be dumped in landfills they must first be chopped, which increases cost. When inadequately dumped they offer perfect environments for mosquitoes breeding, which may impose health hazards. The objective of this investigation was to assess the pyrolysis of tyres in order to produce fuel oil (liquid fraction), fuel gas (gas fraction) and a solid residue used as feedstock for activated coal (AC) production. For the physical activation of the solid residue, several operating conditions were investigated: heating rate, activation temperature, activation time, quality and flow of the activating gas. The activation process yield was 39 % and the AC specific surface area was  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . The pyrolysis process variables investigated were: temperature, heating rate and pressure. The fuel oil obtained under vacuum presents heating value of  $9704 \text{ kcal kg}^{-1}$  and sulphur content of 1.40 %, which places it under the category of type A fuel oil, according to ANP 80/99. The fuel oil produced at atmospheric pressure was classified as type B, with heating value of  $9824 \text{ kcal kg}^{-1}$  and sulphur content of 0.93 %. The oil characteristics indicate that they can be consumed as fuel oil.

**Key-words:** tyre, rubber, pyrolysis, activated carbon, fuel oil

## **Agradecimentos**

A Deus, por todos os frutos conquistados.

Aos meus orientadores, Prof. Antonio Carlos Luz Lisbôa, Prof. Aparecido dos Reis Coutinho e Prof. Manoel Orlando Alvarez. Méndez, sou grata pela orientação.

Aos meus pais, irmão e namorado, pelo apoio incondicional que me deram durante toda esta jornada.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da UNIMEP, Rafael Razuk Garcia e William Pereira Carvalho, que por muitas vezes ajudaram na realização deste trabalho. Aos demais colegas de pós-graduação pelas críticas e sugestões valiosas.

À PETROBRAS (UN-SIX), em especial ao Supervisor do Laboratório da Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto Sr. Erasto Gaertner e ao Químico Sr. Jair Silveira Filho, pelos ensaios realizados.

À CAPES, pelo apoio financeiro; à UNIMEP (Universidade Metodista de Piracicaba) pelo apoio à realização dos experimentos; à empresa SEMAR, situada em Santa Bárbara d'Oeste pelo fornecimento da matéria-prima.

*Dedico este trabalho aos meus pais  
e ao meu irmão*

## Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Agradecimentos	v
Dedicatória	vii
Sumário	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
<b>CAPÍTULO I Introdução</b>	<b>1</b>
1. JUSTIFICATIVA	2
<b>CAPÍTULO II Revisão da Literatura</b>	<b>5</b>
1. PNEU	5
1.1. Fabricação do Pneu	6
1.2. Problemas Ambientais	8
2. CARVÃO ATIVADO	12
2.1. Produção de Carvão Ativado	14
2.2. Matérias Primas	14
2.3. Carbonização	15
2.4. Ativação	16
2.4.1. Ativação química	17
2.4.2. Ativação física	17
3. PIRÓLISE	19
3.1. Pirólise da Borracha de Pneu	19

3.2. Caracterização das Frações da Pirólise	21
3.2.1. Fração sólida	21
3.2.2. Fração líquida	28
3.2.3. Fração gasosa	33
4. COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	34
4.1. Produção	35
4.2. Óleos Combustíveis	36
4.2.1. Contaminantes dos óleos combustíveis	40
4.3. Compatibilidade dos Óleos	42
4.4. Principais Características dos Óleos Combustíveis Brasileiros	42
4.4.1. Poder Calorífico	44
<b>CAPÍTULO III Materiais e Métodos</b>	<b>45</b>
1. MATÉRIA PRIMA	45
1.1. Conformação da Matéria-prima	45
2. SISTEMA DE PIRÓLISE E CONDENSAÇÃO	45
3. SISTEMA DE ATIVAÇÃO FÍSICA DO RESÍDUO SÓLIDO	47
4. RENDIMENTO DOS PROCESSOS	49
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	50
5.1. Comportamento Térmico	50
5.2. Caracterização da Fração Sólida da Pirólise	51
5.3. Caracterização da Fração Líquida da Pirólise	51
6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO	52
6.1. Cálculo dos Efeitos	53
6.2. Estimativa do Erro e do Intervalo de Confiança	53
6.3. Modelo Estatístico	55
6.4. Análise de Variância	55

<b>CAPÍTULO IV Resultados e Discussões</b>	<b>57</b>
1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	57
1.1. Distribuição Granulométrica	57
1.2. Massa Específica e Área Superficial	58
1.3. Análises Térmicas	59
2. PRODUÇÃO DE ÓLEO	60
2.1. Características do Óleo Produzido	64
3. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	68
3.1. Ativação com CO <sub>2</sub>	68
3.2. Ativação com Vapor d'água	74
3.3. Adsorção de N <sub>2</sub> e Azul de Metileno	81
<b>CAPÍTULO V Conclusões</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO VI Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>89</b>
<b>CAPÍTULO VII Referências Bibliográficas</b>	<b>91</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Partes que compõem o pneu (fabricante Bridgestone).	7
Figura 2: Matérias primas empregadas na fabricação dos pneus automotivos (Abiquim, 2007).	8
Figura 3: DTG da borracha de pneu usado a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Díez, <i>et al</i> , 2004).	20
Figura 4: Rendimentos típicos das frações da pirólise conduzida a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (Díez, <i>et al</i> , 2004).	21
Figura 5: DTG em atmosfera oxidante do carvão proveniente da pirólise da borracha de pneu conduzida nas temperaturas de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Díez, <i>et al</i> , 2004).	23
Figura 6: Rendimento do CA em função do tempo de ativação para ativação com $\text{CO}_2$ (P_950 e P_1100) e vapor d'água (SP_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).	25
Figura 7: Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ a 77 K da fração sólida da pirólise e do carvão ativado com $\text{CO}_2$ (P_950 e P_1100) e vapor d'água (SP_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).	26
Figura 8: Efeito da ativação na ASE, calculada pelo modelo BET do carvão ativado com $\text{CO}_2$ (P_950 e P_1100) e vapor d'água (SP_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).	27
Figura 9: Efeito do gás oxidante no volume de microporos do carvão ativado com $\text{CO}_2$ (P_950 e P_1100) e vapor d'água (SP_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).	28
Figura 10: Rendimento das quatro frações do óleo pirolítico em função da temperatura (Chang, 1996).	31
Figura 11: TG em atmosfera oxidante do óleo pirolítico obtido a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e DTA do óleo pirolítico obtido a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Díez, <i>et al</i> , 2004).	32
Figura 12: Sistema de pirólise da borracha de pneu e condensação dos voláteis.	46
Figura 13: Sistema de ativação física da fração sólida obtida na pirólise da borracha de pneu.	47
Figura 14: Fluxograma do procedimento experimental para obtenção de óleo combustível e carvão ativado a partir da borracha de pneu usado.	49
Figura 15: Distribuição granulométrica da matéria prima.	58
Figura 16: Curva de termogravimetria da borracha de pneu <i>in natura</i> , com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	59
Figura 17: DTG da borracha de pneu <i>in natura</i> , com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	60
Figura 18: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em óleo do processo de pirólise da borracha de pneu.	63

Figura 19: Curva de termogravimetria, para uma taxa de aquecimento $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dos óleos obtidos em pirólise a vácuo.	64
Figura 20: Curva de termogravimetria, para uma taxa de aquecimento $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dos óleos obtidos em pirólise a pressão atmosférica.	65
Figura 21: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em função do fluxo de $\text{CO}_2$ , da temperatura e do tempo de ativação.	71
Figura 22: Diagrama de Cubo para a resposta ASE em função do fluxo de $\text{CO}_2$ da temperatura e do tempo de ativação.	73
Figura 23: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em função do fluxo de vapor d'água, do tempo e da temperatura de ativação.	79
Figura 24: Diagrama de cubo para a resposta ASE em função do fluxo de vapor d'água, da temperatura e do tempo de ativação.	80
Figura 25: Isoterma de Adsorção/Dessorção de $\text{N}_2$ a 77 K.	81
Figura 26: Massa de Azul de Metileno adsorvida nas amostras de carvões ativados.	82
Figura 27: Distribuição dos microporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água ( $V1: 80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $V8: 212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) e $\text{CO}_2$ ( $C13: 169\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $C1: 78\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).	83
Figura 28: Distribuição dos mesoporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água ( $V1: 80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $V8: 212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) e $\text{CO}_2$ ( $C13: 169\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $C1: 78\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).	84
Figura 29: Distribuição dos macroporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água ( $V1: 80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $V8: 212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) e $\text{CO}_2$ ( $C13: 169\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $C1: 78\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).	84

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Componentes utilizados na fabricação da borracha de pneu (Zabaniotou e Stavropoulos, 2003).	2
Tabela 2: Análise elementar e poder calorífico do pneu e da fração sólida da pirólise (carvão) (Díez, <i>et al</i> , 2004)	22
Tabela 3: Produção de carvão ativado a partir da pirólise da borracha de pneu, em diferentes condições (Edward, Danny e Gordon, 2004).	24
Tabela 4: Composição do óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu em diferentes temperaturas e a pressão atmosférica (Cunliffe e Williams, 1998).	29
Tabela 5: Componentes da fração líquida da pirólise da borracha de pneu determinados por cromatografia gasosa (Rodriguez, <i>et al</i> , 2001).	30
Tabela 6: Impurezas encontradas no óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu (ppb) (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999)	30
Tabela 7: Características do óleo pirolítico produzido em pirólise a vácuo (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999).	33
Tabela 8: Composição e poder calorífico do gás gerado na pirólise da borracha de pneu (Rodriguez, <i>et al</i> , 2001).	34
Tabela 9: Tipo de óleos combustíveis no Brasil pela legislação de 1987 até 1999 (A: alto teor de enxofre e B: baixo teor de enxofre) (Garcia, 1993).	37
Tabela 10: Algumas especificações dos óleos combustíveis no Brasil pela ANP 80/99, de 30/4/99 (Garcia, 1993).	38
Tabela 11: Ponto de fluidez dos óleos combustíveis (A1 e B1) no Brasil (Garcia, 2002).	39
Tabela 12: Principais características dos óleos combustíveis tipo A: alto teor de enxofre (Garcia, 2002).	43
Tabela 13: Principais características dos óleos combustíveis tipo B: baixo teor de enxofre (Garcia, 2002).	43
Tabela 14: Poder calorífico típico de alguns óleos combustíveis brasileiro (Garcia, 2002).	44
Tabela 15: Análises e normas utilizadas para a caracterização do óleo obtido na pirólise da borracha de pneu usado.	52
Tabela 16: Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, e um modelo linear nos parâmetros (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2003).	56
Tabela 17: Variáveis e seus respectivos níveis estudados no processo de pirólise da borracha de pneu.	61
Tabela 18: Matriz do planejamento e a resposta rendimento de óleo ( $\eta_o$ ) do processo de pirólise da borracha de pneu.	61

Tabela 19: Efeito de cada variável e seus intervalos de confiança, da resposta rendimento em óleo para o processo de pirólise da borracha de pneu.	62
Tabela 20: Resultados das análises ASTM para a mistura dos óleos obtidos a vácuo e a mistura dos óleos obtidos em pressão atmosférica.	66
Tabela 21: Concentração dos metais para a mistura dos óleos obtidos a vácuo e a mistura dos óleos obtidos em pressão atmosférica.	67
Tabela 22: Variáveis e seus respectivos níveis estudados no planejamento estatístico para ativação com CO <sub>2</sub> .	68
Tabela 23: Matriz do planejamento para o processo de ativação física com CO <sub>2</sub> e as respostas rendimento ( $\eta_{ca}$ ) e área superficial específica (ASE).	69
Tabela 24: Tratamento estatístico para a resposta rendimento do processo de ativação física com CO <sub>2</sub> da fração sólida proveniente da pirólise da borracha de pneu.	70
Tabela 25: Tabela anova para a resposta rendimento do processo de ativação física com CO <sub>2</sub> .	71
Tabela 26: Tratamento estatístico da resposta ASE do processo de ativação física com CO <sub>2</sub> da fração sólida proveniente da pirólise da borracha de pneu.	72
Tabela 27: Tabela anova para a resposta ASE, da ativação com CO <sub>2</sub> .	74
Tabela 28: Níveis e variáveis estudadas para ativação física com vapor d'água.	75
Tabela 29: Matriz do planejamento para ativação com vapor d'água e as respostas: rendimento de carvão ativado ( $\eta_{ca}$ ) e (ASE).	75
Tabela 30: Efeitos e intervalo de confiança para a resposta rendimento em carvão ativado obtido por ativação com vapor d'água da fração sólida da pirólise.	76
Tabela 31: Efeitos e intervalo de confiança para a resposta ASE obtida por ativação com vapor d'água da fração sólida da pirólise.	77
Tabela 32: Análise de variância da resposta rendimento em carvão ativado obtido por ativação com vapor d'água.	78
Tabela 33: Análise de variância da resposta área superficial específica para ativação com vapor d'água.	79

## Nomenclatura

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química

ABR: Associação dos Recauchutadores, Reformadores e Remoldadores

ANP: Agência Nacional do Petróleo

ANIP: Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos

ASE: Área Superficial Específica

ASTM: American Society for Testing and Materials

BET: modelo de adsorção proposto pelos pesquisadores Brunauer, Emmet e Teller

CA: carvão ativado

DA: modelo de adsorção Derbinin - Ashtakov

DTA: análise térmica diferencial

DTG: derivada da curva de termogravimetria

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

PCS: poder calorífico superior

PCI: poder calorífico inferior

SBR: borracha - estireno-butadieno

SSF: segundos Saybolt Furol

TG: curva de termogravimetria

UFCC: unidade de craqueamento catalítico fluido

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO**

No Brasil, há 100 milhões de pneus descartados em aterros, terrenos baldios, rios e lagos, segundo estimativa da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP). Em cada ano dezenas de milhões de pneus novos são fabricados no País. Em 2005, foram 53,4 milhões – cerca de 18 milhões exportados e 35 milhões destinados ao consumo interno (Anip, 2005).

A complexa estrutura e a composição da borracha dos pneus dificultam sua reciclagem. Para a fabricação dos pneus são empregados diversos tipos de borrachas, tais como: borracha natural, polímero estireno-butadieno e co-polímero. Segundo Zabaniotou e Stavropoulos (2003) uma composição típica da borracha dos pneus é apresentada na Tabela 1.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a pirólise da borracha de pneu usado, visando à produção de carvão ativado e de óleo combustível com propriedades similares as dos carvões ativados comerciais e dos derivados de petróleo. O carvão ativado foi produzido por ativação física do resíduo sólido da pirólise (carvão) e o óleo combustível foi obtido através da condensação dos hidrocarbonetos gerados na pirólise da borracha de pneu.

Tabela 1: Componentes utilizados na fabricação da borracha de pneu (Zabaniotou e Stavropoulos, 2003).

<b>Componente</b>	<b>Composição (%)</b>
Estireno-butadieno	62,1
Negro de fumo (carbon black)	31,0
Óleo mineral	1,9
Óxido de Zinco	1,9
Enxofre	1,1
Catalisador	0,7

Esse projeto foi um trabalho integrado entre a UNIMEP (Prof. Dr Aparecido dos Reis Coutinho) e a UNICAMP (Prof. Dr Antonio Carlos Luz Lisbôa), visando aproveitar a experiência desses pesquisadores bem como os laboratórios de suas instituições: Laboratório de Desenvolvimento de Processos com Sistemas Particulados (LDPSP) da FEQ-UNICAMP e Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da FEAU-UNIMEP.

## **1. JUSTIFICATIVA**

Desde sua invenção, o automóvel se tornou um dos meios de transporte indispensáveis ao homem. Os impactos ambientais causados pelo descarte de pneus usados no meio ambiente são inúmeros, pois constituem, por exemplo, eficientes criadouros de mosquitos e ambientes de proliferação de larvas de insetos.

Muitas tentativas estão sendo realizadas para reduzir a quantidade de pneus usados descartados no meio ambiente. Por exemplo, alguns dos pneus usados são incinerados, outros queimados em fornos de indústrias de cimento, ou ainda, misturados em massa asfáltica para pavimentação de estradas. No entanto, raras são as soluções referentes ao impacto ambiental e aos fatores econômicos que possibilitem o reaproveitamento dos pneus usados.

A pirólise da borracha de pneu apresenta-se como uma alternativa mais racional de reutilização do ponto de vista ambiental, pois seus subprodutos apresentam valor agregado. A pirólise resulta em carvão, hidrocarbonetos líquidos e componentes gasosos.

Resultados de algumas pesquisas sobre a pirólise da borracha de pneu usado

mostram que a fração líquida da pirólise pode ser usada diretamente como combustível, e também pode ser usada em diversos processos na indústria petroquímica. Os gases são usados diretamente como combustível, e o carvão pode ser empregado como negro de fumo em processos de gaseificação e como matéria prima para produção de carvão ativado.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO DA LITERATURA

A borracha natural é um polímero obtido da seiva da seringueira, árvore de origem amazônica. Para sua extração são feitos pequenos cortes superficiais no caule da árvore, através dos quais o látex é captado. Depois de sua coagulação e secagem, este material é aquecido e posteriormente processado com outras substâncias químicas, transformando-se em borracha.

#### 1. PNEU

A história da invenção do pneu é muito antiga. A borracha que hoje conhecemos não passava de uma goma grudenta para impermeabilizar tecidos. Porém com o aumento da temperatura ambiente, a goma se fundia.

Em 1824, Charles Goodyear começou a interessar-se pela instabilidade da borracha, e em 1839, recebeu uma encomenda de 150 malotes pelo correio. Goodyear juntou vermelhão, chumbo e enxofre, para dar um aspecto de couro à borracha. Depois de alguns dias, a maioria delas estava imprestável, deformada ou derretida. Porém, uma das bolsas, deixada perto de um forno quente, queimou de uma forma que chamou a atenção de Goodyear. Ele concluiu que a carbonização poderia parar naquele ponto e

manter assim a estabilidade do material.

Experimentos posteriores confirmaram a convicção de que a borracha, cozida a altas temperaturas com enxofre, mantinha suas condições de elasticidade no frio ou no calor. Estava descoberto o processo de vulcanização da borracha (Anip, 2005).

### **1.1. Fabricação do Pneu**

A primeira fase da fabricação do pneu é a preparação do composto. Ele é formado por vários tipos de borracha (natural e sintética), negro de fumo, aceleradores e pigmentos químicos. Para cada parte do pneu há um composto específico, ou seja, com propriedades físicas e químicas diferentes.

Depois do composto pronto, segue para a produção das partes que compõem o pneu (banda de rodagem, parede lateral, talão, lonas de corpo, lonas estabilizadoras e estanque). A Figura 1 apresenta um esquema das partes de um pneu automotivo.

A banda de rodagem e a parede lateral são feitas pelo processo de extrusão. As lonas de corpo e a lâmina de estanque são formadas na calandra. Na formação das lonas estabilizadoras (feita pelo processo de extrusão), vários fios de aço recebem a camada de borracha e formam uma fita com largura determinada. As lonas de corpo são formadas por poliéster e nylon, e as lonas estabilizadoras são formadas por fios de aço. O estanque é formado apenas por borracha (composto). O talão passa por uma pequena extrusora, que aplica uma camada de borracha sobre os fios de aço.

No processo de construção é produzida a carcaça (esqueleto do pneu que sustenta a carga). Uma parte dos componentes (estanque, lona de corpo e talão) é aplicada em uma máquina, parecida com um tambor, formando a carcaça. Em seguida são aplicadas a lona estabilizadora e a banda de rodagem. É formado então, o pneu.

A vulcanização proporciona forma ao pneu. Ele é colocado em uma prensa sob determinada temperatura, pressão e tempo. Nela, há um molde com as características específicas de cada produto, na qual são determinados a forma e o desenho da banda de rodagem final.



Figura 1: Partes que compõem o pneu (fabricante Bridgestone).

1. Banda de rodagem: parte do pneu que faz contato com o solo, constituída de elastômeros (borracha especial);
2. Ombro: local do pneu onde ocorre a junção da banda de rodagem com a lateral;
3. Revestimento interno: superfície interna do pneu constituída de componentes de borracha que têm a função de evitar o vazamento de ar (para pneus sem câmara) e de atenuar o atrito com a câmara quando esta se faz presente;
4. Talão: parte do pneu constituída de fios de aço, em forma de anéis, recoberta de lonas e elastômeros, que lhe atribui forma apropriada para o correto assentamento do pneu na roda;
5. Lateral: parte do pneu compreendida entre o limite da banda de rodagem e o talão;
6. Sulco: cavidades projetadas para evitar deslizamentos laterais, escoar água ou detritos, refrigerar o pneu e gerar tração;
7. Carcaça: é a estrutura resistente do pneu, constituída de uma ou mais camadas sobrepostas de lonas (camadas de fios de aço, nylon, rayon ou outros materiais com elastômeros);

8. Cintura: representa o feixe de cintas (lonas estabilizadoras) que são dimensionadas para suportar cargas em movimento e garantir a área de contato necessária entre o pneu e o solo, proporcionando dirigibilidade.

Além da complexibilidade na fabricação de um pneu, também há a complexibilidade nos processos de fabricação de seus componentes. O fluxograma apresentado na Figura 2 mostra as matérias primas e suas origens, empregadas no processo de fabricação de um pneu automotivo.

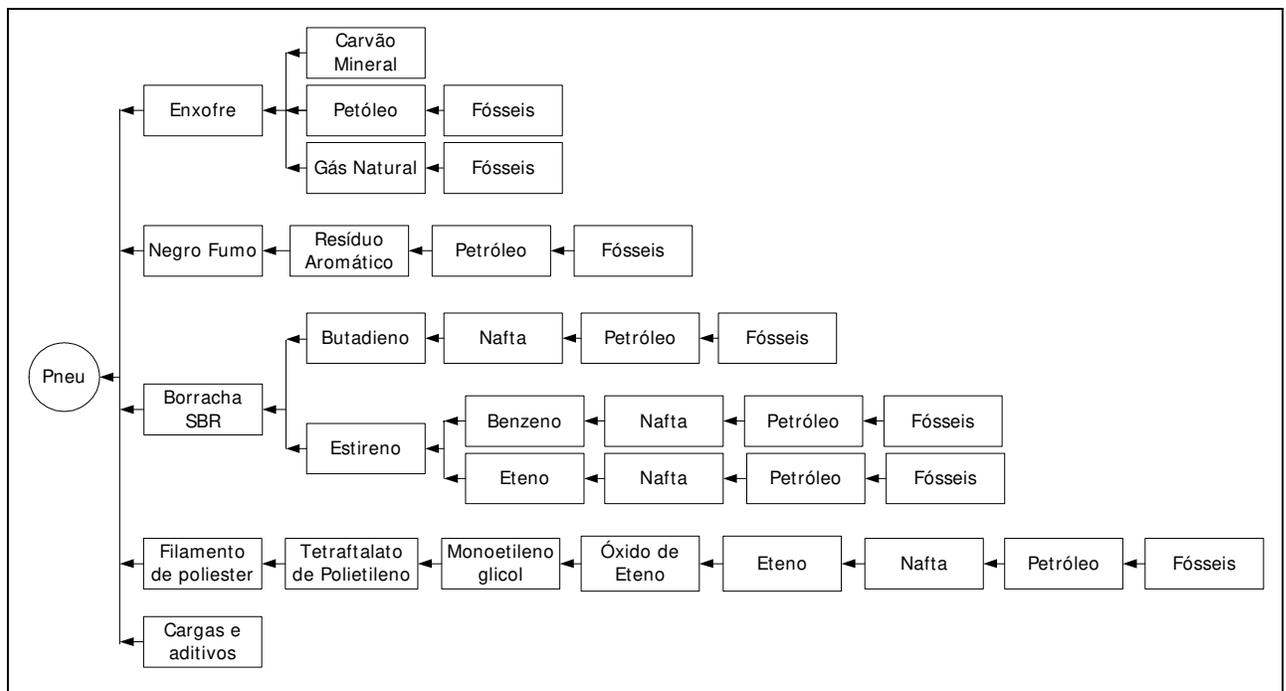


Figura 2: Matérias primas empregadas na fabricação dos pneus automotivos (Abiquim, 2007).

## 1.2. Problemas Ambientais

Durante a utilização normal do pneu ocorre um desgaste, basicamente da banda de rodagem. Quando o pneu atinge a sua meia vida, a carcaça ainda está em bom estado, e o mesmo ainda tem valor econômico e é considerado servível, pois é passível de ser reciclado pelo processo de recauchutagem (recomposição da banda de rodagem). Porém, se por algum motivo, a carcaça estiver em mau estado, não

viabilizando a recauchutagem, o pneu é considerado inservível, transformando-se literalmente em resíduo (lixo).

O destino dado aos pneus inservíveis no Brasil e no mundo tornou-se uma preocupação sanitária e ambiental a ser considerada pelos órgãos públicos. Estas preocupações surgem em função das queimadas clandestinas a céu aberto gerando emissões de poluentes tóxicos para a atmosfera. As acumulações destes resíduos proporcionam o acúmulo de água da chuva e conseqüentemente a atração de roedores e mosquitos transmissores de doença como a dengue, febre amarela e outras.

Para deter o avanço desse resíduo é preciso reciclá-los. Esta reciclagem é obrigatória segundo a resolução de 26 de agosto de 1999, Nº 258 do CONAMA: a partir de 01/01/2002, para cada 4 pneus novos fabricados no país ou importado, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final ambientalmente adequada a 1 pneu inservível; a partir de 01/01/2003, para cada 2 pneus novos fabricados no país ou importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final ambientalmente adequada a 1 pneu inservível; a partir de 01/01/2004, para cada pneu novo fabricado no país ou importado as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final ambientalmente adequada a 1 pneu inservível; para cada 4 pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a 5 pneus inservíveis e a partir de 01/01/2005, para cada 4 pneus novos fabricados no país ou importado, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final ambientalmente adequada a 5 pneus inservíveis e para cada 3 pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a 4 pneus inservíveis (Ministério do Meio Ambiente, 2000).

No entanto, a reciclagem dos pneus inservíveis ainda é um desafio. Algumas soluções convencionais já estão sendo utilizadas, como as listadas abaixo:

Reforma ou recauchutagem: depois do combustível, os pneus constituem o item de maior custo de uso dos veículos. Devido a isto a recauchutagem foi desenvolvida com o objetivo de reformar um pneu usado, repondo e vulcanizando a camada superior

de borracha da banda de rodagem. Para isso é necessário que a estrutura geral do pneu esteja conservada, não apresentando cortes ou deformações, e a banda de rodagem ainda apresente os sulcos e saliências que permitem sua aderência ao solo.

Uma limitação para esse tipo de reciclagem é a econômica, uma vez que a reforma de um pneu de caminhão custa em torno de um terço de um novo, e um pneu reformado de automóvel pode custar até 60% de um novo. Apesar dessas limitações o Brasil é um dos maiores remoldadores de pneus do mundo. A Associação dos Recauchutadores, Reformadores e Remoldadores (ABR) revela que o setor movimentava cerca de R\$ 3,2 bilhões por ano, gerando uma economia anual de R\$ 600 milhões em derivados de petróleo (Gazeta Mercantil, 2003).

Recuperação: A recuperação consiste na simples trituração dos pneus e moagem dos resíduos. A borracha contida nos resíduos, na forma vulcanizada, não sofre modificação e não é separada dos demais compostos. Os pneus recuperados geralmente seguem dois tipos de utilização:

1. Na mistura com asfalto para pavimentação de vias e pátios de estacionamento. Depois de trituradas, as partículas menores que 5 mm e com umidade de no máximo 2% são misturadas ao asfalto na proporção de 1% a 3% em peso.
2. Nas fábricas de cimento. O material moído, com partículas de 1 mm a 6 mm são incinerados nos fornos como combustíveis e a fuligem proveniente dos gases produzidos pela queima é incorporada ao cimento.

Regeneração ou desvulcanização: as carcaças dos pneus se enquadram na classificação de resíduos que contêm fibras em elevadas proporções. A regeneração pode ser feita por vários processos – alcalino, ácido, mecânico, e vapor saturado. Na regeneração, os resíduos passam por modificações que os tornam mais plásticos e aptos a receber nova vulcanização, mas não têm as mesmas propriedades da borracha crua, sendo geralmente misturado a ela para a fabricação de artefatos. No processo de regeneração, a borracha é separada dos outros componentes e desvulcanizada. O arame e a malha de aço são recuperados como sucata de ferro qualificada e o tecido

de nylon é recuperado e utilizado como reforço em embalagens de papelão.

Para esse processo, o pneu é picado em pedaços e colocado num tanque com solvente para que a borracha inche e se torne quebradiça. Em seguida, os pedaços são pressionados para que a borracha se desprenda da malha de aço e do tecido de nylon. Um sistema de imãs e peneiras separa a borracha, o aço, e o tecido. A borracha é moída e separada num sistema de peneiras e bombas de alta pressão, passando por um reator ou autoclave onde ocorre sua desvulcanização, recuperando cerca de 75% de suas propriedades originais. A borracha segue para um tanque de secagem onde o solvente é recuperado, retornando ao processo (Fukumori *et al*, 2002). Diversas são as formas de utilização da borracha regenerada de pneus, como por exemplo: tapetes, pisos industriais, quadras esportivas, sinalizadores de trânsito, rodízios para móveis, carrinhos, etc.

Proteção de construções à beira mar: nos diques e cais; barragens e contenção de encostas, onde geralmente os pneus são colocados inteiros.

Pirólise genérica: desde meados da década de 1990, o processo mais utilizado na reciclagem de pneus. Considerada uma destilação destrutiva, visa reaproveitar os componentes do pneu como matérias primas ou combustíveis. O processo de pirólise pode ser genericamente definido como sendo a decomposição química por calor na ausência de oxigênio. O material a ser reciclado é levado ao reator pirolítico onde, por meio de uma reação endotérmica, ocorrem as separações dos subprodutos em cada etapa do processo. Existem vários tipos de reatores pirolíticos em operação, com tecnologias diversas para extração de subprodutos e dos resíduos obtidos no processo.

Pirólise de pneu com xisto – PETROBRÁS: desde 1991 a Petrobrás, por meio do processo PETROSIX, processa conjuntamente xisto e pneus para a produção de óleo e gás combustível, graças à tecnologia desenvolvida pela própria empresa e reconhecida mundialmente. A empresa está localizada em São Mateus do Sul, no Paraná.

Apesar de todos estes processos de reciclagem, existe ainda uma quantidade excedente considerável deste resíduo, ou seja, a geração de pneus inservíveis é maior do que as quantidades processadas nas destinações mencionadas. Desta maneira, a criação de novos processos para reciclagem de pneu é de suma importância.

## 2. CARVÃO ATIVADO

O termo carvão ativado (CA), num sentido mais amplo, inclui uma grande gama de materiais amorfos baseados em carvões preparados para ter elevada porosidade. Esses materiais podem ser produzidos sob forma granular ou pulverizada.

O uso de carvão ativado na forma de madeira carbonizada data de muitos séculos atrás. Os egípcios o usavam em 1500 a.C. como adsorvente para fins medicinais e também como agente purificante. Os antigos hindus na Índia filtravam sua água para beber através de carvão vegetal. A base para a produção industrial de carvões ativados foi inicialmente estabelecida em 1900 - 1901 para substituir ossos carbonizados no refino do açúcar. Este carvão era preparado pela carbonização de uma mistura de origem vegetal na presença de metais clorados ou pela ação de gás carbônico ou vapor d'água em materiais carbonizados. Carvões ativados com melhor poder descolorante são preparados pela ação do cloreto de zinco em madeira ou outro material com alto teor de carbono. A produção de carvão com melhor qualidade de adsorção gasosa obteve grande incentivo durante a Primeira Guerra Mundial, quando era usado em máscaras para proteção de gases venenosos. Na década de 30 os carvões ativados eram também produzidos de serragem por ativação química com cloreto de zinco, para recuperação de solvente e para a remoção de benzeno em torres de dispersão de gás (Bansal, Donnet e Stoeckli, 1988; Jankowska, Swiatkowski e Chomma, 1991).

As propriedades adsorventes do carvão ativado são essencialmente atribuídas a sua grande área superficial, alto grau de reatividade da superfície, tamanho de poros favoráveis, amplo grau de adsorção e resistência mecânica (Everett, 1972). Os carvões ativados mais utilizados comercialmente possuem área superficial específica (ASE) de  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a  $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Esta área pertence principalmente a microporos, que têm

diâmetros menores que 2 nm. A partícula de carvão ativado é formada por uma complexa rede de poros que são classificados segundo a IUPAC (Rouquerol, 1994; IUPAC, 1985) em microporos (diâmetros menores que 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetros maiores que 50 nm). Os macroporos pouco contribuem para a área superficial, mas agem como condutos para a passagem do fluido adsorvido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos onde a adsorção ocorre com maior frequência.

O aumento da área superficial é resultado de um processo de ativação em que um carvão com pequena superfície interna é oxidado em uma atmosfera de ar, gás carbônico ou vapor d'água a temperaturas entre 800 °C e 900 °C.

A caracterização do carvão ativado envolve muitas propriedades químicas e físicas, incluindo geralmente sua área superficial, distribuição de tamanho de poros, dureza, habilidade de adsorver várias substâncias tais como: o benzeno, carbono tetraclorado, gás nitrogênio, iodo, melaços, fenóis, e azul de metileno. A análise denominada BET (modelo de adsorção proposto por Brunauer, Emmet e Teller), por exemplo, expressa a superfície que pode ser coberta por uma camada monomolecular de adsorbato. Valores típicos de adsorção de nitrogênio pelo modelo BET estão entre 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, representando carvões de baixa e alta reatividade, respectivamente. No entanto, medidas de área superficial somente não são suficientes para caracterizar um produto carbonoso, pois a molécula de nitrogênio é muito pequena e pode penetrar nos poros que não estão acessíveis às grandes moléculas.

É essencial lembrar que a caracterização de carvões leva em conta também a capacidade de adsorção de espécies moleculares grandes como o fenol, o iodo, o azul de metileno e o melaço, sob condições experimentais padrões. A capacidade de adsorção do iodo, que geralmente é chamada de índice de iodo, mede número de poros acima de 10 nm enquanto o índice de melaço indica número de poros maiores que 30 nm de diâmetro.

Um enfoque mais sofisticado para a medição da distribuição de número de poros consiste em forçar mercúrio sob pressão entre os poros do carvão em um porosímetro de mercúrio, embora a caracterização completa envolva a adsorção de gás e medidas calorimétricas.

## 2.1. Produção de Carvão Ativado

A produção de carvão ativado envolve dois passos principais: a carbonização da matéria prima carbonácea em temperaturas abaixo de 800 °C, na ausência de oxigênio, e a ativação do material carbonizado. Desta maneira todo material com alto teor de carbono pode ser convertido em carvão ativado. As propriedades do produto final dependerão da natureza da matéria prima utilizada, da natureza do agente ativante, e das condições do processo de carbonização e ativação. Durante a carbonização, a maior parte dos elementos como hidrogênio e oxigênio são eliminados como produto gasoso.

Uma simples carbonização não dá ao produto alta capacidade de adsorção, pois sua estrutura porosa é pouco desenvolvida e apresenta baixa área superficial. Esta estrutura porosa é ampliada durante o processo de ativação, que converte a matéria prima carbonizada em um material que contém um grande número de poros e distribuição aleatória de vários formatos e tamanhos de poros, dando assim uma alta área superficial para o carvão.

A ativação é uma oxidação a altas temperaturas em que o agente oxidante pode ser o vapor d'água ou o gás carbônico e algumas vezes o ar atmosférico. Tanto a ativação como a carbonização podem ser acompanhadas de agentes químicos oxidantes como ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Esses agentes ativantes agem tanto como agentes desidratantes como agentes oxidantes, e com isso a pirólise e a ativação são feitas simultaneamente (Bansal, Donnet e Stoeckli, 1988; Jankowska, Swiatkowski e Chomma, 1991).

## 2.2. Matérias Primas

Qualquer material com alto teor de carbono e baixo teor de inorgânicos pode ser usado como matéria prima para a produção de carvão ativado. Atualmente tem-se dado preferência a madeira, turfa, e resíduos de origem vegetal. A tendência atual, no entanto, é um aumento do uso de vários tipos de carvões naturais, que são baratos e de fácil obtenção. Há um considerável interesse na utilização de diferentes resíduos

como a lignina, licores sulfúricos, e resíduos de processos petrolíferos e de óleos lubrificantes industriais. Pode-se usar o seguinte critério para a escolha da matéria prima carbonácea (Bansal, Donnet e Stoeckli, 1988; Jankowska, Swiatkowski e Chomma, 1991):

1. Potencial para a obtenção de carvão ativado de alta qualidade;
2. Presença mínima de inorgânicos;
3. Volume e custo da matéria prima;
4. Tempo de estoque da matéria prima;
5. Fácil manuseio da matéria prima.

No caso de matérias primas de origem vegetal ou fóssil, a quantidade de cinzas não deve exceder 3%, e deve estar entre 1% e 2% para turfa.

No caso da madeira como matéria prima, o pinus representa a maior produção de carvões ativados, cerca de 70.000 t.a<sup>-1</sup>, enquanto todas as outras madeiras contribuem com 60.000 t.a<sup>-1</sup>. O carvão mineral utilizado na produção de carvão ativado é 90% superior aos de origem betuminosas e subbetuminosas. Materiais de baixa densidade como a madeira, que contêm alto teor de voláteis, produz carvões ativados com grande volume de poros, mas com baixa densidade. Casca de coco e outras cascas de frutos que possuem densidades maiores que a madeira e têm altas concentrações de voláteis, produzem carvões com alta densidade e apresentam alto volume de microporos, o que possibilita serem usados tanto em aplicações gasosas como em aplicações líquidas. Lignina produz carvões com alta densidade, porém com pequeno volume de microporos. Esses carvões são mais adequados para tratamento de água (Bansal, Donnet e Stoeckli, 1988; Jankowska, Swiatkowski e Chomma, 1991).

### **2.3. Carbonização**

A carbonização envolve a decomposição térmica do material carbonáceo, a eliminação das espécies não carbônicas e a produção de uma massa fixa de carbono com uma estrutura porosa rudimentar. O processo geralmente é realizado em temperaturas abaixo de 800 °C com um fluxo contínuo de gás inerte. Parâmetros

importantes para a determinação da qualidade e produção do carvão são: a taxa de aquecimento, o tempo de carbonização, a natureza e o estado físico da matéria prima.

Baixa taxa de aquecimento durante a carbonização resulta em baixa volatilização e alta produção de carvão, pois aumenta a desidratação e melhora a estabilização dos componentes poliméricos. No entanto, a microporosidade do carvão é alcançada independentemente da composição dos precursores e da taxa de aquecimento da carbonização. A microestrutura básica é formada a 500 °C, embora em alguns casos esses poros sejam bloqueados por produtos da carbonização e só podem ser liberados quando tratados em altas temperaturas.

Esses fatores também têm influência marcante na ativação e na qualidade final do produto. Quando o carvão é preparado a temperaturas menores que a de ativação ele sofre decomposição pirolítica posterior, durante a ativação, o que resulta em perda de massa independente do gás ativante usado no processo. A capacidade de oxidação do gás está relacionada com a taxa de aquecimento e com a natureza do gás oxidativo.

## **2.4. Ativação**

O objetivo do processo de ativação é ampliar o volume e o diâmetro dos poros que foram criados durante a pirólise, além da criação de novos poros. A estrutura de poros e sua distribuição são determinadas pela natureza da matéria prima e pelo processo de carbonização. A ativação remove carbonos desorganizados, expondo as camadas aromáticas à ação dos agentes oxidantes (na primeira fase) e inicia o desenvolvimento da estrutura microporosa. Na fase seguinte o efeito significativo é o aumento dos poros existentes ou formação de grandes poros, pela completa queima das paredes entre poros adjacentes. Este resultado aumenta os poros transitórios e cria os macroporos, ao passo que o volume dos microporos diminui.

De acordo com Dubinin (1965), o carvão ativado microporoso é produzido quando o grau de *burn-off* é menor que 50% e o carvão ativado macroporoso é produzido com *burn-off* maior que 75%. Quando o grau de *burn-off* está entre 50% e 75%, o carvão ativado produzido tem estrutura porosa mista, pois contêm poros de todos os tamanhos.

Os métodos mais comuns empregados na ativação são dois: ativação química e ativação física. Na ativação química, a carbonização e ativação são feitas em uma única etapa por uma decomposição térmica do material impregnado com certos agentes químicos. A ativação física envolve a gaseificação do carvão por oxidação com vapor d'água ou gás carbônico em temperaturas entre 850 °C – 1100 °C. Neste caso a pirólise e ativação são feitas em estágios diferentes (González, *et al*, 1995).

#### **2.4.1. Ativação química**

A ativação química geralmente é utilizada quando a matéria prima provém da madeira. A matéria prima é impregnada com o agente ativante na forma de solução concentrada. Isto resulta na degradação do material celulósico. O material impregnado quimicamente é então carbonizado em temperaturas entre 400 °C e 600 °C na ausência de oxigênio. O produto da pirólise é resfriado e lavado para retirar o agente ativante, que é reciclado. Na calcinação, os produtos químicos impregnados desidratam a matéria prima, que resulta na criação das estruturas porosas. Os agentes ativantes mais utilizados são: hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido sulfúrico, sulfeto de potássio, hidróxido tiocinato de potássio e carbonatos de metais alcalinos; cloreto de cálcio e magnésio também são sugeridos.

Ativação química é normalmente feita em temperaturas entre 400 °C e 800 °C. Essas temperaturas são menores que as necessárias na ativação física, porém há um melhor desenvolvimento dos poros. A distribuição do tamanho de poros no produto final é determinada pelo grau de impregnação. Quanto maior o grau de impregnação, maior é o diâmetro dos poros do carvão (Bansal, Donnet e Stoeckli, 1988; Jankowska, Swiatkowski e Chomma, 1991).

#### **2.4.2. Ativação física**

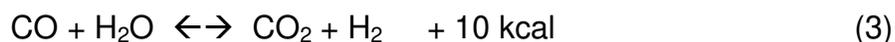
Ativação física é o processo que desenvolve uma extensa área superficial e estrutura porosa com dimensões moleculares, no produto carbonizado. Este processo geralmente ocorre em temperaturas entre 800 °C e 1100 °C na presença de gases

oxidantes como vapor d'água, gás carbônico, ou misturas desses gases, em fornos rotativos ou convencionais. O oxigênio ativo do agente oxidante basicamente queima as porções mais reativas da matriz carbônica, assim como o CO e CO<sub>2</sub>. A extensão da queima depende da natureza do gás empregado e da temperatura de ativação. A queima completa da matriz carbônica também ocorre a diferentes padrões e a diferentes partes da superfície exposta (González, *et al*, 1995).

A gaseificação do material carbonizado com vapor d'água e gás carbônico ocorre seguindo as reações endotérmicas (Equações 1 e 2, respectivamente):



A reação do carvão com o vapor d'água (Equação 1) forma hidrogênio (conseqüentemente água, pois se trata de uma reação de equilíbrio – Equação 3) que é catalisada pela superfície do carvão como:



As reações do carvão com vapor d'água e gás carbônico são endotérmicas, o que torna o controle do processo mais fácil, pois calor externo é necessário para guiar as reações e manter a temperatura da reação.

A velocidade da reação do carvão com o vapor d'água é retardada pelo H<sub>2</sub>, que é fortemente adsorvido no centro das superfícies do carvão e reduz a velocidade de ativação. A ativação com CO<sub>2</sub> também é retardada pelo CO. O CO age como adsorvente químico ou aumenta a reação inversa. Ativações com CO<sub>2</sub> envolvem reações energéticas menores quando comparado com as de vapor d'água e, portanto requerem maiores temperaturas.

No caso de ativação com oxigênio as reações estão apresentadas nas Equações 4 e 5:



Ambas são exotérmicas e de difícil controle. A reação é muito violenta, e a queima não se restringe aos poros, mas também ocorre na superfície dos grãos,

causando excessiva perda de massa. Desta maneira este método é raramente usado.

### 3. PIRÓLISE

Segundo o dicionário de química (McGraw-Hill, 2003), pirólise pode ser definida como a quebra de moléculas complexas em moléculas mais simples por meio de energia térmica, como por exemplo, a produção de gasolina a partir de óleo pesado. O termo pirólise também pode ser chamado de termólise.

#### 3.1. Pirólise da Borracha de Pneu

A produção de óleo combustível e carvão ativado a partir da borracha de pneu vem sendo estudada por vários autores, desde diferentes condições de pirólise e ativação até as características da borracha (tamanho e composição).

Com o objetivo de verificar o comportamento térmico da borracha de pneu durante a pirólise, Díez, *et al* (2004) realizaram alguns ensaios de análise de termogravimetria (TG). A Figura 3 ilustra a derivada da curva de termogravimetria - DTG (nomenclatura aceita na Primeira Conferência Internacional de Análises Térmicas, Mackenzie, 1969), para a decomposição térmica da borracha de pneu.

De acordo com a Figura 3, a derivada da curva de termogravimetria da borracha de pneu evidencia três estágios: 200 °C – 350 °C (350 °C); 350 °C – 450 °C (450 °C) e de 450 °C – 550 °C (550 °C). Acima de 550 °C a pirólise é completada. O primeiro pico refere-se a decomposição térmica da mistura de óleo, água, plastificantes e outros catalisadores. O segundo e o terceiro pico referem-se a decomposição térmica da borracha natural, polibutadieno e poliestireno-butadieno (SBR) e outros componentes do pneu.

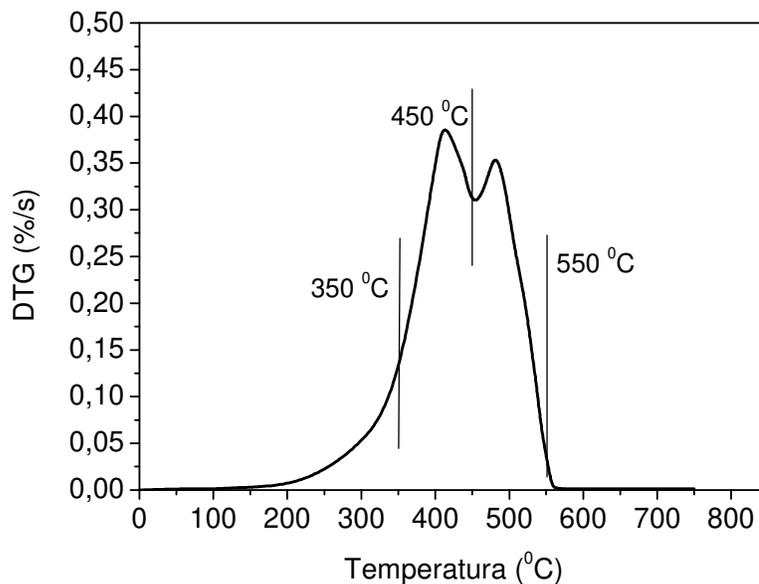


Figura 3: DTG da borracha de pneu usado a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (Díez, *et al*, 2004).

A pirólise da borracha de pneu gera três frações: sólida, líquida e gasosa. A fração sólida contém grande parte do material inicialmente presente no pneu (Napoli, *et al*, 1997) e apresenta um rendimento médio de 40%; a fração líquida tem rendimento médio de 35%, e é constituída de uma mistura complexa de compostos orgânicos, que apresentam de 5 a 20 átomos de carbono, com uma alta proporção de aromáticos (Laresgoiti, *et al*, 2001). A fração gasosa, composta em sua maioria por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves, apresenta um rendimento médio de 25% (Cunliffe e Williams, 1998). Esses rendimentos são típicos de um processo de pirólise em pressão atmosférica.

A Figura 4 mostra os rendimentos das frações da pirólise conduzida em pressão atmosférica e em diferentes temperaturas. As frações sólidas e líquidas foram pesadas diretamente e a fração gasosa foi obtida por diferença.

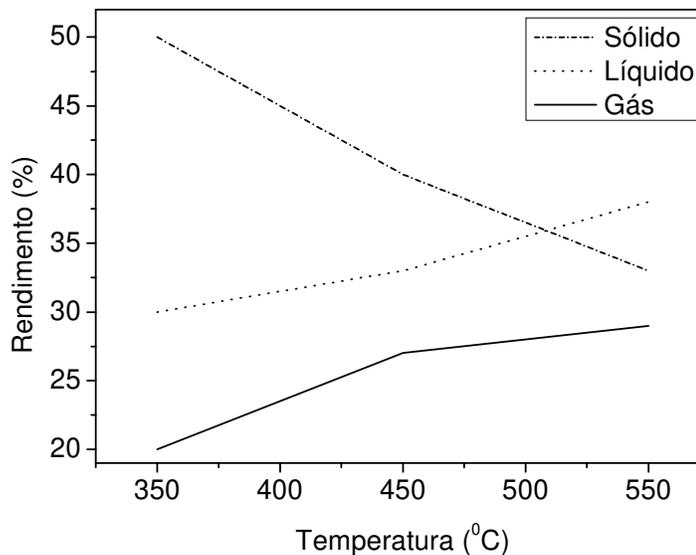


Figura 4: Rendimentos típicos das frações da pirólise conduzida a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (Díez, et al, 2004).

De acordo com a Figura 4, observa-se que o aumento na temperatura da pirólise ocasiona um aumento na produção de óleo e gás. Em temperaturas acima de 550 °C o rendimento de carvão tende a se manter constante, pois de acordo com a Figura 3 a 550 °C a pirólise é completada.

## 3.2. Caracterização das Frações da Pirólise

### 3.2.1. Fração sólida

Díez, *et al* (2004) verificaram a composição elementar e o poder calorífico do pneu e da fração sólida proveniente da pirólise (carvão), cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar e poder calorífico do pneu e da fração sólida da pirólise (carvão) (Díez, *et al*, 2004)

	Pneu (%)	Carvão (%)		
		350 °C	450 °C	550 °C
Cinzas	7,1	16,1	16,0	16,5
Material Volátil	61,9	6,7	3,1	1,2
Carbono Fixo	29,9	75,9	79,5	81,3
Umidade	1,1	1,3	1,5	1
Carbono <sup>a</sup>	89,5	95,3	95,9	95,9
Hidrogênio <sup>a</sup>	7,3	1,3	0,7	0,5
Nitrogênio <sup>a</sup>	0,3	0,1	0,1	0,2
Enxofre <sup>a</sup>	1,9	3,2	3,3	3,4
Oxigênio <sup>a,1</sup>	0,9	0,06	0,02	0,01
PCS (kJ.kg <sup>-1</sup> )	37,35	28,94	28,60	28,57
PCI (kJ.kg <sup>-1</sup> )	35,93	28,69	28,46	28,49

<sup>a</sup> resultados sem o teor de cinzas

<sup>1</sup> calculado por diferença

PCS: poder calorífico superior

PCI: poder calorífico inferior

De acordo com a Tabela 2, observa-se que não há diferença significativa entre os rendimentos de cada elemento em diferentes temperaturas, salvo a porcentagem de material volátil, que diminuiu significativamente com o aumento da temperatura da pirólise, pois em temperaturas inferiores a 500 °C a pirólise ainda não foi completada. Também é notada uma diminuição na porcentagem de hidrogênio à medida que há um aumento na temperatura, provavelmente devido a grande quantidade de hidrogênio presente no material volátil.

Apesar da análise de poder calorífico ter detectado um valor menor para o carvão em relação ao pneu original, o carvão obtido ainda pode ser considerado um material com boa qualidade para geração de energia.

A Figura 5 mostra a DTG em atmosfera oxidante (combustão) do carvão proveniente da pirólise obtido em temperaturas predeterminadas (350 °C, 450 °C, 550 °C).

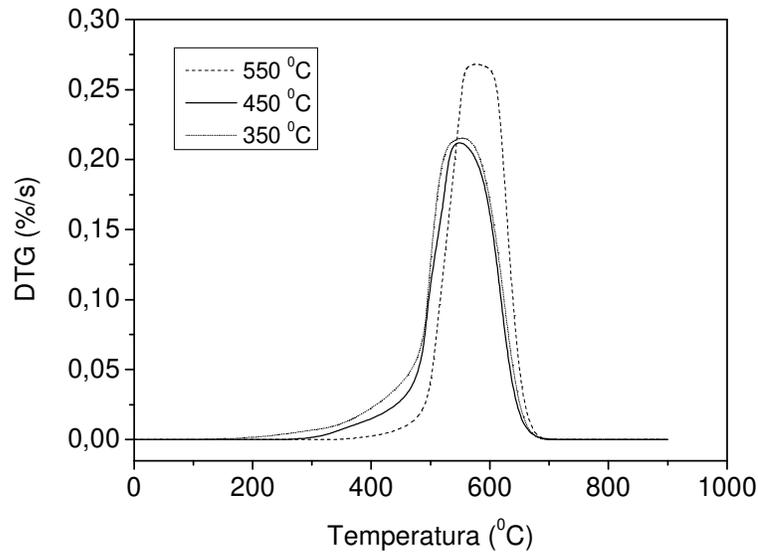


Figura 5: DTG em atmosfera oxidante do carvão proveniente da pirólise da borracha de pneu conduzida nas temperaturas de 350 °C, 450 °C e 550 °C (Díez, *et al*, 2004).

Segundo o gráfico da DTG em atmosfera oxidante da fração sólida da pirólise apresentado por Díez (2004), nota-se que a temperatura final de perda de massa não depende da temperatura empregada na pirólise. A temperatura inicial de perda de massa se eleva com o aumento da temperatura da pirólise, pois a amostra de carvão proveniente da pirólise a baixas temperaturas ainda tem uma certa quantidade de material volátil a ser retirado.

Com o carvão obtido pela pirólise é possível produzir carvão ativado. As características do carvão ativado produzido a partir da borracha de pneu são fortemente influenciadas pelo grau de ativação, pela natureza do agente ativante (vapor d'água ou dióxido de carbono) e pela temperatura empregada no processo (Edward, Danny e Gordon, 2004). A Tabela 3 apresenta algumas características do carvão ativado produzido por diversos autores, os quais empregaram diferentes condições de pirólise e ativação.

Tabela 3: Produção de carvão ativado a partir da pirólise da borracha de pneu, em diferentes condições (Edward, Danny e Gordon, 2004).

Referências	D <sub>p</sub> (mm)	Carbonização	Ativação	BO (%)	Gás ativante	Fluxo de gás ativante (mL.min <sup>-1</sup> )	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	η (%)
Ariyadejwanich, <i>et al</i> , (2003)	< 0,595	500 °C, 1 h	850 °C, 4 h 850 °C, 3 h	77,5 68,6	Vapor d'água	680	1119 1177	0,57 0,54	7,9 11,2
Helleur, <i>et al</i> , (2001)		550 °C, 4 h	900 °C, 3 h 875 °C, 7 h	25,9 25,5	Vapor d'água CO <sub>2</sub>	135 342	272 270		
San Miguel, <i>et al</i> , (2001)	<0,42	700 °C	925 °C, 10,7 h 925 °C, 9,3h	63,2 56,1	Vapor d'água	400	1070 1022	0,55 054	15,1 17,9
Hamadi, <i>et al</i> , (2001)	3	900 °C, 2 h	900 °C, 2 h		CO <sub>2</sub>		832		
Sainz-Diaz e Griffithis, (2000)	8		1000 °C, 5 h 1000 °C, 7h	58,0	CO <sub>2</sub>		431 284		33,0
Allen, <i>et al</i> , (1999)	50	800 °C 700 °C	877 °C	41,0 48,0	Vapor d'água		528 478		19,5 17,2
Cunliffe e Williams, (1999)	30	450 °C; 1,5 h	935 °C	64,0	Vapor d'água	146	640		13,6
Lehmann, <i>et al</i> , (1998)	2-3		850 °C, 3 h 850 °C, 3 h		Vapor d'água	500	1000 978	0,44 0,48	4,0 4,6
Sun, <i>et al</i> , (1997)	3	600 °C; 0,75 h	900 °C, 1 h 850 °C, 3 h		Vapor d'água	500	1031 888	0,28 0,25	
Brady, <i>et al</i> , (1996)	2,5	600 °C; 0,75 h	850 °C		Vapor d'água	542	1031	0,28	10,0
Teng, <i>et al</i> , (1995)	<0,3	900 °C	900 °C		CO <sub>2</sub>		813 793		17,0 16,5
Sreat, <i>et al</i> , (1995)			800 °C, 24 h 900 °C, 18 h		Vapor d'água	200 100	346 155		
Merchant e Petrich, (1993)	10	530 °C; 1 h	920 °C, 1 h 850 °C, 1,3 h	65,0 52,5	Vapor d'água	342	607 553	0,01 0,07	12,3 16,6
Merchant e Petrich, (1992)	25	445 °C; 1,5 h	850 °C, 0,5 h	13,4	Vapor d'água		164	0,04	29,5
Ogasawara, <i>et al</i> , (1987)	2		900 °C, 3h 900 °C, 0,5 h		Vapor d'água	61	1260 600		9,0 22,0

D<sub>p</sub>: diâmetro de partículas  
BO: burn-off  
η: rendimento

BET: área superficial específica, modelo BET – N<sub>2</sub> a 77 K [m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>]  
V<sub>micro</sub>: volume de microporos

O processo de produção de carvão ativado a partir da borracha de pneu usado consiste de duas etapas: a pirólise e a ativação com um gás oxidante, que pode ser  $\text{CO}_2$  ou vapor d'água.

Com objetivo de verificar a influência do gás ativante e da temperatura de ativação, Miguel, Fowler e Sollars (2003) realizaram alguns ensaios de ativação. A borracha foi pirolisada e em seguida ativada com  $\text{CO}_2$  em temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (P\_950 e P\_1100) e com vapor d'água a  $925\text{ }^\circ\text{C}$  (SP\_925).

A Figura 6 apresenta o efeito da temperatura da pirólise, do tempo de ativação e do tipo de gás ativante no rendimento do carvão ativado.

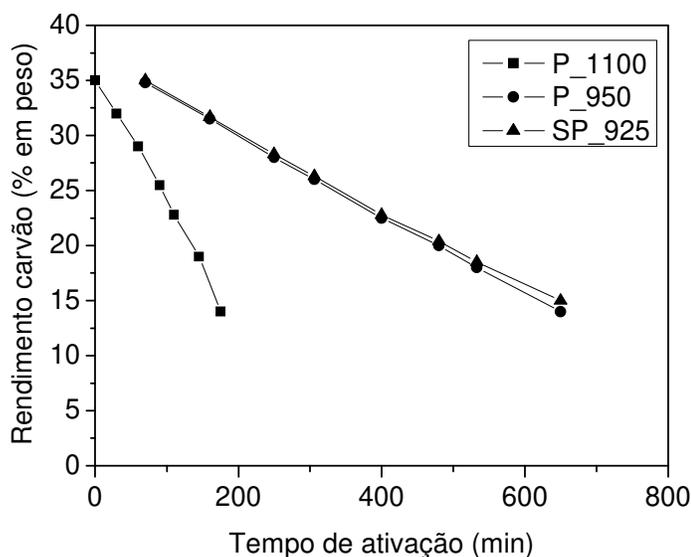


Figura 6: Rendimento do CA em função do tempo de ativação para ativação com  $\text{CO}_2$  (P\_950 e P\_1100) e vapor d'água (SP\_925) ( Miguel, Fowler e Sollars, 2003).

Nota-se que um aumento no tempo de ativação do pneu sob atmosfera oxidante gera uma diminuição no rendimento do carvão ativado. A taxa de reação para o dióxido de carbono na temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  é de  $4,6\text{ g.h}^{-1}$  enquanto que a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  a taxa de reação é de  $14,4\text{ g.h}^{-1}$ . A temperatura utilizada para ativação com vapor d'água,  $925\text{ }^\circ\text{C}$  (série SP\_925), resultou em uma taxa de reação de  $4,5\text{ g.h}^{-1}$ , ou seja da mesma ordem de grandeza que a ativação com  $\text{CO}_2$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, diferenças nas características dos carvões ativados produzidos das séries SP\_925 e P\_950 podem ser

atribuídas somente à natureza do reagente ativante.

Estudos feitos por Miguel, Fowler e Sollars (2003), para avaliar a porosidade e as características de área superficial por meio de medidas de adsorção de  $N_2$  a 77 K, mostram que para amostras com mesmo grau de ativação, o vapor d'água apresentou uma -se mais eficaz do que o  $CO_2$ , uma vez que teve uma maior adsorção de  $N_2$ . A Figura 7 apresenta as isotermas destes carvões, comparando-as com uma amostra de pneu somente carbonizado.

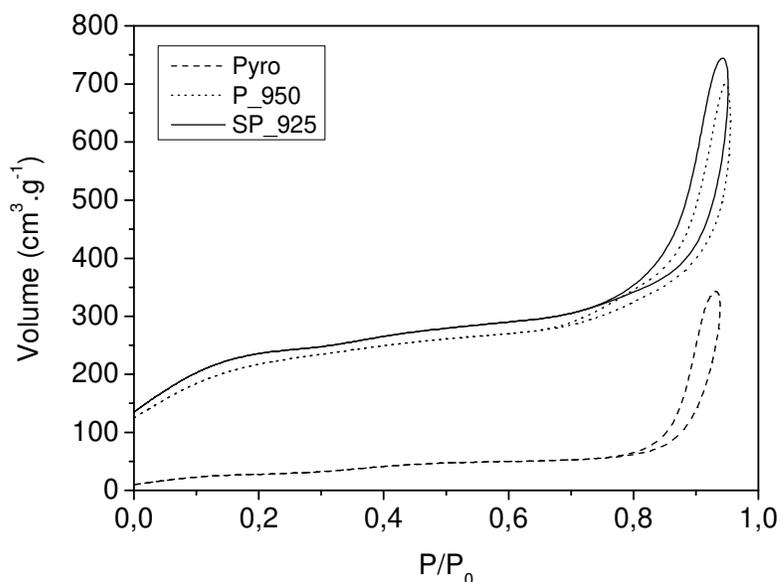


Figura 7: Adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K da fração sólida da pirólise e do carvão ativado com  $CO_2$  (P\_950 e P\_1100) e vapor d'água (SP\_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).

A amostra de carvão, somente carbonizada (pyro) exibiu uma isoterma do tipo VI, segundo a classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller – BDDT (Gregg e Sing, 1982), característica de material mesoporoso, com maior capacidade de adsorção a maiores pressões relativas, indicando a presença de uma estrutura macroporosa. A amostra SP\_925 (ativada a 925 °C com vapor d'água) e a amostra P\_950 (ativada com  $CO_2$  a 950 °C) apresentaram isotermas do tipo I misturadas com isotermas do tipo IV, característica de material microporoso contendo uma boa estrutura mesoporosa. As diferenças na forma das duas isotermas não são muito significantes, evidenciando similaridade na estrutura porosa das amostras ativadas com diferentes

agentes oxidantes.

Além do gás ativante, o grau de ativação também tem efeito significativo na área superficial do carvão produzido. A Figura 8 ilustra o efeito da ativação na área superficial específica, calculada pelo modelo BET.

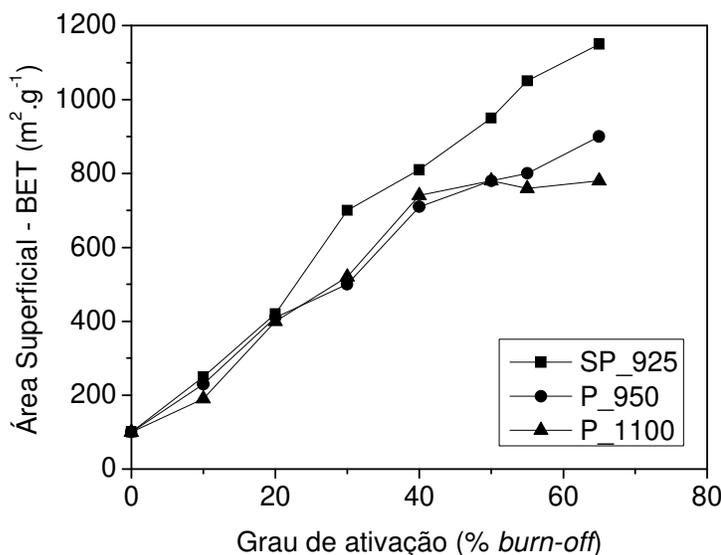


Figura 8: Efeito da ativação na ASE, calculada pelo modelo BET do carvão ativado com CO<sub>2</sub> (P\_950 e P\_1100) e vapor d'água (SP\_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).

Observa-se que um aumento no grau de ativação ocasiona um aumento na área superficial específica. Uma comparação entre os resultados da série ativada a 950 °C com CO<sub>2</sub> (P\_950) e da série ativada com vapor d'água a 925 °C (SP\_925) mostra que o vapor d'água produz maior ASE que o CO<sub>2</sub>; essa diferença se pronuncia com o aumento do grau de ativação.

Comparando os resultados das séries P\_950 e P\_1100 (Figura 8), observa-se que o carvão produzido em diferentes temperaturas não apresenta diferenças significativas de área superficial. Há uma pequena diferença em elevados graus de ativação, isso devido à difusão molecular do CO<sub>2</sub> no interior do carvão que pode ser limitada em altas taxas de reação, devido a formação de H<sub>2</sub> e CO (equação 3).

A ativação do carvão acontece primeiramente nas áreas mais acessíveis ao agente oxidante (superfície externa e grandes poros); portanto a temperatura influencia na formação e difusão do hidrogênio e do CO, pois estes são subprodutos que inibem a

ativação. O acúmulo dessas espécies (hidrogênio e do CO) no interior da partícula de carvão acarreta maior eficiência dos gás ativante nas cavidades estreitas, favorecendo o desenvolvimento de grandes poros.

A Figura 9 mostra a evolução do volume total de microporos, determinado pelo modelo de adsorção de Derbinin-Ashtakov (DA).

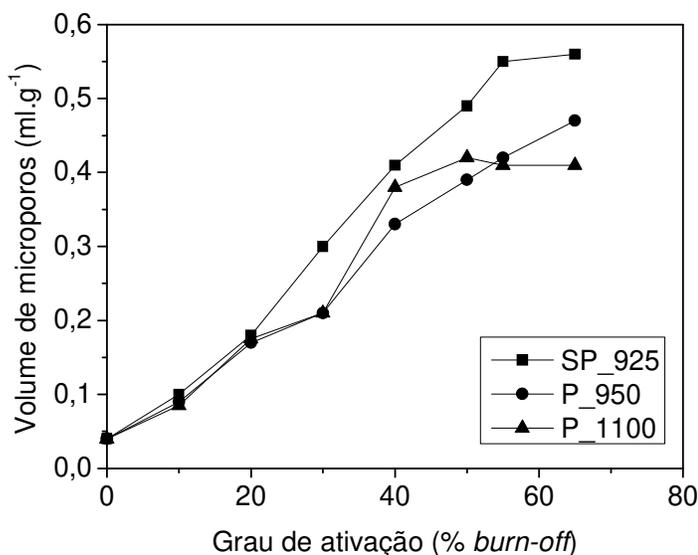


Figura 9: Efeito do gás oxidante no volume de microporos do carvão ativado com CO<sub>2</sub> (P\_950 e P\_1100) e vapor d'água (SP\_925) (Miguel, Fowler e Sollars, 2003).

Os resultados evidenciam uma similaridade aos resultados obtidos pelo modelo BET. Uma comparação entre os agentes oxidantes mostra que os carvões ativados com CO<sub>2</sub> exibiram menor volume de microporos que os ativados com vapor d'água.

### 3.2.2. Fração líquida

Segundo Rodriguez, *et al*, (2001), o óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu se assemelha a frações do petróleo. O poder calorífico é de aproximadamente 42 MJ.kg<sup>-1</sup>, viabilizando seu uso como óleo combustível, pois esse valor é maior que o poder calorífico do próprio pneu, se usado inteiro (33 MJ.kg<sup>-1</sup>), maior também que o do carvão betuminoso (28 MJ.kg<sup>-1</sup>) e que o do carvão vegetal (30 MJ.kg<sup>-1</sup>). A Tabela 4 mostra a composição do óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu em

diferentes temperaturas e a pressão atmosférica (Cunliffe e Williams, 1998).

Tabela 4: Composição do óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu em diferentes temperaturas e a pressão atmosférica (Cunliffe e Williams, 1998).

Componente	Temperatura da pirólise (°C)					
	450	475	500	525	560	600
Carbono (% massa)	85,6	84,6	84,9	87,1	86,1	87,9
Hidrogênio (% massa)	10,4	11,2	10,2	9,1	10	10,1
Nitrogênio (%.massa)	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5
Enxofre (% massa)	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3
Flúor (ppm)	80	100	140	100	140	100
Cloro (ppm)	150	270	190	210	90	100
Cinzas (% massa)	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Oxigênio <sup>b</sup> (% massa)	2,0	2,2	3,1	1,8	2,0	0,1
Água (% vol)	2,8	3,0	4,4	4,2	4,4	4,6
Ponto de fulgor (°C)	14	15	15	17	18	18
Poder calorífico (MJ.kg <sup>-1</sup> )	42,6	42,9	42,1	42,4	42,1	41,2

<sup>b</sup> obtido por diferença

A porcentagem de enxofre presente nesse óleo é similar à dos óleos combustíveis leves, os quais apresentam de 1,4 (% massa) a 1,5 (% massa). Entretanto a porcentagem de nitrogênio é bem maior do que a porcentagem de nitrogênio nos gásóleos, que possuem somente 0,005 (% massa). Porém esse valor (0,5 % massa) é muito próximo aos dos óleos combustíveis pesados, onde a porcentagem de nitrogênio chega a 0,4 (% massa). A porcentagem de flúor e cloro no óleo pirolítico é altamente significativa e pode gerar problemas ambientais devido aos produtos gasosos gerados na combustão. O teor de umidade é baixo, porém significativa.

O ponto de fulgor é a temperatura na qual o óleo começa a liberar vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Essa temperatura é uma medida indireta da volatilidade e serve como uma temperatura de referência para o armazenamento do material e possível aplicação como combustível. Quando comparado com os refinados de petróleo, o óleo pirolítico apresenta ponto de fulgor menor; por exemplo, o querosene tem ponto de fulgor mínimo de 23 °C, o óleo diesel de 75 °C, e os combustíveis leves de 79 °C (Cunliffe e Williams, 1998).

A Tabela 5 apresenta a porcentagem de aromáticos, alifáticos, nitrogenados e benzoatos presentes no óleo pirolítico, e a Tabela 6 apresenta as impurezas desse óleo; ambas as análises foram feitas por cromatografia gasosa.

Tabela 5: Componentes da fração líquida da pirólise da borracha de pneu determinados por cromatografia gasosa (Rodriguez, *et al*, 2001).

<b>Temperatura pirólise (°C)</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>
Aromáticos (% massa)	34,7	59,3	62,4	75,6	57,4
Alifáticos (% massa)	59,6	34,9	31,6	19,8	37,0
Nitrogenados (% massa)	4,5	3,7	4,2	2,6	3,8
Benzoatos (% massa)	1,6	2,1	1,8	2,0	1,8

Tabela 6: Impurezas encontradas no óleo proveniente da pirólise da borracha de pneu (ppb) (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999)

V	Mn	P	Mg	Na	Ba	As	Ti	Ni
36	6	142	134	1280	77	198	198	73
Fe	Cu	Al	Zn	Pb	Ca	Cr	Cd	Co
5585	104	4030	2044	918	458	93	24	26

Como pode ser observado na Tabela 5, a porcentagem do componente nitrogenado não depende da temperatura, e está presente no óleo devido ao estireno-butadieno presente no pneu; já o benzoato está presente por ser um acelerador usado na formulação da borracha. A porcentagem de aromáticos aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a porcentagem de alifáticos diminui com o aumento da temperatura, pois quanto maior a temperatura maior a possibilidade de formação de H e consequentemente há um aumento na porcentagem de aromáticos (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999).

A temperatura tem um efeito extremamente significativo na quantidade e na qualidade do óleo produzido, como mostra a Figura 10.

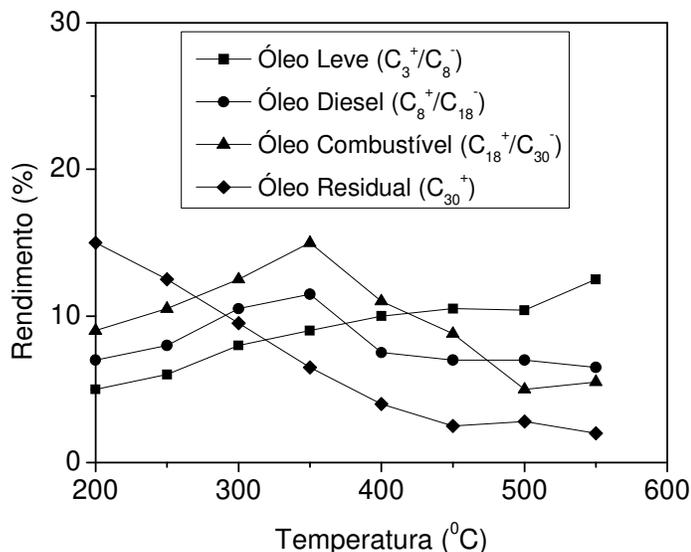


Figura 10: Rendimento das quatro frações do óleo pirolítico em função da temperatura (Chang, 1996).

A cromatografia gasosa da fração líquida (Figura 10) mostra que o óleo pode ser caracterizado em quatro frações: óleo leve (C<sub>3</sub><sup>+</sup> / C<sub>8</sub><sup>-</sup>), óleo diesel (C<sub>8</sub><sup>+</sup> / C<sub>18</sub><sup>-</sup>), óleo combustível (C<sub>18</sub><sup>+</sup> / C<sub>30</sub><sup>-</sup>) e óleo residual (C<sub>30</sub><sup>+</sup>). A mudança mais significativa ocorre no rendimento do óleo residual, que diminui drasticamente com o aumento da temperatura. A máxima produção de óleo combustível (15%) é observada em temperaturas próximas a 350 °C. Esses resultados indicam a presença de efeitos termodinâmicos na produção de óleo a partir da borracha de pneu (Chang, 1996).

Díez, *et al*, (2004), realizaram alguns ensaios de análises térmicas para verificar a combustão do óleo pirolítico; as curvas de termogravimetria (TG) para o óleo obtido a 350 °C, 450 °C e 550 °C, e a curva da análise térmica diferencial (DTA) para o óleo obtido a 350 °C estão apresentadas na Figura 11.

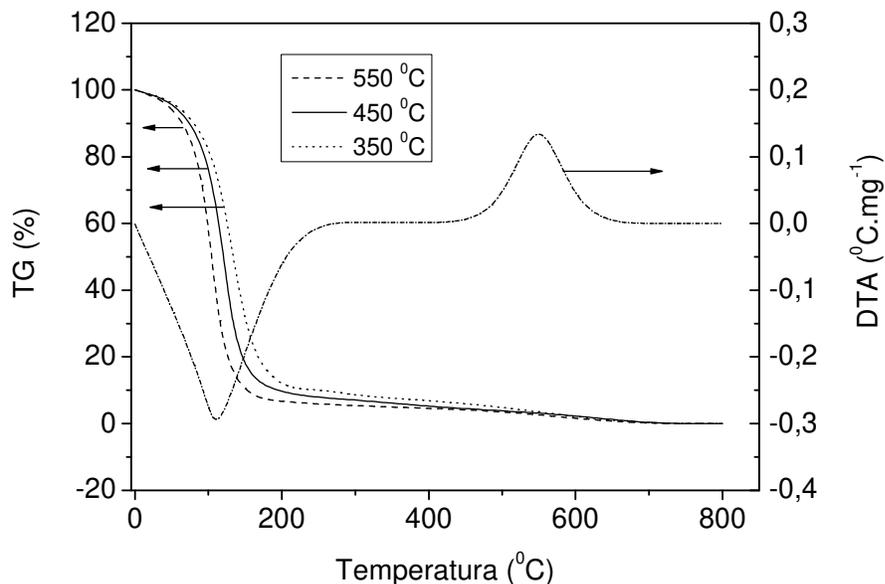


Figura 11: TG em atmosfera oxidante do óleo pirolítico obtido a 350 °C, 450 °C, 550 °C e DTA do óleo pirolítico obtido a 350 °C (Díez, *et al*, 2004).

A curva TG permite observar a alta volatilidade do óleo, uma vez que a perda de massa se inicia logo no início do experimento, em torno de 50 °C. A combustão do óleo, independente da temperatura empregada na pirólise, é completada em torno de 600 °C.

A curva DTA revela a característica endotérmica no início do processo de combustão, e a característica exotérmica no final do processo de combustão do óleo proveniente da borracha de pneu.

Além da temperatura, outro fator que pode modificar o rendimento e a qualidade do óleo produzido a partir da borracha de pneu usado é a pressão. O rendimento em óleo do processo de pirólise a vácuo é da ordem de 55%, valor esse maior que o rendimento do óleo em processo de pirólise atmosférica, que é da ordem de 35%. O rendimento de carvão diminui em 5% no processo de pirólise a vácuo, passando de 40% para 35%. O rendimento da fração gasosa também diminui, passando de 25% para 10%.

A Tabela 7 mostra as características típicas do óleo produzido pela pirólise a vácuo da borracha de pneu.

Tabela 7: Características do óleo pirolítico produzido em pirólise a vácuo (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999).

<b>Característica</b>	<b>Óleo pirolítico</b>
Massa específica a 20 °C (kg.m <sup>-3</sup> )	950
Gravidade (° API)	17,4
Viscosidade a 50 °C (cSt)	9,7
Viscosidade a 100 °C (cSt)	3,2
Ponto de fulgor (°C)	28
Poder calorífico (MJ.kg <sup>-1</sup> )	43,7

A pirólise a vácuo da borracha de pneu tem várias vantagens sobre outros métodos de reciclagem de pneu, pois nenhuma substância tóxica é emitida. Outra diferença importante entre a pirólise a vácuo e a pirólise em pressão atmosférica é o uso de temperaturas relativamente mais baixas (aproximadamente 500 °C) e o tempo de residência dos hidrocarbonetos dentro do reator é menor para o processo a vácuo e por isso reações secundárias de decomposição são minimizadas.

Quando comparado com as características do óleo obtido em pressões atmosféricas, pode-se notar um aumento no ponto de fulgor e no poder calorífico, o que seria outra vantagem (Roy, Chaala e Darmstadt, 1999).

### 3.2.3. Fração gasosa

A composição e o poder calorífico do gás obtido na pirólise da borracha de pneu em 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C estão apresentadas na Tabela 8.

Nota-se que a fração gasosa é composta por hidrocarbonetos, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Muitos dos compostos CO<sub>x</sub> são derivados dos compostos orgânicos oxigenados presentes no pneu. O ácido sulfídrico é proveniente das ligações entre enxofre que são encontradas na borracha vulcanizada.

Tabela 8: Composição e poder calorífico do gás gerado na pirólise da borracha de pneu (Rodriguez, *et al*, 2001).

<b>Componente (% vol.)</b>	<b>400 °C</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>
Metano	4,4	19,8	20,0	20,6
Eteno	4,3	9,4	9,7	8,9
Etano	4,5	9,1	9,0	8,1
Propeno	4,1	6,4	6,5	4,5
Propano	4,4	4,4	4,1	3,2
Buteno	30,8	17,5	17,9	16,0
Butano	6,1	3,8	4,0	3,8
Penteno	3,7	2,8	3,6	2,1
Pentano	12,8	4,8	3,8	4,6
Hexeno	2,2	1,1	0,9	0,9
Hexano	5,1	1,7	1,6	1,6
CO	4,2	4,8	6,5	10,4
CO <sub>2</sub>	10,7	9,4	8,8	11,4
H <sub>2</sub> S	2,6	5,1	3,6	3,9
Poder calorífico (MJ.m <sup>-3</sup> )	84,0	75,5	75,3	68,5
Poder calorífico (MJ.kg <sup>-1</sup> )	41,7	42,1	42,2	39,4

A Tabela 8 mostra que há uma maior predominância de metano, butenos e butanos, que provavelmente têm sua origem na despolimerização do estireno-butadieno (SBR).

O efeito da temperatura na composição do gás não é sentido em temperaturas acima de 500 °C. A única diferença é a quantidade de CO<sub>x</sub> obtida, pois quanto maior a temperatura, maior a presença de CO<sub>x</sub>. Este fato ocorre pela decomposição de compostos inorgânicos, tais como CaCO<sub>3</sub> e CaSiO<sub>3</sub>, todos presentes na borracha de pneu. Esses compostos são liberados quando a pirólise ocorre em alta temperatura (± 700 °C).

#### 4. COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS

Desde o início da civilização, a queima de combustíveis vem sendo utilizada como fonte de energia e, provavelmente, continuará por muitos anos. A combustão foi a primeira técnica a ser usada para a iluminação, aquecimento e cozimento de alimentos,

porém, para finalidades práticas, um progresso muito rápido ocorreu após a Revolução Industrial.

As refinarias de petróleo, as centrais petroquímicas, as centrais termelétricas e as indústrias de processos químicos em geral são exemplos de aplicações intensivas de combustão através de queimadores. Não se pode deixar de mencionar a utilização de combustíveis nos motores de combustão interna utilizados em veículos automotivos.

#### **4.1. Produção**

A produção de combustíveis derivados de petróleo ocorre, basicamente, por meio da destilação do petróleo bruto em uma torre de destilação atmosférica, assim chamada por operar a uma pressão positiva bem próxima da atmosférica.

Na torre atmosférica, o petróleo é fracionado em derivados leves – GLP, nafta leve, nafta pesada, querosene, óleo diesel leve e óleo diesel pesado – e em um produto de fundo chamado resíduo atmosférico. Este resíduo atmosférico é então novamente aquecido em um forno e enviado a uma torre de destilação que trabalha sob vácuo. No fundo da torre a vácuo é gerado um produto pesado, não volátil, chamado de resíduo de vácuo (Garcia, 2002).

A nafta leve, produzida na torre atmosférica pode ser comercializada como matéria prima para a indústria petroquímica ou, após tratamento, pode ser misturada a outras naftas para compor a gasolina. A nafta pesada pode ser vendida, também após tratamento, como querosene de jato ou pode ser especificada para outras finalidades.

O querosene pode ser usado diretamente como querosene combustível ou misturado com o resíduo de vácuo para produzir óleos combustíveis de viscosidade mais baixa. As correntes de diesel leve, diesel pesado e, em algumas refinarias, de gasóleo leve de vácuo são misturadas e constituem o óleo diesel comercial. Este óleo diesel, dependendo da qualidade do petróleo bruto que lhe deu origem, pode ser usado diretamente como produto final ou tem de ser submetido a tratamento em uma unidade de hidrogenação de modo a reduzir seu teor de enxofre e/ou melhorar sua estabilidade frente à mudança de cor causada pela presença de compostos nitrogenados, aromáticos e olefinas. O óleo diesel, ou qualquer de suas correntes pode também ser

usado como “óleo de corte”, para ser misturado ao resíduo de vácuo e reduzir sua viscosidade, enquadrando-o como óleo combustível.

O resíduo de vácuo puro é um combustível ultraviscoso por excelência. Dependendo do tipo de petróleo do qual se originou, dos equipamentos de destilação usados e das condições de operações adotadas na torre no forno de vácuo, esse resíduo pode ser enquadrado como óleo 7, 8 ou mesmo 9 (Neiva, 1993).

Uma outra maneira de se produzir óleo combustível menos viscoso é usar outros óleos diluentes como o óleo de corte. Assim, os seguintes óleos diluentes podem ser adicionados ao resíduo de vácuo:

- Querosene;
- Diesel;
- Óleo leve de reciclo (proveniente de unidade de craqueamento catalítico fluido – UFCC);
- Óleo decantado de UFCC;
- Extrato aromático, proveniente de unidade de produção de lubrificantes.

## **4.2. Óleos Combustíveis**

O termo óleo combustível usualmente indica produtos que são queimados para produzir calor. Em sentido muito geral, a expressão “óleo combustível” abrange larga escala de produtos que se estendem do querosene aos materiais viscosos, estes se aproximando da consistência do asfalto (Neiva, 1993).

Os óleos combustíveis de emprego comum são classificados nas seguintes classes:

- Óleos combustíveis residuais, que são resíduos viscosos obtidos nas operações de refinação;
- Óleos combustíveis destilados, que são produtos destilados derivados do petróleo;

- Petróleos crus e petróleos expostos ao tempo (curados), de valor comercial relativamente pequeno;
- Misturas de óleos constituídos de dois ou mais óleos das classes anteriores.

Em 1987, os óleos combustíveis no Brasil foram classificados em dois grandes grupos: o grupo A e o grupo B. O grupo A é o grupo de óleos de alto teor de enxofre (maiores que 1%), e o grupo B o de baixo teor de enxofre (menores ou iguais a 1%).

Cada um destes grupos se dividia em 9 tipos de óleo, de acordo com suas viscosidades, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Tipo de óleos combustíveis no Brasil pela legislação de 1987 até 1999 (A: alto teor de enxofre e B: baixo teor de enxofre) (Garcia, 1993).

<b>Viscosidade SSF a 50 °C</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo B</b>
600	1A	1B
900	2A	2B
2400	3A	3B
10000	4A	4B
30000	5A	5B
80000	6A	6B
300000	7A	7B
1000000	8A	8B
Acima de 1000000	9A	9B

SSF: segundos Saybolt Furol

Em 1999, a ANP - Agência Nacional de Petróleo, através de sua Portaria 80 e do Regulamento Técnico 003/99, estabeleceu a existência formal e os requisitos de apenas 4 tipos de óleos combustíveis, sendo 2 de baixo teor de enxofre e 2 de alto teor de enxofre. A Tabela 10 apresenta as especificações para os óleos combustíveis de acordo com este Regulamento Técnico. Além disto, a Portaria 80/99 estabeleceu que somente poderão ser comercializados e utilizados óleos de baixo teor de enxofre (no máximo 1% massa de enxofre) nas seguintes regiões metropolitanas: São Paulo, Belo Horizonte, Rio de Janeiro, Porto Alegre e Curitiba (Garcia, 2002).

Tabela 10: Algumas especificações dos óleos combustíveis no Brasil pela ANP 80/99, de 30/4/99 (Garcia, 1993).

<b>Características</b>	<b>Tipo A1</b>	<b>Tipo A2</b>	<b>Tipo B1</b>	<b>Tipo B2</b>
Viscosidade cinemática 60 °C, máx (cSt)	620	960	620	960
Viscosidade SSF 50 °C, máx (SSF)	600	900	600	900
Enxofre, máx (% massa)	2,5	2,5	1,0	1,0
Água e sedimentos, máx (% volume)	2,0	2,0	2,0	2,0
Ponto de fulgor, min (°C)	66	66	66	66
Vanádio, Max (mg.kg <sup>-1</sup> )	200	200	200	200
Ponto de fluidez superior, máx (°C)	Tabela 11	-	Tabela 11	-

Além disto, a Portaria 80/99 determina que nas demais regiões do País os óleos combustíveis têm que ter teor de enxofre de, no máximo, 2,5% em massa. Entretanto, a Portaria permite que, mediante acordo entre o consumidor e o fornecedor, se usem óleos de teores de enxofre de até 4% em massa, desde que haja a concordância do órgão ambiental local e que a ANP seja devidamente informada.

A Portaria 80/99 também permite a existência de óleos combustíveis com viscosidades diferentes das que estabelece, desde que haja acordo entre o comprador e o vendedor. Assim, na prática, os diversos tipos de óleos combustíveis, de 1 a 9 permanecem existindo, apenas com seus teores de enxofre enquadrados dentro da nova legislação (Garcia, 2002).

Para todos os tipos de óleos combustíveis se aplicam as seguintes especificações adicionais:

- Ponto de fulgor mínimo: 66 °C;
- Teor máximo de água e sedimentos: 2,0% em volume;
- Ponto de fluidez superior (se aplica apenas para óleos A1 e B1). A Tabela 11 mostra o ponto de fluidez dos óleos combustíveis no Brasil, para diferentes regiões e em diferentes estações.

Tabela 11: Ponto de fluidez dos óleos combustíveis (A1 e B1) no Brasil (Garcia, 2002).

<b>Unidades da Federação</b>	<b>De dezembro a março</b>	<b>Abril, outubro e novembro</b>	<b>De maio a setembro</b>
Acre Alagoas Amapá Amazonas Bahia Ceará Fernando de Noronha Maranhão Mato Grosso Paraíba Pará Pernambuco Piauí Rio Grande do Norte Rondônia Roraima Sergipe Tocantins	27 °C	27 °C	24 °C
Distrito Federal Espírito Santo Goiás Minas Gerais Rio de Janeiro	27 °C	24 °C	21 °C
Mato Grosso do Sul São Paulo	24 °C	21 °C	18 °C
Paraná Rio Grande do Sul Santa Catarina	21 °C	18 °C	15 °C

O ponto de fluidez é uma análise que só é especificada para os óleos A1 e B1. Os seus valores variam de Estado pra Estado e também com a época do ano, conforme se pode ver na Tabela 11. A razão para isto é garantir um escoamento fácil do óleo, o qual é normalmente consumido por pequenas indústrias, hospitais e empresas comerciais, cujo porte não justifica ou não permite instalações mais sofisticadas de armazenamento e manuseio do combustível.

O teor de água e sedimentos é limitado pela ANP a um máximo de 2,0% em volume. O teor de água é obtido por destilação e o de sedimento por extração. A quantidade de água e sedimentos entre 1% e 2%, embora aceitável, deve ser deduzida

da quantidade fornecida por ocasião do faturamento.

O segundo fator determinante de preço do óleo é a sua viscosidade. Quanto mais viscoso for o óleo mais barato ele será. A razão básica para isto é que o diluente usado no óleo para reduzir a viscosidade é, em última análise, óleo diesel, cujo preço é bem superior ao de qualquer óleo combustível (Garcia, 2002).

#### **4.2.1. Contaminantes dos óleos combustíveis**

Os contaminantes dos óleos combustíveis são todos aqueles elementos e/ou compostos que não são carbono ou hidrogênio, tais como: enxofre, nitrogênio, metais pesados (níquel, vanádio, cobre, ferro), sílica, sódio, água, sedimentos e catalisador de unidade de craqueamento catalítico fluido (Garcia, 2002).

Enxofre: está presente na forma de compostos sulfurados diversos como sulfetos, dissulfetos, tiofenos, mercaptans, etc. A sua queima, além da poluição atmosférica que acarreta pela emissão de óxidos de enxofre, é o principal responsável pelos problemas de corrosão de equipamentos nas regiões frias de fornos e caldeiras (ventiladores, chaminés, chaparias, pré-aquecedores de ar). Para se evitar esta corrosão, normalmente, trabalha-se com eficiência de queima menor, pois os gases de combustão têm de ser liberados para a atmosfera em temperaturas da ordem de 130 °C a 170 °C. O teor de enxofre do óleo é, muitas vezes, um fator restritivo ao seu uso, pois pode prejudicar a qualidade do produto final.

Nitrogênio: está presente, normalmente na forma de compostos naftênicos ou aromáticos, especialmente nos óleos provenientes dos petróleos da Bacia de Campos. O óleo combustível proveniente do xisto apresenta teores altíssimos de nitrogênio. Estes compostos, contendo nitrogênio, são queimados formando NO<sub>x</sub> que têm efeitos similares aos dos SO<sub>x</sub>. Além disso, os compostos de nitrogênio causam instabilidade de cor, tendendo a escurecer o produto. Assim, no caso de combustíveis leves, tais como querosene e diesel, teores acima de 270 ppm (mg de nitrogênio/kg de óleo) de

nitrogênio leva ao sensível escurecimento dos mesmos, prejudicando seu aspecto visual.

Sódio: é proveniente do sal da água salgada que ocorre nas jazidas de petróleo e proveniente da soda injetada na unidade de destilação pra controle da corrosão das tubulações. O sódio, durante a queima do combustível, permanece nas cinzas juntamente com os metais pesados.

Metais: os metais pesados – vanádio, níquel, cobre e parte do ferro – aparecem no óleo combustível inseridos nas estruturas porfirínicas dos asfaltenos. Os asfaltenos são compostos – hidrocarbonetos, não voláteis, de alta massa molecular (entre 3000 kg.mol<sup>-1</sup> e 5000 kg.mol<sup>-1</sup>), que se apresentam dissolvidos em forma de pequenas micelas no resíduo de vácuo. Estes compostos têm cor variando de marrom a preta, são solúveis em dissulfeto de carbono, piridina, benzeno e tolueno e insolúveis em *n*-pentano e *n*-heptano. São formados por carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e metais. Suas estruturas moleculares se parecem com cachos de anéis aromáticos e naftênicos ligados a átomos de enxofre, cobre, níquel vanádio e/ou ferro.

Água e Sedimentos: os sedimentos, normalmente são formados por sílicas (areia) arrastadas dos poços de petróleo e por finos de catalisadores provenientes de unidades de craqueamento catalítico fluido, quando se adiciona óleo decantado, como diluente, ao óleo combustível. O óleo decantado pode conter até cerca de 1,5% de finos de catalisador, com granulometria, normalmente menor que 20 µm. Estes finos de catalisador também contêm teores de vanádio entre 1000 mg.kg<sup>-1</sup> a 5000 mg.kg<sup>-1</sup>.

Os inconvenientes dos sedimentos são: incrustação nas linhas, instrumentos e equipamentos; entupimento de bicos de queimadores e de filtros; erosão dos bicos dos queimadores, rotores de bombas; produção de fagulhas; emissão de particulados para a atmosfera.

A água acarreta perda de energia pela necessidade de se vaporizá-la e pode causar instabilidade na chama se seu teor for alto.

Catalisador de craqueamento catalítico fluido - UFCC: deve-se observar que os óleos decantados de UFCC podem variar amplamente em qualidade. Em unidades operando em condições normais, o teor de catalisador pode estar entre 0,2% em massa e 1,5% em massa. Entretanto, quando ocorre algum problema com os ciclones dos reatores das unidades de craqueamento, os teores de catalisador no óleo decantado podem atingir valores de 5%.

### **4.3. Compatibilidade dos Óleos**

Quando se deseja misturar diferentes tipos de óleos combustíveis, ou mesmo de resíduos com óleos diluentes, é necessário verificar antes se estes óleos são compatíveis ou não. Um óleo será incompatível com outro quando, ao serem misturados, houver a formação de um precipitado parcialmente solidificado.

Normalmente dois óleos serão incompatíveis quando suas naturezas químicas forem muito diferentes. Assim, a mistura de óleos altamente parafínico com outro que tenha um teor de asfaltenos alto terá grande chance de se mostrar problemática. Também na mistura de um óleo muito parafínico com óleo decantado de craqueamento catalítico fluido ou com um alcatrão de craqueamento térmico – especialmente quando as operações de craqueamento forem conduzidas em condições muito severas - poderá ser instável e levar a formação de precipitados. Isto ocorre porque os óleos residuais de craqueamento são muito aromáticos e, portanto, de natureza química muito diferente das parafinas (Campos e Leontsinis, 1989).

### **4.4. Principais Características dos Óleos Combustíveis Brasileiros**

A Tabela 12 e a Tabela 13 apresentam algumas características dos óleos combustíveis tipo A e B, respectivamente. Observa-se que o teor de enxofre dos óleos classificados como “A” pode chegar até 5,5% em massa. Os valores mostrados nestas tabelas não são limites normalizados, mas são valores típicos.

Tabela 12: Principais características dos óleos combustíveis tipo A: alto teor de enxofre (Garcia, 2002).

<b>Características</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A7</b>	<b>A8</b>
Densidade (20/4 °C)	1,017	1,018	1,024	1,012	1,031	13042
Ponto de fulgor (°C)	103	121	98	101	160	-
Ponto de fluidez (°C)	13	6	15	-	-	60
Enxofre (% massa)	3,8	3,9	4,0	4,3	4,6	4,8
Cinzas (% massa)	0,04	0,04	0,09	-	-	0,05
PCS (kcal.kg <sup>-1</sup> )	10238	10130	10077	10050	10025	9995
Teores de Metais (mg.kg <sup>-1</sup> )						
▪ Vanádio	172	142	201	187	167	207
▪ Sódio	19	13	18	21	9,2	25
▪ Níquel	47	46	54	40	50	80
Viscosidade (SSF) a:						
▪ 65 °C	178	278	-	-	37600	100000
▪ 82,2 °C	78	102	101	590	6110	15750
▪ 100 °C	30	40	27	180	1410	3300
▪ 135 °C	15	-	-	43	168	330

Tabela 13: Principais características dos óleos combustíveis tipo B: baixo teor de enxofre (Garcia, 2002).

<b>Características</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>
Densidade (20/4 °C)	0,957	0,964	0,983	0,980
Ponto de fulgor (°C)	84	86	80	88
Ponto de fluidez (°C)	6	12	38	-
Enxofre (% massa)	0,8	0,9	1,0	1,0
Cinzas (% massa)	0,04	0,04	0,03	-
PCS (kcal.kg <sup>-1</sup> )	10530	10500	10443	10399
Teores de Metais (mg.kg <sup>-1</sup> )				
▪ Vanádio	34	37	44	43
▪ Sódio	40	41	51	31
▪ Níquel	38	30	32	32
Viscosidade (SSF) a:				
▪ 65 °C	180	263	-	-
▪ 82,2 °C	81	140	262	611
▪ 100 °C	97	-	105	202
▪ 135 °C	-	20	29	38

#### 4.4.1. Poder Calorífico

Como a função do combustível é produzir calor, o seu poder calorífico é de grande importância para o consumidor, apesar dessa característica não constar nas especificações.

O poder calorífico é a quantidade de calor liberada pela combustão total do combustível. Sua determinação nos combustíveis líquidos é feita em uma bomba calorimétrica, onde uma massa conhecida de óleo é queimada na presença de oxigênio. O calor despreendido pela combustão é absorvido por um volume conhecido de água, na qual a bomba está imersa. Determina-se o aumento da temperatura desta água, que é o dado básico para o cálculo do poder calorífico (Garcia, 2002).

Existem dois valores diferentes para o poder calorífico: o superior e o inferior. No superior, o calor latente da vaporização da água formada na combustão é incluído. O poder calorífico inferior é obtido deduzindo-se o calor latente de vaporização da água. Nas instalações industriais o que importa é o poder calorífico inferior, uma vez que a água permanece no estado gasoso e o calor latente não é recuperado, já que o vapor não é condensado.

Valores típicos para o poder calorífico inferior e superior de alguns óleos estão listados na Tabela 14. O poder calorífico varia com o tipo de petróleo do qual se originou o óleo e com o tipo de características do diluente usado.

Tabela 14: Poder calorífico típico de alguns óleos combustíveis brasileiro (Garcia, 2002).

<b>Tipo</b>	<b>Poder calorífico superior (kcal.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Poder calorífico inferior (kcal.kg<sup>-1</sup>)</b>
Óleo A1	10200 ± 100	9650 ± 100
Óleo A2	10100 ± 100	9550 ± 100
Óleo A3	10050 ± 100	9500 ± 100
Óleo A4	10000 ± 50	9450 ± 50
Óleo A7	9950 ± 50	9400 ± 50

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **1. MATÉRIA PRIMA**

A matéria prima usada neste trabalho foi borracha de pneu usado, que é considerado um resíduo problemático, do ponto de vista ambiental, para todos os países, inclusive o Brasil.

##### **1.1. Conformação da Matéria-prima**

A borracha de pneu usado foi fornecida pela empresa de recauchutagem Semar, situada em Santa Bárbara d'Oeste - SP, onde se processa o pneu (raspagem) antes de receber a banda de rodagem. A matéria-prima é obtida em forma granular, porém, como a mesma apresenta uma granulometria muito variada, fez-se uma separação para a retirada das partículas maiores (diâmetro superior a 1,68 mm).

#### **2. SISTEMA DE PIRÓLISE E CONDENSAÇÃO**

Para o processo de pirólise da borracha de pneu e subsequente condensação

dos voláteis foi utilizado o sistema esquematizado na Figura 12, que consiste de um forno elétrico tubular (1) acoplado a um controlador de potência da ECIL<sup>®</sup> modelo Watlow 982 com fonte de potência da ECIL<sup>®</sup> modelo Din-A-Mite (2).

Para os ensaios de pirólise a vácuo, foi acoplada uma bomba de vácuo da Boc Edwards<sup>®</sup> (3) na saída do reator. Inserido no forno tubular está o reator de aço inox 310 com diâmetro interno de 60 mm e 190 mm de altura (4). Na saída deste reator está acoplado o sistema de condensação, que utiliza água gelada (4 °C) como fluido refrigerante proveniente de um banho termostatzado da Tecnal<sup>®</sup>, modelo TE-184 (5). Todo esse sistema foi montado sob uma coifa (6) para exaustão dos gases produzidos.

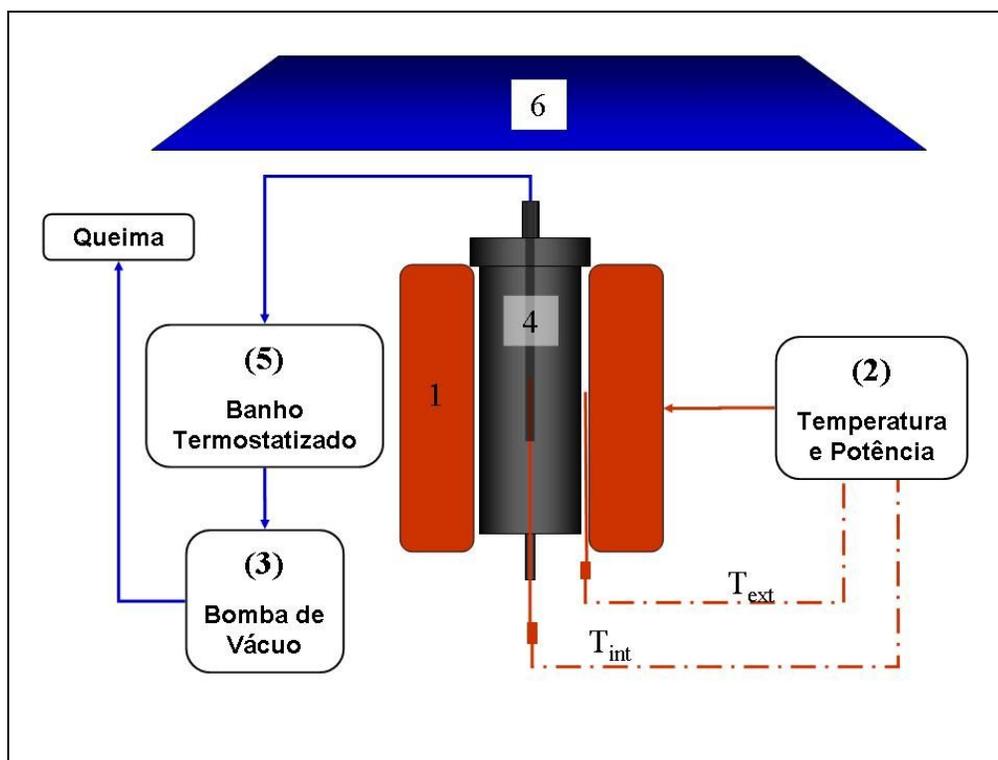


Figura 12: Sistema de pirólise da borracha de pneu e condensação dos voláteis.

Todo o processo de pirólise foi realizado em batelada com uma massa inicial de 200 g de borracha de pneu. A pirólise consistiu em elevar a temperatura da amostra dentro do reator de aço inox desde a temperatura ambiente até uma temperatura pré-determinada, com taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> e 8 °C.min<sup>-1</sup> em pressões especificadas, nesse processo não foi utilizado gás inerte.

### 3. SISTEMA DE ATIVAÇÃO FÍSICA DO RESÍDUO SÓLIDO

Para as ativações físicas do carvão proveniente da pirólise foi utilizado um sistema de ativação esquematizado na Figura 13, que consiste de um forno elétrico tubular (1) acoplado a um controlador de potência da ECIL<sup>®</sup> modelo Watlow 982 com fonte de potência da ECIL<sup>®</sup> modelo Din-A-Mite (2). Inserido no forno tubular está o reator de aço inox 310 com diâmetro interno de 60 mm e 190 mm de altura (3). A este reator é acoplado um sistema de controle de fluxo de gases da MKS Instruments<sup>®</sup> modelo Channel Readout 247, para controle preciso da vazão do gás ativante e do gás inerte (4). Todo esse sistema foi montado sob uma coifa (5) para exaustão dos gases produzidos.

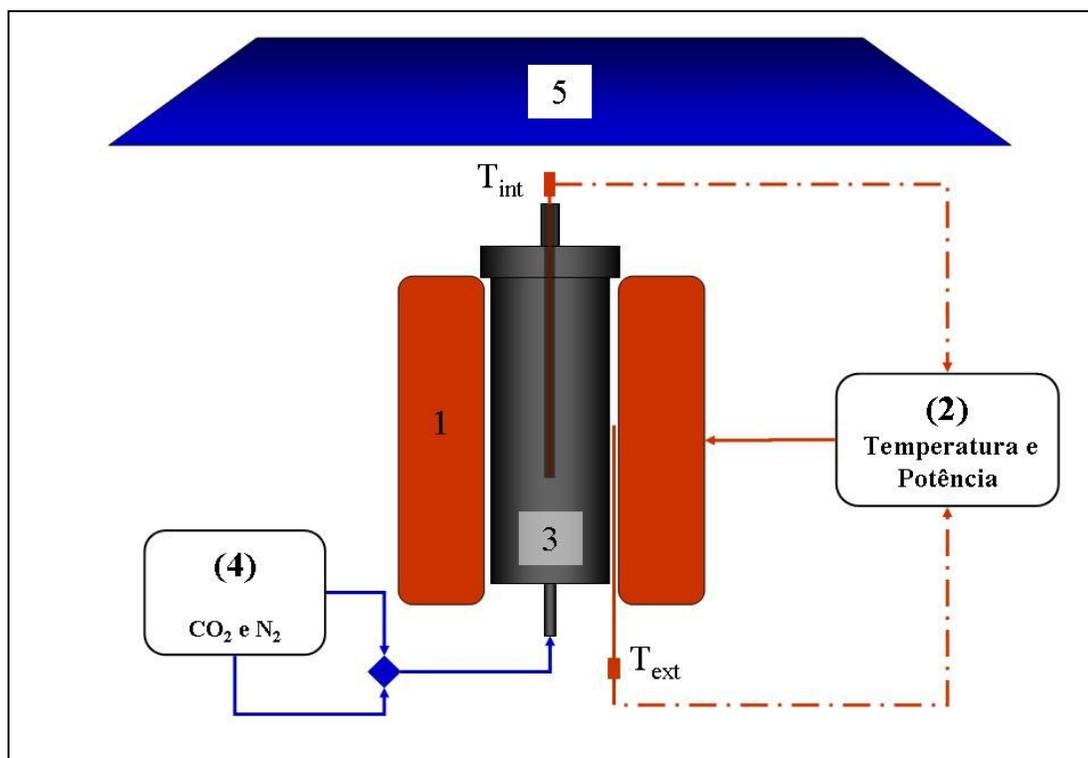


Figura 13: Sistema de ativação física da fração sólida obtida na pirólise da borracha de pneu.

O processo de ativação física consistiu em elevar a temperatura da amostra dentro do reator de aço inox desde a temperatura ambiente até a temperatura de ativação desejada, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e 20 °C.min<sup>-1</sup> para ativação com CO<sub>2</sub> e taxa de aquecimento constante para a ativação com vapor d'água. Durante

o processo de ativação foi utilizado como gás inerte o nitrogênio (gás fornecido pela Air Liquide com grau de pureza comercial), para garantir a integridade da amostra. Todos os ensaios foram realizados em batelada e a pressão atmosférica, sendo utilizado 200 g de borracha de pneu.

Como gases oxidantes foram utilizados o dióxido de carbono (gás fornecido em cilindros pressurizados, com grau de pureza comercial – Air Liquide) e o vapor d'água. A distribuição dos gases (inerte e oxidante) foi feita através de um leito de 30 mm de alumina esféricas, localizadas na parte inferior do reator. Só depois de atingida a temperatura de ativação, o gás oxidante foi inserido no reator para promover a oxidação da amostra.

O fluxograma apresentado na Figura 14 apresenta as etapas do processo de pirólise da borracha de pneu usado, visando a obtenção de carvão ativado e óleo combustível, e indica os materiais obtidos e as técnicas utilizadas em suas caracterizações.

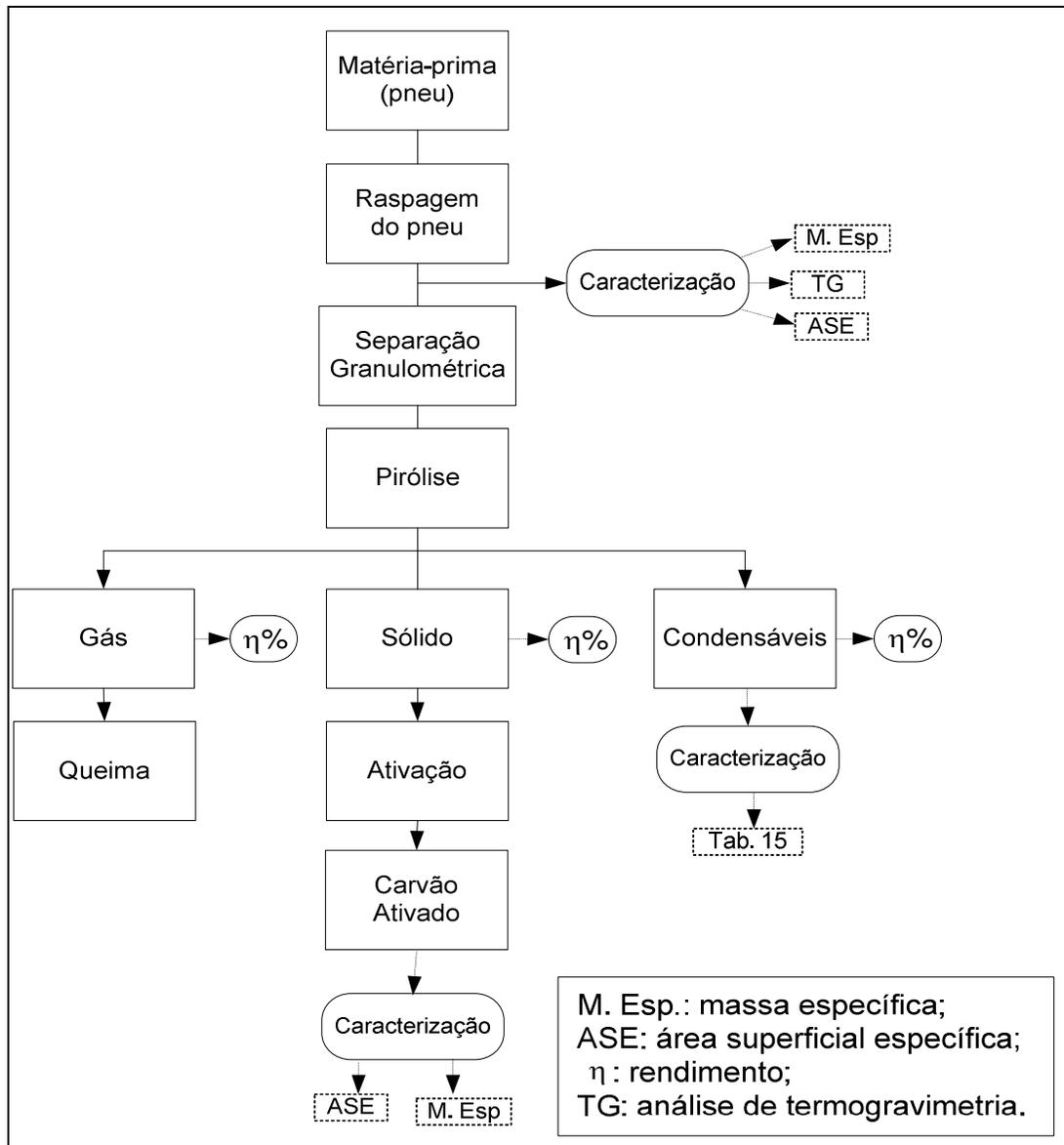


Figura 14: Fluxograma do procedimento experimental para obtenção de óleo combustível e carvão ativado a partir da borracha de pneu usado.

#### 4. RENDIMENTO DOS PROCESSOS

Para se conhecer o rendimento de cada fração, foi feito um balanço de massa em função da quantidade de matéria prima utilizada. O balanço material está apresentado nas Equações 6, 7 e 8.

$$\eta_o = \frac{m_o}{m_{mp}} * 100\% \quad (6)$$

$$\eta_{ca} = \frac{m_{ca}}{m_{mp}} * 100\% \quad (7)$$

$$\eta_g = 100\% - (\eta_o + \eta_{ca}) \quad (8)$$

em que:

$m_o$  : massa de óleo;

$\eta_o$  : rendimento da fração líquida (óleo);

$m_{ca}$  : massa de carvão ativado;

$\eta_{ca}$  : rendimento da fração sólida (carvão ativado);

$\eta_g$  : rendimento da fração gasosa (gás);

$m_{mp}$  : massa de matéria prima utilizada.

## 5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Como para as técnicas empregadas na caracterização tanto da fração sólida como da fração líquido, a quantidade de amostra utilizada é pequena, alguns cuidados foram tomados, tais como: para a obtenção de uma amostra representativa da fração sólida foi utilizada a técnica do quarteio. Para as amostras líquidas foi feito uma homogeneização (mesa agitadora por 5 minutos) e posteriormente uma amostragem.

### 5.1. Comportamento Térmico

O termo análise térmica define um conjunto de técnicas que medem a mudança de alguma propriedade física ou química de um material em função da temperatura. Ensaios que mostram o comportamento térmico tanto da borracha de pneu como do óleo proveniente da pirólise foram realizados, e para isso utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH<sup>®</sup>, modelo TG 209, com controlador da NETZSCH<sup>®</sup> modelo TASC 414/3.

Para ensaios com a borracha de pneu foram utilizados cerca de 15 mg de amostra. Avaliou-se a perda de massa em função da temperatura em duas taxas de aquecimento distintas: 5 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup>. Para os ensaios com óleo, foram

utilizados cerca de 30 mg de óleo, com taxas de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup>, 2 °C.min<sup>-1</sup>, 5 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte, com uma vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio (gás fornecido em cilindros pressurizados, com grau de pureza analítico – Air Liquide), para garantir a integridade do equipamento.

## **5.2. Caracterização da Fração Sólida da Pirólise**

A fração sólida foi caracterizada pela sua área superficial específica (ASE), por meio de adsorção de nitrogênio a 77 K, através do modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) em equipamento da QUANTACHROME® modelo AUTOSORB – 1.

## **5.3. Caracterização da Fração Líquida da Pirólise**

Para verificar o comportamento térmico, e conseqüente perda de massa do óleo obtido, algumas análises de termogravimetria foram realizadas.

Com o objetivo de conhecer algumas propriedades e composição o óleo pirolítico, análises ASTM (American Society for Testing and Materials) foram realizadas. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Soluções Analíticas da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX), da Petrobrás, em São Mateus do Sul - PR. A Tabela 15 apresenta as análises e suas respectivas normas, utilizadas para a caracterização do óleo.

As análises para a determinação do teor de metais foram feitas em um equipamento ICP-OES modelo Varian Vista MPX. A digestão da amostra foi feita em microondas, sendo utilizada uma massa de 408,0 mg para amostras obtida em pressão atmosférica e 417,1 mg para amostras obtidas a vácuo.

Com para as análises feitas segundo as normas ASTM (Tabela 15) foi necessário um grande volume de amostra (1L), os óleos foram misturados de acordo com a pressão empregada na pirólise.

Tabela 15: Análises e normas utilizadas para a caracterização do óleo obtido na pirólise da borracha de pneu usado.

<b>Análise</b>	<b>Método</b>
Poder calorífico inferior	ASTM D 240
Poder calorífico superior	ASTM D 240
Água por destilação + sedimentos por extração	X 014
Água	ASTM D 95
Sedimentos por extração	ASTM D 473
Densidade relativa 20/4	ASTM D 4052
Viscosidade cinemática a 60°C	ASTM D 445
Viscosidade cinemática a 98,9°C	ASTM D 445
Resíduo de carbono (método micro)	ASTM D 4530
Cinzas	ASTM D 482
Nitrogênio total	ASTM D 4629
Hidrogênio total	ASTM D 5291
Carbono total	ASTM D 5291
Enxofre total	ASTM D 5453
Asfaltenos	N 1974
Ponto de fulgor	ASTM D 93
Ponto de fluidez	NBR 11349
Determinação de metais	ASTM D 7303

## 6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para executar um planejamento fatorial, primeiramente especificam-se os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que irão ser usados na realização dos experimentos. Para fazer um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um ensaio experimental; por exemplo, se houver  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_k$  do fator  $k$ , o planejamento será um fatorial  $n_1 * n_2 * \dots * n_k$ . Isso não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas  $n_1 * n_2 * \dots * n_k$  experimentos. Este é o número mínimo necessário para um planejamento fatorial completo.

Pode-se querer estimar o erro experimental a partir da repetição de alguns

ensaios, e nesse caso, serão necessários mais experimentos.

Para estudar o efeito de uma dada variável, é necessário fazê-la variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como para isso precisa-se ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, pode-se concluir que o planejamento mais simples é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis. Para  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas em um experimento, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo por isso chamado de planejamento fatorial  $2^k$ .

Para fazer o planejamento  $2^k$ , devem-se realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as possíveis combinações de níveis escolhidos. A lista dessas combinações é chamada de matriz de planejamento (Barros Neto, Scarminio, Bruns, 2003).

### 6.1. Cálculo dos Efeitos

O efeito de cada variável é calculado como a diferença de duas médias (as positivas e as negativas). Esse cálculo é apresentado na Equação 9.

$$Efeito = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (9)$$

em que:  $\bar{y}_+$  e  $\bar{y}_-$ , representam a média das respostas com valores positivos - nível superior (+1) e a média das respostas com valores negativos - nível inferior (-1), respectivamente.

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, as variáveis interagem, e pode-se calcular o valor do efeito de interação entre elas. Esta expressão vale para qualquer efeito principal e efeito de interação num planejamento fatorial completo de dois níveis.

### 6.2. Estimativa do Erro e do Intervalo de Confiança

Para estimar o erro experimental é preciso que a duplicação seja uma repetição

autêntica. Se as repetições forem feitas de forma imprópria, sem incluir a variabilidade total do processo, os erros vão parecer menores do que na realidade são, e talvez sejam interpretados como efeitos significativos quando na verdade não são. Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, os ensaios devem ser realizados em ordem aleatória.

A partir das repetições feitas numa dada combinação de níveis pode-se obter uma estimativa do erro experimental nessa combinação. Porém, se a variância das repetições for a mesma em toda a região investigada, pode-se combinar as informações de todos os ensaios e obter uma estimativa com mais graus de liberdade.

Se cada um dos ensaios for realizado apenas duas vezes, obtém-se uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade. No caso geral, se cada ensaio for repetido  $n_i$  vezes e houver  $m$  ensaios diferentes, a estimativa conjunta da variância experimental é obtida pela Equação 10.

$$s^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (10)$$

em que:  $v_i = n_i - 1$  é o número de graus de liberdade de  $s_i^2$ , a estimativa da variância do  $i$ -ésimo ensaio.

Conhecendo as variâncias, pode-se calcular o erro padrão dos efeitos e da média. A Equação 11 apresenta o cálculo da variância do efeito.

$$\hat{V}(\text{efeito}) = \hat{V}(\bar{y}_+) + \hat{V}(\bar{y}_-) \quad (11)$$

Com o erro padrão, pode-se determinar o intervalo de confiança para os valores dos efeitos, usando a distribuição de Student, que está mostrada na Equação 12.

$$\hat{\eta} - t_v \times s(\text{efeito}) < \eta < \hat{\eta} + t_v \times s(\text{efeito}) \quad (12)$$

em que:

$\eta$  : valor populacional do efeito;

$\hat{\eta}$  : estimativa do efeito.

### 6.3. Modelo Estatístico

O modelo estatístico é usado para descrever as respostas de um planejamento fatorial, e é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação (-1 a +1, são duas unidades de variação) dos fatores. Uma equação matemática típica de um modelo estatístico é dada pela Equação 13.

$$y(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23} + \beta_{123} x_{123} \quad (13)$$

Os coeficientes ( $\beta$ ) desta equação representam valores populacionais dos efeitos, por unidade das variáveis codificadas ( $x_x$ )

### 6.4. Análise de Variância

Antes de se obter o modelo estatístico, é necessário fazer uma análise de variância (Anova) para saber se os dados se ajustam a tal modelo. A Tabela 16 apresenta a análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.

Tabela 16: Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, e um modelo linear nos parâmetros (Barros Neto, Scarmínio e Bruns, 2003).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left( \hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduo	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left( y_{ij} - \hat{y}_i \right)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left( \hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left( y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left( y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$n - 1$	

% de variação explicada:  $\frac{SQ_R}{SQ_T}$

% máxima de variação explicável:  $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$

$n_i$  : número de repetições no nível  $i$ ;

$m$  : número de níveis distintos da variável independente;

$n = \sum n_i$  : número total de observações;

$p$  : número de parâmetros do modelo.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Inicialmente foi feita uma caracterização da borracha de pneu usado, com respeito a suas propriedades, tais como área superficial, massa específica real e aparente, distribuição de tamanho de partículas e comportamento térmico. Depois da caracterização da matéria prima foi feita a caracterização do carvão ativado e do óleo obtido pelo processo de ativação física e pirólise da borracha de pneu, respectivamente.

#### **1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA**

##### **1.1. Distribuição Granulométrica**

A distribuição granulométrica de uma amostra representativa, obtida por quarteio da borracha de pneu, foi feita por meio de peneiras sob agitação. O método consiste em peneirar uma massa de amostra conhecida em um conjunto de peneiras de tamanho de malha conhecida, agitadas mecanicamente. O resultado desta caracterização está apresentado na Figura 15.

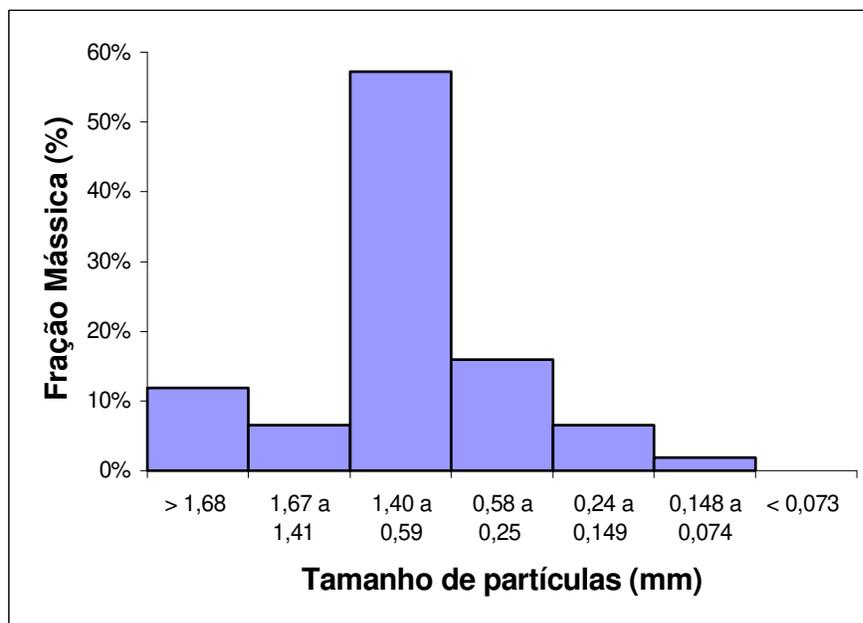


Figura 15: Distribuição granulométrica da matéria-prima.

Com a Figura 15 observa-se que os tamanhos de partículas de maiores ocorrências encontram-se distribuídas em uma faixa de 1,40 mm a 0,59 mm (60%). Partículas com diâmetro maior que 1,68 mm foram descartadas, tanto para o processo de pirólise como o processo de ativação.

## 1.2. Massa Específica e Área Superficial

A caracterização da matéria-prima foi feita através da determinação de sua massa específica real, por deslocamento do gás Hélio, e massa específica aparente, por picnometria. A borracha de pneu apresentou valor médio  $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$  (coeficiente de variação de 0,1%) para a massa específica real e valor médio de  $0,71 \text{ g.cm}^{-3}$  com desvio padrão de 0,06 para a massa específica aparente.

Para a determinação da área superficial específica (ASE), por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, através do modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET), a matéria-prima apresentou valor igual a  $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e volume total de poros determinado através do método BJH de  $0,005 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ , o que caracteriza a borracha de pneu *in natura* como um material de baixa área superficial e volume de poros praticamente nulo. Tanto esses

resultados, quantos os resultados anteriores são valores médios de cinco ensaios.

### 1.3. Análises Térmicas

O comportamento térmico da borracha foi investigado por meio de análises de termogravimetria (TG), para avaliar aspectos relacionados com a decomposição térmica e mecanismos de pirólise. A Figura 16 e a Figura 17 mostram as curvas de termogravimetria e suas derivadas (DTG), respectivamente. Esses ensaios foram repetidos 3 vezes e não foi observado diferença significativas entre os resultados obtidos.

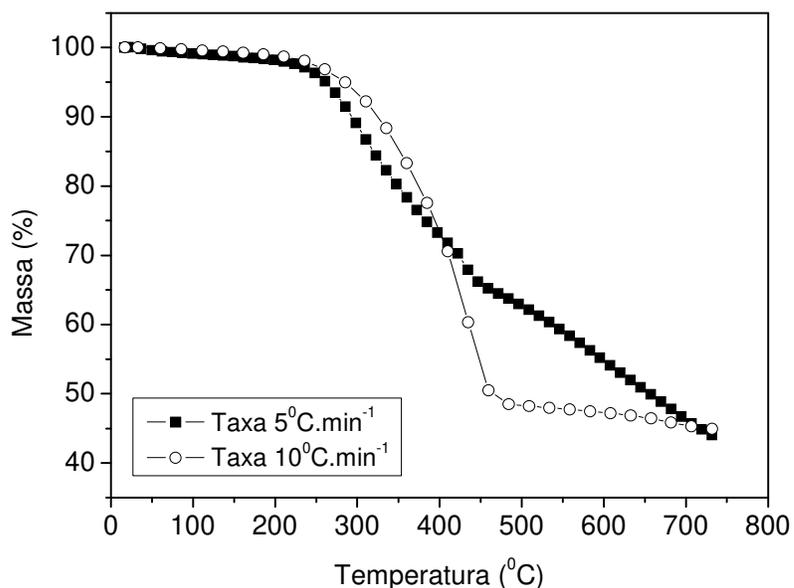


Figura 16: Curva de termogravimetria da borracha de pneu *in natura*, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e 10 °C.min⁻¹.

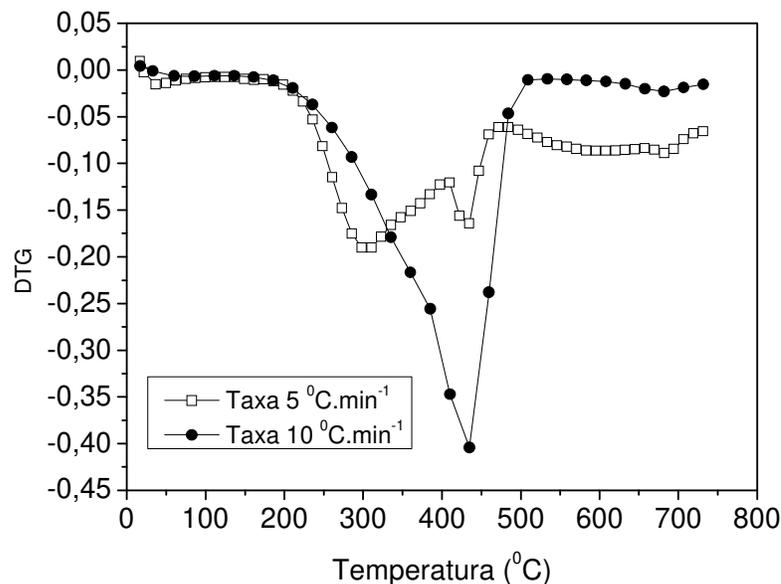


Figura 17: DTG da borracha de pneu *in natura*, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Observando as curvas TG (Figura 16) e DTG (Figura 17) da borracha de pneu *in natura*, nota-se que a taxa de perda de massa é proporcional à taxa de aquecimento, portanto quanto maior a taxa de aquecimento mais rápida será a saída dos voláteis. Pode-se observar também que independentemente da taxa de aquecimento utilizada as taxas de perda de massa final (acima de 450 °C) da borracha de pneu permanecem constante (Figura 17). Para a taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, a curva de perda de massa (DTG) mostra um comportamento similar ao observado por Díez, *et al*, 2004.

## 2. PRODUÇÃO DE ÓLEO

Para se avaliar as influências das variáveis de processo na produção de óleo combustível a partir da borracha de pneu, foi feito um planejamento estatístico fatorial completo do tipo 2<sup>3</sup>, com três fatores, em dois níveis de intensidade (-1, +1) e em duplicata, obtendo como resposta do planejamento o rendimento em óleo. A Tabela 17 apresenta as variáveis estudadas e seus respectivos níveis escolhidos para realização dos ensaios.

Tabela 17: Variáveis e seus respectivos níveis estudados no processo de pirólise da borracha de pneu.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
(X <sub>1</sub> ) Temperatura [°C]	400	600
(X <sub>2</sub> ) Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	3	8
(X <sub>3</sub> ) Pressão absoluta [mmHg]	60	760

Esses níveis foram escolhidos com base nos valores médios encontrados na literatura e a massa inicial de borracha *in natura* utilizada foram 200 g. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para minimizar ao máximo os erros sistemáticos. A Tabela 18 mostra a matriz do planejamento experimental para o processo de pirólise da borracha de pneu e a resposta rendimento em óleo.

Tabela 18: Matriz do planejamento e a resposta rendimento de óleo ( $\eta_o$ ) do processo de pirólise da borracha de pneu.

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\eta_o$ [%]
1	400	3	60	44,0
2	400	3	60	45,6
3	600	3	60	53,0
4	600	3	60	52,2
5	400	8	60	50,5
6	400	8	60	48,6
7	600	8	60	51,7
8	600	8	60	51,4
9	400	3	760	35,0
10	400	3	760	30,3
11	600	3	760	42,0
12	600	3	760	46,8
13	400	8	760	44,6
14	400	8	760	41,7
15	600	8	760	50,7
16	600	8	760	51,4

Os dados da Tabela 18 indicam rendimento médio em óleo de 46%, o que pode

ser considerado um rendimento viável ao ponto que a matéria-prima utilizada é de enorme disponibilidade e custo reduzido.

A partir dos valores do rendimento de óleo foi feito um estudo para verificar quais variáveis são estatisticamente significativas para o processo. Esse estudo é mostrado na Tabela 19.

Tabela 19: Efeito de cada variável e seus intervalos de confiança, da resposta rendimento em óleo para o processo de pirólise da borracha de pneu.

		<b>Intervalo de confiança</b>
<b>Média:</b>	46,26 ± 0,49	[45,12 47,38]
<b>Efeitos Principais</b>		
<b>1</b> (Temperatura)	7,43 ± 0,98	[5,17 9,69]
<b>2</b> (Taxa aquecimento)	5,28 ± 0,98	[3,01 7,54]
<b>3</b> (Pressão)	-6,75 ± 0,98	[-9,01 -4,48]
<b>Interação de dois fatores</b>		
<b>12</b>	-2,31 ± 0,98	[-4,57 -0,05]
<b>13</b>	2,54 ± 0,98	[0,28 4,80]
<b>23</b>	3,44 ± 0,98	[0,17 5,70]
<b>Interação de três fatores</b>		
<b>123</b>	0,57 ± 0,98	[-1,68 2,84]

Diante dos valores apresentados na Tabela 19, verifica-se que, para um limite de confiança de 95% e dentro da faixa estudada, todas as variáveis e todas as interações de dois fatores são estatisticamente significativas, ou seja, os efeitos existem mesmo, pois nos seus respectivos intervalos de confiança não está compreendido o zero.

O efeito da pressão apresenta-se com valor negativo, indicando que quanto menor a pressão dentro do reator, maior será o rendimento em óleo, esse comportamento também foi observado por Rodriguez, *et al* (2001). Para esse sistema de pirólise, quanto menor a pressão, menor o tempo de residência de cada componente dentro do reator.

Como as demais variáveis apresentam valores positivos de seus efeitos, aumento em seus níveis resulta em aumento no rendimento em óleo. O fato do efeito da variável, taxa de aquecimento, ser positivo, mostra que há uma possível economia de energia, pois quanto mais rápido for o aquecimento da borracha, maior será o rendimento de óleo. A Figura 18 ilustra o efeito de cada variável em função de seus níveis, para a resposta rendimento em óleo.

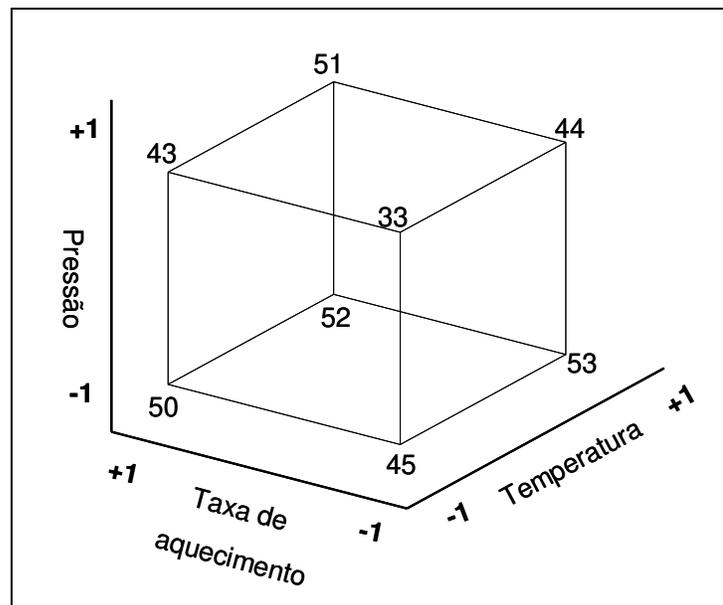


Figura 18: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em óleo do processo de pirólise da borracha de pneu.

Com o diagrama apresentado, fica claro que os maiores rendimentos em óleo são obtidos nos níveis superiores das variáveis: temperatura e taxa de aquecimento. Para a pressão esse comportamento é exceção, pois quanto menor a pressão, maior o rendimento.

A maior variação no rendimento em óleo é observada na aresta da temperatura, o que comprova que a temperatura é a variável com maior efeito dentro do planejamento estudado.

## 2.1. Características do Óleo Produzido

Para se conhecer o comportamento térmico do óleo obtido a partir da borracha de pneu, foram feitas algumas análises térmicas. A Figura 19 e a Figura 20 apresentam as curvas de termogravimetria do óleo obtido a vácuo e em pressão atmosférica, respectivamente. Todas as análises foram feitas com uma taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , pois com taxas de aquecimento inferiores a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  nenhuma mudança no comportamento de perda de massa foi observado e taxas de aquecimento maiores que  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  não permitiram ver alguns picos de perda de massa. Para garantir a integridade o equipamento e da amostra foi utilizada uma vazão de gás inerte de  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (nitrogênio, gás fornecido em cilindros pressurizados, com grau de pureza analítico – Air Liquide).

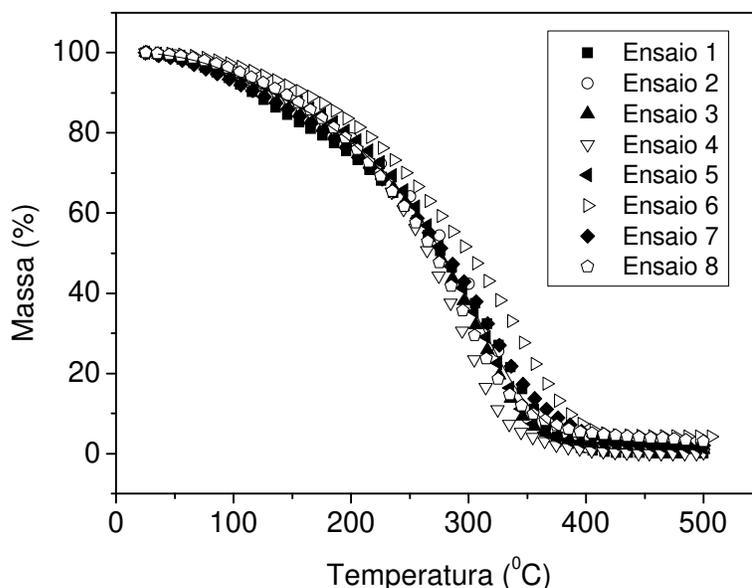


Figura 19: Curva de termogravimetria, para uma taxa de aquecimento  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dos óleos obtidos em pirólise a vácuo.

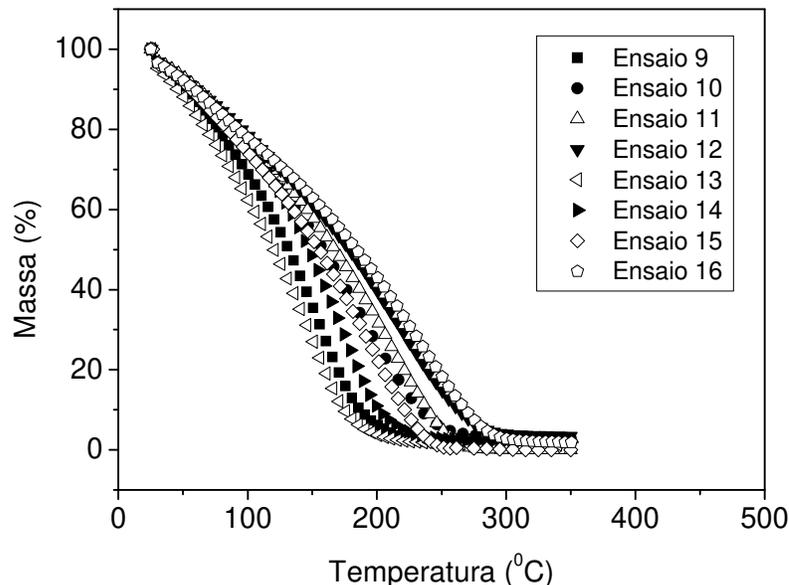


Figura 20: Curva de termogravimetria, para uma taxa de aquecimento  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dos óleos obtidos em pirólise a pressão atmosférica.

Diante das análises térmicas apresentadas, pode-se notar que as massas residuais dos óleos são praticamente nulas, tanto para o óleo obtido a vácuo como para o óleo obtido em pressão atmosférica.

Fazendo uma comparação entre a Figura 19 e a Figura 20, nota-se que as temperaturas finais de decomposição são bem diferentes. Enquanto para o óleo obtido a vácuo essa temperatura fica em torno de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para os óleos obtidos em pressão atmosférica, a temperatura final não passa de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que em algumas amostras esse valor fica abaixo de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa diferença de temperatura pode ser devido a alta volatilidade do óleo obtido a pressão atmosférica, e até mesmo a uma maior presença de compostos menos estáveis. Outra diferença notada entre as duas curvas de termogravimetria é a rápida perda de massa observada logo no início das curvas, o que mais uma vez comprova a alta volatilidade dos óleos obtidos a pressão atmosférica.

Como para as análises realizadas segundo as normas ASTM, conforme descrito na seção materiais e métodos (Tabela 15) foi necessário um grande volume de amostra (1L), os óleos foram misturados de acordo com a pressão empregada na pirólise. A Tabela 20 apresenta os resultados das análises do óleo obtido por pirólise

em pressão atmosférica e a vácuo. A Tabela 21 apresenta a contaminação por metais nos óleos obtidos.

Tabela 20: Resultados das análises ASTM para a mistura dos óleos obtidos a vácuo e a mistura dos óleos obtidos em pressão atmosférica.

<b>Análises</b>	<b>Vácuo</b>	<b>Pressão atmosférica</b>
Poder calorífico inferior (kcal.kg <sup>-1</sup> )	9704	9824
Poder calorífico superior (kcal.kg <sup>-1</sup> )	10214	10306
Água por destilação + sedimentos por extração % (volume)	0,25	2,10
Água % (volume)	0,21	2,10
Sedimentos por extração % (massa)	0,08	0,01
Sedimentos por extração % (volume)	0,04	0,00
Densidade relativa 20/4	0,9718	0,9296
Viscosidade cinemática a 60 °C cSt	20,58	2,902
Viscosidade cinemática a 98,9 °C cSt	7,324	1,610
Resíduo de carbono (método micro) % (massa)	1,9	0,1
Cinzas % (massa)	0,04	0,042
Nitrogênio total % (massa)	0,2	0,2
Hidrogênio total % (massa)	10,08	9,53
Carbono total % (massa)	83,64	74,96
Enxofre total % (massa)	1,40	0,93
Asfaltenos % (massa)	0,7	0,5
Ponto de fulgor (°C)	71,0	25,0
Ponto de fluidez (°C)	< -12	< -12

Tabela 21: Concentração dos metais para a mistura dos óleos obtidos a vácuo e a mistura dos óleos obtidos em pressão atmosférica.

<b>Metais (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vácuo</b>	<b>Pressão Atmosférica</b>
Alumínio	<LD	37,00
Cádmio	0,01	<LD
Chumbo	<LD	<LD
Cromo	<LD	<LD
Ferro	4,15	2,78
Potássio	4,04	2,35
Silício	<LD	<LD
Sódio	<LD	<LD
Titânio	0,16	0,17

LD: Limites de detecção: Al (14,87  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ); Cd (2,21  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ); Pb (24,66  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ); Cr (8,54  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ); Si (237,91  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ); Na (0,97  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ).

Pelos resultados obtidos nota-se que o óleo produzido em pressão atmosférica consiste de um óleo mais leve, menos viscoso, com baixos teores de nitrogênio e enxofre e também baixos teores de cinzas e resíduo de carbono. Esse óleo pode ser considerado tipo A, pois apresenta teor de enxofre menor que 1%. Dentro da classe dos óleos tipo A, esse óleo pode ser considerado óleo tipo 1A, pois suas propriedades estão próximas as das especificadas pela ANP 80/99, de 30/4/1999.

O óleo produzido a vácuo é um óleo mais pesado, mais viscoso, com maior teor de cinzas, resíduo de carbono e enxofre, o que o caracteriza como um óleo tipo 1B, porém com teor de água bem menor (0,21 % em volume) que o estipulado pela ANP 80/99, de 30/4/1999, o que seria uma vantagem, pois quanto maior o teor de água menor a eficiência energética do combustível.

Outra diferença entre os dois óleos é o ponto de fulgor: o óleo obtido a vácuo tem valor de 71 °C e o óleo produzido em pressão atmosférica, apresenta ponto de fulgor de apenas 25 °C, o que dificultaria seu armazenamento e sua utilização como combustível, pois a temperatura ambiente e em contato com o ar já se torna uma mistura inflamável, esse comportamento também foi observado por Roy, Chaala e Darmstadt (1999).

### 3. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Para a produção de carvão ativado (tanto ativação com dióxido de carbono como vapor d'água) foram utilizados 200 g da borracha de pneu *in natura* e alguns parâmetros do processo de ativação física foram investigados, tais como: tipo e fluxo do gás oxidante, tempo e temperatura de ativação e taxa de aquecimento.

#### 3.1. Ativação com CO<sub>2</sub>

Para avaliar as influências das variáveis de processo na produção de carvão ativado a partir da fração sólida da pirólise por ativação física com dióxido de carbono, foi feito um estudo estatístico utilizando um planejamento fatorial completo do tipo 2<sup>4</sup>, com quatro fatores, em dois níveis de variação (-1, +1), com três pontos centrais. Obtendo-se como resposta: o rendimento em carvão ativado e a área superficial específica, calculada pelo modelo BET – N<sub>2</sub> a 77 K. A Tabela 22 apresenta as variáveis estudadas e seus respectivos níveis.

Tabela 22: Variáveis e seus respectivos níveis estudados no planejamento estatístico para ativação com CO<sub>2</sub>.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
(X <sub>1</sub> ) Temperatura [°C]	600	750	900
(X <sub>2</sub> ) Taxa de aquecimento [°C.min <sup>-1</sup> ]	5	12,5	20
(X <sub>3</sub> ) Fluxo de CO <sub>2</sub> [mL.min <sup>-1</sup> ]	80	140	200
(X <sub>4</sub> ) Tempo ativação [min]	30	105	180

Esses níveis foram escolhidos baseando-se nos valores encontrados em literatura. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para minimizar os erros sistemáticos. A

Tabela 23 mostra a matriz do planejamento experimental e os resultados das análises de ASE do carvão ativado obtido e o balanço de massa, para ativação com CO<sub>2</sub>.

Tabela 23: Matriz do planejamento para o processo de ativação física com CO<sub>2</sub> e as respostas rendimento ( $\eta_{ca}$ ) e área superficial específica (ASE).

<b>Ensaio</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>4</sub></b>	<b><math>\eta_{ca}</math> [%]</b>	<b>ASE [m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>]</b>
C1	600	5	80	30	41,7	78
C2	900	5	80	30	41,5	79
C3	600	20	80	30	41,0	82
C4	900	20	80	30	40,0	84
C5	600	5	200	30	41,4	81
C6	900	5	200	30	39,8	90
C7	900	20	200	30	39,8	89
C8	600	20	200	30	36,0	81
C9	600	5	80	180	41,3	81
C10	900	5	80	180	37,8	98
C11	600	20	80	180	40,8	81
C12	900	20	80	180	37,2	117
C13	900	5	200	180	35,1	169
C14	600	5	200	180	41,5	84
C15	900	20	200	180	35,1	154
C16	600	20	200	180	40,1	84
C17	750	12,5	140	105	40,9	82
C18	750	12,5	140	105	40,2	85
C19	750	12,5	140	105	40,5	84

Os valores apresentados na Tabela 23 mostram que o maior valor de área superficial específica (169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) foi obtido nos níveis superiores das variáveis temperatura, fluxo de CO<sub>2</sub> e tempo de ativação. Porém para o maior valor de ASE foi obtido o menor rendimento de carvão ativado (35%), pois quanto maior a temperatura e o tempo de ativação, maior é taxa de reação.

Quando esses resultados de ASE e rendimento são comparados aos da literatura, pode-se notar que foi obtido um carvão ativado com menor ASE porém com maior rendimento, esse comportamento mostra que deve-se fazer uma otimização dos parâmetros estudados. Tabela 24 apresenta o tratamento estatístico para a resposta rendimento.

Tabela 24: Tratamento estatístico para a resposta rendimento do processo de ativação física com CO<sub>2</sub> da fração sólida proveniente da pirólise da borracha de pneu.

		<b>Intervalo de confiança</b>
Média:	39,52 ± 0,08	[39,17 39,87]
<b>Efeitos Principais</b>		
<b>1</b> (Temperatura)	-2,16 ± 0,18	[-2,91 -1,40]
<b>2</b> (Taxa de aquecimento)	-1,23 ± 0,18	[-1,99 0,48]
<b>3</b> (Fluxo de CO <sub>2</sub> )	-1,58 ± 0,18	[-2,34 -0,83]
<b>4</b> (Tempo de ativação)	-1,57 ± 0,18	[-2,32 -0,81]
<b>Interação de dois fatores</b>		
<b>12</b>	0,71 ± 0,18	[-0,05 1,46]
<b>13</b>	-0,07 ± 0,18	[-0,82 -0,69]
<b>14</b>	-2,41 ± 0,18	[-3,16 -1,65]
<b>23</b>	-0,40 ± 0,18	[-1,15 0,36]
<b>24</b>	0,69 ± 0,18	[-0,06 1,45]
<b>34</b>	0,17 ± 0,18	[-0,59 0,92]
<b>Interação de três fatores</b>		
<b>123</b>	0,92 ± 0,18	[0,16 1,67]
<b>124</b>	-0,44 ± 0,18	[-1,20 0,31]
<b>134</b>	-0,94 ± 0,18	[-1,70 -0,19]
<b>234</b>	0,41 ± 0,18	[-0,35 1,16]

Para a resposta rendimento, a Tabela 24 mostra que dentro da faixa estudada as variáveis: temperatura, fluxo de CO<sub>2</sub> e tempo de ativação e as interações: temperatura-fluxo (**13**), temperatura-tempo (**14**), temperatura-taxa de aquecimento-fluxo (**123**), temperatura-fluxo-tempo (**134**) são estatisticamente significativas, para um limite de confiança de 95%. Quando comparada às outras variáveis, a temperatura é a que apresenta o menor valor de todos os efeitos. Quanto ao fato de todos os efeitos se mostrarem negativos, indica que quanto menor os níveis das variáveis estudadas, maior o rendimento em carvão ativado. A Figura 21 evidencia esse fato, pois ilustra o rendimento de carvão ativado em função das variáveis significativas para o planejamento.

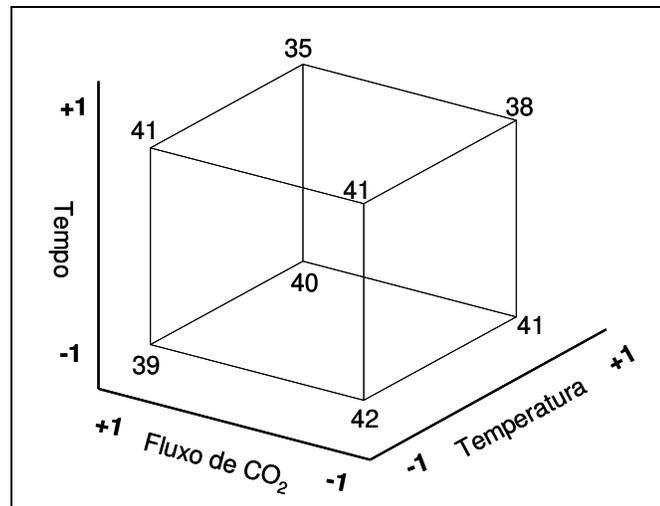


Figura 21: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em função do fluxo de CO<sub>2</sub>, da temperatura e do tempo de ativação.

O diagrama mostra que realmente a variável que mais afeta o rendimento é a temperatura, pois a medida que a temperatura passa o nível inferior (-1) para o nível superior (+1) há uma redução no rendimento obtido. A Tabela 25 apresenta a tabela anova para a resposta rendimento do carvão ativado obtido por ativação física com CO<sub>2</sub>.

Tabela 25: Tabela anova para a resposta rendimento do processo de ativação física com CO<sub>2</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática
Regressão	80,73	14,00	5,77
Resíduos	5,64	4,00	1,41
Falta Ajuste	5,39	2	2,70
Erro Puro	0,25	2	0,12
<b>Total</b>	<b>86,36605</b>	<b>18</b>	
% de variação explicada: 0,935			
% máxima de variação explicável: 0,997			

A Tabela 25, indica que os resultados obtidos não podem ser ajustados a um modelo linear, pois os dados mostram que um teste F para falta de ajuste apresenta valor maior ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}=22,5$ ) que o teste F tabelado ( $F_{2,2}=19$ ).

Esse fato pode ser explicado pelas interações: temperatura-fluxo (**13**) temperatura-tempo (**14**), temperatura-taxa de aquecimento-fluxo (**123**), temperatura-fluxo-tempo (**134**) terem se mostrado significativas para o planejamento estudado.

A média no ponto central é 40,5 e a média nos vértices é 39,3, portanto a diferença entre as médias comprova a existência de uma curvatura na superfície de resposta, e como essa concavidade está voltada para baixo, indica a presença de um ponto de máximo.

A Tabela 26 apresenta o estudo estatístico da resposta ASE dos carvões ativados com CO<sub>2</sub>.

Tabela 26: Tratamento estatístico da resposta ASE do processo de ativação física com CO<sub>2</sub> da fração sólida proveniente da pirólise da borracha de pneu.

		<b>Intervalo de confiança</b>
Média:	93,75 ± 0,40	[92,00 95,45]
Efeitos Principais		
<b>1</b> (Temperatura)	28,45 ± 0,86	[24,73 32,17]
<b>2</b> (Taxa de aquecimento)	1,69 ± 0,86	[-2,03 5,41]
<b>3</b> (Fluxo de CO <sub>2</sub> )	16,40 ± 0,86	[12,68 20,11]
<b>4</b> (Tempo de ativação)	25,37 ± 0,86	[21,65 29,09]
Interação de dois fatores		
<b>12</b>	0,62 ± 0,86	[-3,10 4,34]
<b>13</b>	14,59 ± 0,86	[10,87 18,31]
<b>14</b>	23,48 ± 0,86	[19,76 27,20]
<b>23</b>	-5,57 ± 0,86	[-9,29 -1,86]
<b>24</b>	-0,59 ± 0,86	[-4,31 3,12]
<b>34</b>	12,17 ± 0,86	[8,46 15,89]
Interação de três fatores		
<b>123</b>	-4,36 ± 0,86	[-8,08 -0,64]
<b>124</b>	0,50 ± 0,86	[-3,21 4,22]
<b>134</b>	10,97 ± 0,86	[7,25 14,69]
<b>234</b>	-3,11 ± 0,86	[-6,83 0,61]

O tratamento estatístico da resposta área superficial específica, mostrado na Tabela 26, permite concluir que dentro da faixa estudada, somente a taxa de aquecimento e as interações temperatura-taxa de aquecimento (**12**), taxa de aquecimento-tempo (**24**), temperatura-taxa de aquecimento-tempo (**124**) e a taxa de aquecimento-fluxo-tempo (**234**) não são estatisticamente significativas, para um limite de 95% de confiança.

Mais uma vez, a variável que apresenta maior efeito é a temperatura, agora, porém com valor positivo, mostrando que dentro da faixa estudada um aumento em seu nível proporciona um aumento de 14% no valor da área superficial específica. A Figura 22 mostra a variação da resposta ASE em função das variáveis significativas para o processo de ativação com CO<sub>2</sub>.

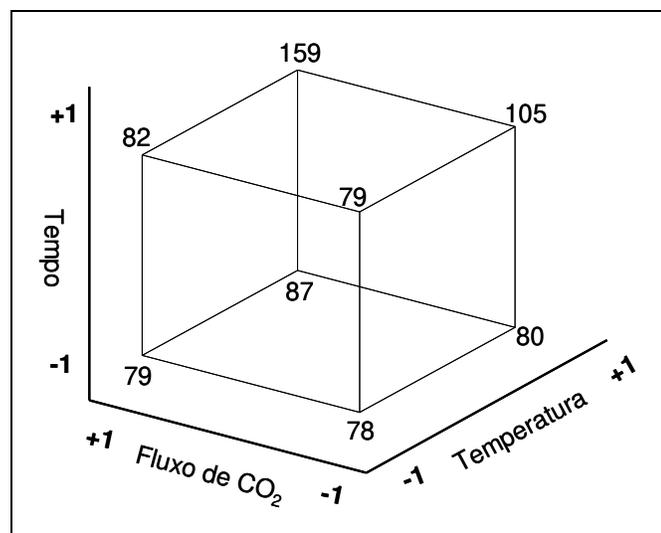


Figura 22: Diagrama de Cubo para a resposta ASE em função do fluxo de CO<sub>2</sub> da temperatura e do tempo de ativação.

Por meio da Figura 22 nota-se que o nível da temperatura passa de inferior para há uma aumento nos valores de área superficial específica. Pode-se observar que os maiores valores de área superficial é obtido quando é utilizado o fluxo de CO<sub>2</sub>, o tempo e a temperatura de ativação em níveis superiores. Devido a este tipo de comportamento deve-se levar sempre em conta estas três variáveis para poder maximizar a área superficial específica.

A Tabela 27 mostra a tabela anova para a resposta área superficial do planejamento estatístico.

Tabela 27: Tabela anova para a resposta ASE, da ativação com CO<sub>2</sub>.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Nº de grau de liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>
Regressão	11273,20	14,00	805,23
Resíduos	412,81	4,00	103,20
Falta Ajuste	406,84	2	203,42
Erro Puro	5,97	2	2,99
<b>Total</b>	<b>11686,01</b>	<b>18</b>	
% de variação explicada: 0,965			
% máxima de variação explicável: 0,999			

Com os valores da Tabela 27 pode-se notar que os valores de área superficial obtidos não se ajustam em um modelo linear, pois os dados mostram que um teste F para falta de ajuste ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}=68,11$ ) é maior que o teste F tabelado ( $F_{2,2}=19$ ).

Esse fato é explicado uma vez que várias interações, tanto de dois como de três fatores se mostraram estatisticamente significativas para o planejamento estudado.

Calculando a média no ponto central, o valor obtido foi de 84, enquanto a média nos vértices foi de 96. Como a média no centro foi menor que a média dos vértices, pode-se concluir que a concavidade está voltada para cima e conseqüentemente há um ponto de mínimo.

### 3.2. Ativação com Vapor d'água

Para avaliar as influências das variáveis de processo na ativação física com vapor d'água do carvão produzido a partir da borracha de pneu, foi feito um planejamento estatístico fatorial completo do tipo 2<sup>3</sup>, com três fatores, em dois níveis de intensidade (-1, +1), obtendo como resposta do planejamento o rendimento em CA e a área superficial específica (ASE), pelo modelo BET.

A Tabela 28 apresenta os fatores estudados com os níveis escolhidos para a

realização dos ensaios de ativação física com vapor d'água.

Tabela 28: Níveis e variáveis estudadas para ativação física com vapor d'água.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
(X <sub>1</sub> ) Temperatura [°C]	700	800	900
(X <sub>2</sub> ) Tempo de Ativação [min]	60	120	180
(X <sub>3</sub> ) Fluxo de Vapor d'água [mL.min <sup>-1</sup> ]	500	750	1000

Estes níveis foram escolhidos tendo-se como referência valores encontrados em literatura, e também nas limitações dos equipamentos de controle. Como para o processo de ativação com CO<sub>2</sub> a taxa de aquecimento não se mostrou significativa, optou-se por não utilizá-la nesse planejamento.

A Tabela 29 mostra os ensaios realizados para ativação física com vapor d'água dos carvões resultantes da pirólise da borracha de pneu e suas respostas: rendimento e área superficial específica modelo BET.

Tabela 29: Matriz do planejamento para ativação com vapor d'água e as respostas: rendimento de carvão ativado ( $\eta_{ca}$ ) e (ASE).

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\eta_{ca}$ [%]	ASE [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
V1	700	60	500	40,7	80
V2	900	60	500	38,5	98
V3	700	180	500	40,4	81
V4	900	180	500	35,8	195
V5	700	60	1000	40,4	84
V6	900	60	1000	37,7	126
V7	700	180	1000	39,8	87
V8	900	180	1000	34,8	212
V9	800	120	750	39,0	94
V10	800	120	750	39,1	96
V11	800	120	750	39,0	97

Os valores da Tabela 29: Matriz do planejamento para ativação com vapor

d'água e as respostas: rendimento de carvão ativado ( $\eta_{ca}$ ) e (ASE). indicam que o rendimento médio de carvão ativado é 40%. O maior valor de área superficial específica ( $212 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) foi obtido nos níveis superiores das variáveis estudadas. Quando comparado com os valores de ASE encontrados na literatura, o valor obtido é inferior, esse fato pode ser explicado pelo menor tempo de ativação empregado no processo. Quando esses resultados são comparados aos da ativação com dióxido de carbono, pode-se notar que ambos apresentam o mesmo comportamento e praticamente os mesmos valores.

A Tabela 30 e a Tabela 31 apresentam os resultados dos efeitos e suas interações, bem como seus limites de confiança para uma probabilidade de 95%, para as respostas rendimento em carvão ativado e ASE, respectivamente.

Tabela 30: Efeitos e intervalo de confiança para a resposta rendimento em carvão ativado obtido por ativação com vapor d'água da fração sólida da pirólise.

	<b>Intervalo de confiança</b>	
<b>Média:</b>	<b>38,62 ± 0,02</b>	<b>[38,56 38,69]</b>
<b>Efeitos Principais</b>		
<b>1</b> (Temperatura)	-3,64 ± 0,04	[-3,79 -3,49]
<b>2</b> (Tempo)	-1,64 ± 0,04	[-1,79 -1,49]
<b>3</b> (Fluxo)	-0,66 ± 0,04	[-0,81 -0,51]
<b>Interação de dois fatores</b>		
<b>12</b>	-1,19 ± 0,04	[-1,33 -1,04]
<b>13</b>	-0,26 ± 0,04	[-0,41 -0,11]
<b>23</b>	-0,11 ± 0,04	[-0,26 0,04]
<b>Interação de três fatores</b>		
<b>123</b>	-0,04 ± 0,04	[-0,11 0,18]

A Tabela 30 mostra que dentro do intervalo estudado todas as variáveis são estatisticamente significantes para um intervalo de confiança de 95%, pois o zero não está compreendido em seus intervalos de confiança. Quanto ao efeito negativo, indica que se aumentarmos os níveis das variáveis estudadas o rendimento de carvão irá a diminuir. Novamente a variável que mais influencia no rendimento do carvão ativado é a

temperatura. As únicas interações estatisticamente não significativas foram as interações: tempo de ativação-fluxo (**23**) e temperatura-tempo de ativação-fluxo (**123**).

Tabela 31: Efeitos e intervalo de confiança para a resposta ASE obtida por ativação com vapor d'água da fração sólida da pirólise.

	<b>Efeito e erro padrão</b>	<b>Intervalo de Confiança</b>
Média:	113,14 ± 0,74	[109,98 116,31]
Efeitos Principais		
<b>1</b> (Temperatura)	74,77 ± 1,72	[67,35 82,19]
<b>2</b> (Tempo)	46,79 ± 1,72	[39,37 54,21]
<b>3</b> (Fluxo)	13,98 ± 1,72	[6,56 21,40]
Interação de dois fatores		
<b>12</b>	44,59 ± 1,72	[37,18 52,00]
<b>13</b>	8,82 ± 1,72	[1,40 16,24]
<b>23</b>	-2,27 ± 1,72	[-9,69 5,146]
Interação de três fatores		
<b>123</b>	-3,22 ± 1,72	[-10,64 4,20]

A Tabela 31 mostra que para o nível de 95% de confiança e dentro da faixa investigada todos os efeitos principais e as interações temperatura-tempo de ativação (**12**) e temperatura-fluxo (**13**) são estatisticamente significativos. Para a resposta área superficial específica, ao contrário da resposta rendimento, todos os efeitos são positivos, indicando que um aumento no nível das variáveis temperatura, tempo de ativação e fluxo de vapor d'água, tende a ocorrer um aumento na área superficial do carvão ativado produzido.

Para prever se os dados obtidos se ajustam a um modelo estatístico foi feito a Análise de Variância – Anova, para as duas respostas. A Tabela 32 mostra a análise de variância para a resposta rendimento.

Tabela 32: Análise de variância da resposta rendimento em carvão ativado obtido por ativação com vapor d'água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática
Regressão	35,69	7	5,10
Resíduos	0,59	3	0,20
Falta Ajuste	0,59	1	0,59
Erro Puro	0,01	2	0,002
Total	36,28	10	
% de variação explicada: 0,984			
% máxima de variação explicável: 0,999			

Os valores da Tabela 32 indicam que há evidência de falta de ajuste para um modelo linear, pois os dados mostram que o teste F para falta de ajuste ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}=234,85$ ) apresenta valor maior que o teste F tabelado ( $F_{1,2}=18,51$ ).

Esse fato pode ser explicado pelas interações: temperatura-tempo (**12**) e temperatura-fluxo (**13**) terem se mostrado significativas para o planejamento estudado. Como a falta de ajuste e as interações de dois fatores se mostraram significativas que há evidência de uma curvatura significativa para a resposta rendimento.

Calculando a média no ponto central, o valor obtido foi 39,0, enquanto a média nos vértices foi 38,5. Pela diferença entre a media do vértice e do ponto central ter sido relativamente pequena, fez-se a estimativa de seu erro:

$$V(\bar{y}_v) = V(\bar{y}_c) = \frac{s^2}{3} = \frac{0,0025}{3} = 0,000833$$

$$ErroPadrão = \sqrt{0,000833} = 0,02887$$

Multiplicando 0,02887 por  $t_2=4,303$  (2 graus de liberdade e 95% de confiança), pode-se concluir que o valor limite para a significância da diferença é de 0,1242, o que comprova a existência de uma concavidade voltada para baixo, portando há ponto de máximo na superfície de resposta. A Figura 23 ilustra o diagrama de cubo para a resposta rendimento em função do fluxo de vapor d'água, do tempo e da temperatura de ativação.

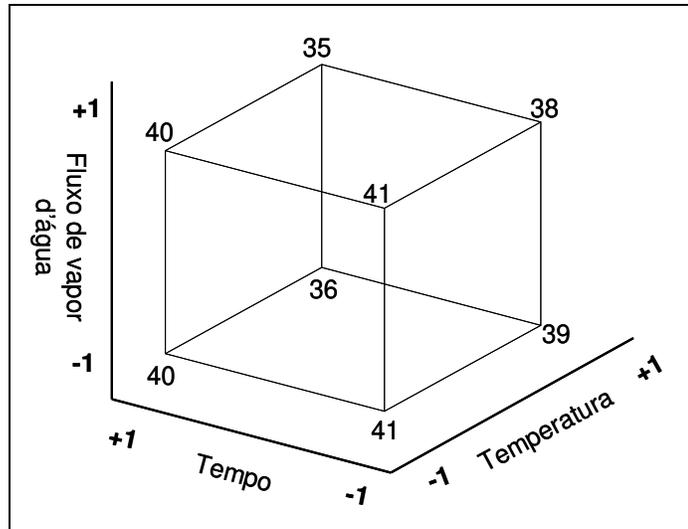


Figura 23: Diagrama de cubo para a resposta rendimento em função do fluxo de vapor d'água, do tempo e da temperatura de ativação.

O diagrama deixa claro que realmente as diferenças entre as médias do centro e dos vértices são pequenas, uma vez que houve uma pequena variação nos valores de rendimento.

A Tabela 33 mostra a análise de variância para a resposta ASE do carvão ativado.

Tabela 33: Análise de variância da resposta área superficial específica para ativação com vapor d'água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade	Média Quadrática
Regressão	20112,40	7	2873,20
Resíduos	1590,84	3	530,28
Falta Ajuste	1578,94	1	1578,94
Erro Puro	11,89	2	5,95
Total	21703,24	10	
% de variação explicada: 0,927			
% máxima de variação explicável: 0,999			

Os valores apresentado na Tabela 33 indicam que para a resposta ASE os valores obtidos não se ajustam a um modelo linear, pois os dados mostram que o teste

F para falta de ajuste ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}=265,5$ ) tem valor maior que o teste F tabelado ( $F_{1,2}=18,51$ ).

Esse fato também pode ser explicado, pelo mesmo motivo: as interações: temperatura-tempo (**12**) e temperatura-fluxo (**13**) terem se mostrado significativas para o planejamento estudado.

$$\text{Pontocentral : } \bar{y}_c = \frac{94 + 96 + 91}{3} = 94$$

$$\text{Vértices : } \bar{y}_v = \frac{80 + 98 + 81 + 195 + 84 + 126 + 87 + 212}{8} = 120$$

$$\bar{y}_v - \bar{y}_c = 27$$

Como a resposta média no centro é inferior a resposta média nos vértices, a superfície deve ser ligeiramente côncava, ou seja, há uma concavidade voltada para cima, e portanto há um ponto de mínimo na superfície de resposta. A Figura 24 ilustra o caminho a ser seguido para uma maximização da área superficial.

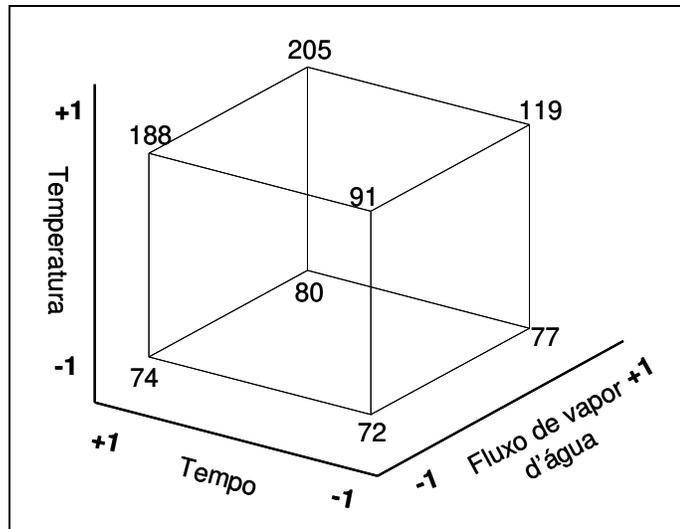


Figura 24: Diagrama de cubo para a resposta ASE em função do fluxo de vapor d'água, da temperatura e do tempo de ativação.

Observa-se que não há um comportamento único ao se realizar a mudança de uma ou mais variáveis de um nível inferior para um nível superior. Obtém-se a maior variação quando a alteração ocorre na mudança da temperatura de ativação do nível

inferior para o nível superior.

### 3.3. Adsorção de N<sub>2</sub> e Azul de Metileno

Para a caracterização da porosidade do carvão ativado produzido a partir da borracha de pneu usado, em escala de bancada, com diferentes gases ativantes (CO<sub>2</sub> e vapor d'água), foram feitos alguns ensaios de adsorção em fase gasosa (N<sub>2</sub>) e em fase líquida (azul de metileno).

Para obtenção da isoterma de adsorção em fase gasosa (N<sub>2</sub> a 77K) foi utilizado o equipamento NOVA 1200 - Gas Sorption Analyser da Quantachrome®. A Figura 25 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de 4 amostras de carvões ativados produzidos a partir da borracha de pneu usado, ativadas com diferentes agentes ativantes, tais como: vapor d'água (V1: 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e V8: 212 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (C13: 169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e C1: 78 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>); estas amostras foram as de maior e menor valores de área superficial de cada planejamento.

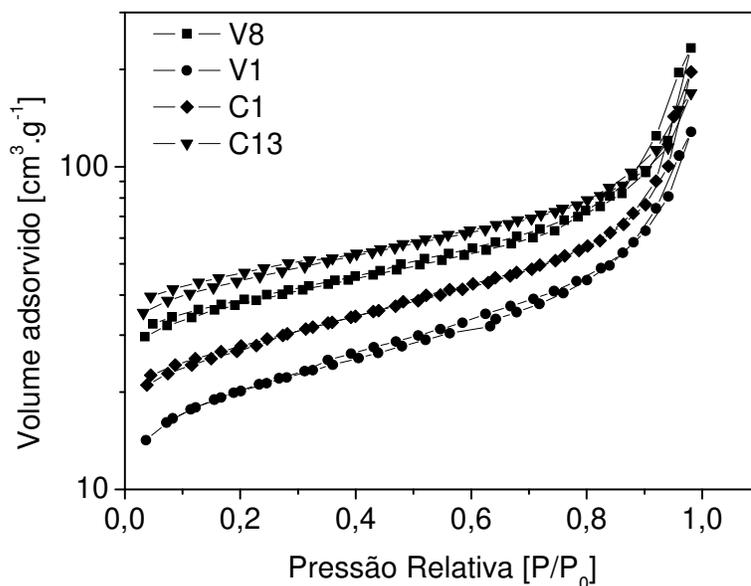


Figura 25: Isoterma de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

Pode-se observar pela Figura 25 que todas as isotermas são do tipo IV,

segundo a classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller – BDDT (Gregg e Sing, 1982) as quais apresentam uma região linear acima de pressão relativa em torno de 0,3, correspondente ao final da adsorção em múltiplas camadas e início da condensação capilar, até pressão relativa em torno de 0,7, onde se dá início o preenchimento dos poros. Isothermas do tipo IV indicam que os poros presentes no carvão ativado permitem o fenômeno de condensação capilar em pressões relativas menores que 0,998, característico de mesoporos.

Observa-se também que as isothermas apresentam histerese do tipo 1, caracterizada por dois ramos quase paralelos, que está normalmente associada a materiais porosos que possuem seus poros constituídos como se fossem aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ordenadas regularmente. Com isto o modelo de poros mais adequado para representar estes carvões ativados é o modelo de poros cilíndricos abertos nas duas extremidades.

Ensaio de cinética de adsorção de azul de metileno foram realizados com o objetivo de avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. A Figura 26 apresenta a cinética de adsorção das 4 amostras dos carvões ativados (C13, C1, V1 e V8).

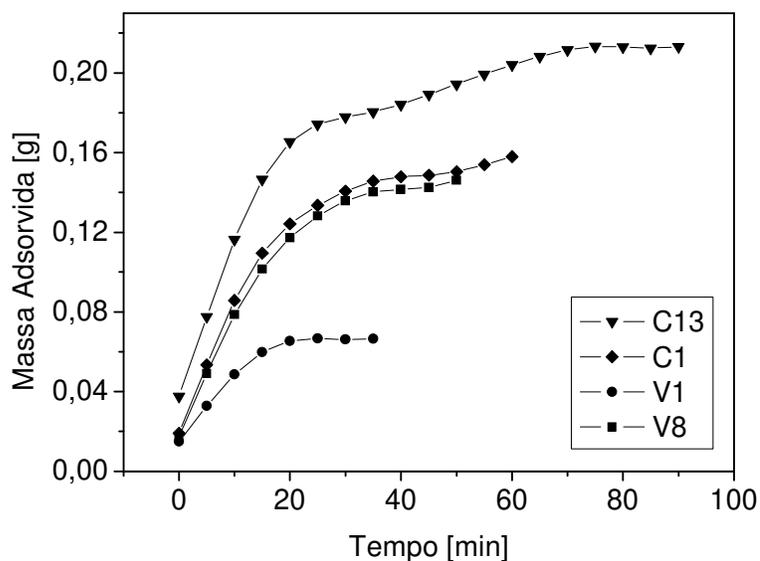


Figura 26: Massa de Azul de Metileno adsorvida nas amostras de carvões ativados.

Por meio da Figura 26 pode-se observar que as amostras ativadas com  $\text{CO}_2$  possuem tempos de equilíbrios superiores quando comparadas com as amostras ativadas com vapor d'água. Esta diferença é decorrente do processo de ativação utilizado. A Figura 27, Figura 28 e a Figura 29 ilustram melhor esse comportamento.

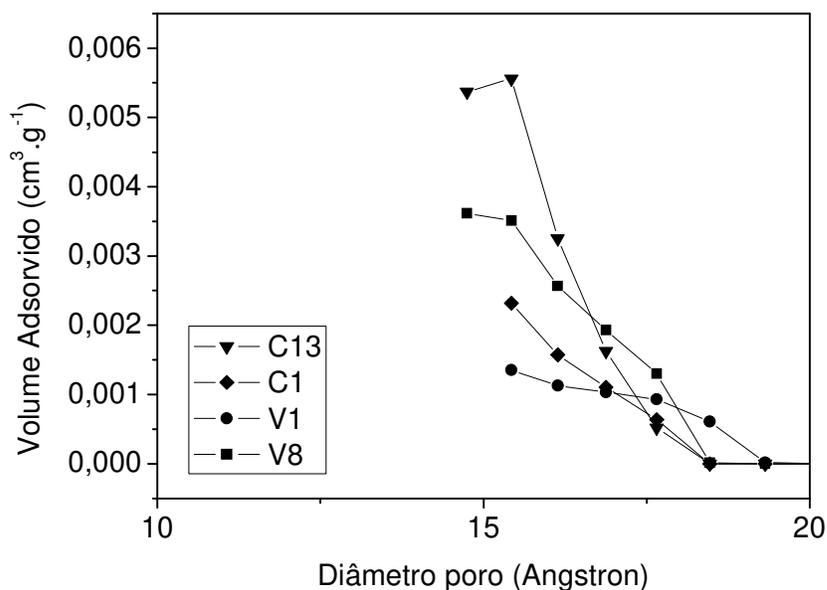


Figura 27: Distribuição dos microporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água (V1:  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e V8:  $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $\text{CO}_2$  (C13:  $169 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e C1:  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

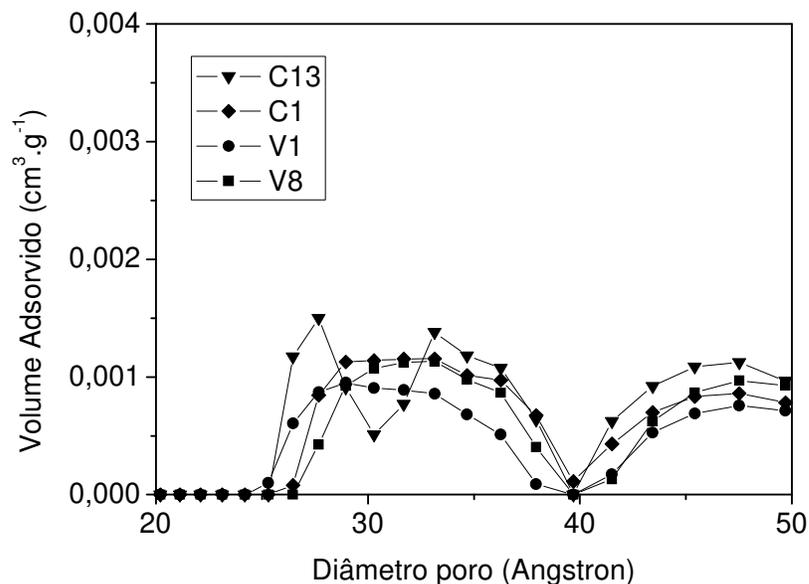


Figura 28: Distribuição dos mesoporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água (V1: 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e V8: 212 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (C13: 169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e C1: 78 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

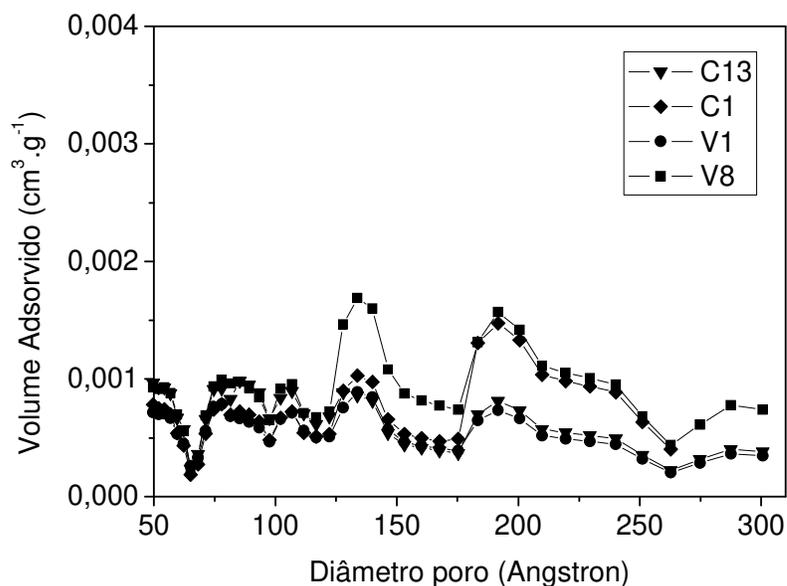


Figura 29: Distribuição dos macroporos das amostras de carvões ativadas com diferentes agentes ativantes: vapor d'água (V1: 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e V8: 212 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (C13: 169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e C1: 78 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Observando a Figura 27, a Figura 28 e a Figura 29 pode-se notar que as amostras ativadas com  $\text{CO}_2$  apresentam características mais mesoporosa (poros com dimensões entre 2 nm e 50 nm) devido ao elevado poder de oxidação deste gás. Desta forma, estes carvões apresentam uma maior área disponível para o fenômeno de adsorção de azul de metileno.

Confrontando os resultados das isotermas de nitrogênio a 77 K e os tempos de equilíbrio de adsorção de azul de metileno pode-se observar que embora a amostra C8 apresente maior capacidade de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K que a amostra V1, para a adsorção de azul de metileno ambas apresentaram níveis semelhantes. Isto ocorre devido ao fato de que a molécula de nitrogênio possui dimensões da mesma ordem de grandeza dos microporos, portanto praticamente toda a área existente no carvão se apresenta disponível para o fenômeno de adsorção. Já para a adsorção de azul de metileno, somente a área superficial relativa aos mesoporos encontram-se disponíveis. Com isto estas duas amostras, que para adsorção de nitrogênio apresentam valores distintos, apresentam valores semelhantes para a adsorção de azul de metileno.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Os ensaios realizados demonstram que é possível produzir óleo combustível e carvão ativado a partir da borracha de pneu usado, contribuindo para a minimização dos problemas ambientais e econômicos enfrentados pela sociedade e pela ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos). A aplicação em larga escala contribui para a diminuição do volume de pneus usados descartados no meio ambiente, e proporcionaria um valor agregado ao pneu usado.

Com base nos dados de bibliografia e disponibilidade dos equipamentos foi feito um planejamento experimental para a ativação com vapor d'água e dióxido de carbono do resíduo sólido da pirólise, em que os resultados mostraram que a variável mais significativa do processo de obtenção de carvão ativado é a temperatura. Para a resposta rendimento, a temperatura apresentou efeito negativo, indicando que um aumento em seu nível leva a uma diminuição do rendimento de carvão ativado. Já para a resposta área superficial, para maximizar seus valores, deve-se trabalhar com temperaturas mais altas.

O carvão ativado com vapor d'água apresentou um rendimento médio em massa de 39% em relação à massa inicial, e área superficial específica média de  $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto que o carvão ativado obtido por oxidação com o dióxido de carbono apresentou área superficial de  $93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para a mesma média de rendimento.

Comparando as características porosas dos carvões ativados obtidos por diferentes gases ativantes, dióxido de carbono e vapor d'água, o CO<sub>2</sub> favoreceu a formação de micro e mesoporos, já o vapor d'água acabou gerando um carvão predominantemente macroporoso. Portanto conclui-se que, o CO<sub>2</sub> é mais agressivo que o vapor d'água. Além disso, os resultados apresentados mostram um comportamento similar aos da bibliografia, porém com valores inferiores, uma vez que se utilizou um sistema experimental e uma janela de operação diferente os relatados na literatura.

Para a produção de óleo combustível as variáveis mais significativas foram a temperatura e a pressão. A temperatura com efeito positivo e a pressão com efeito negativo, pois para o sistema estudado, quanto menor a pressão, menor o tempo de residência dos voláteis dentro do reator, o que impede a formação de reações secundárias.

Os óleos obtidos a vácuo e em pressão atmosférica apresentaram praticamente o mesmo poder calorífico, em torno de 9800 kcal.kg<sup>-1</sup>, o que os caracterizam como uma boa fonte de energia. As diferenças mais pronunciadas entre esses dois óleos foi o teor de água, o teor de enxofre, o ponto de fulgor e a viscosidade. O processo a vácuo favorece a obtenção de um óleo com menor teor de água e um ponto de fulgor mais alto; já o processo em pressões atmosféricas favorece a produção de um óleo menos viscoso e com um teor de enxofre menor.

O processo para obtenção de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado pode ser considerado um processo de desenvolvimento sustentável, uma vez que todos os produtos da pirólise podem ser diretamente utilizados, pois têm como produto o óleo que pode ser usado diretamente como combustível, bem como em diversos processos na indústria petroquímica. Os gases podem ser usados diretamente como fonte de energia no próprio processo. O carvão ativado pode ser empregado em processos de adsorção tanto em fase líquida quanto na fase gasosa, podendo inclusive ser utilizado em processos de adsorção para tratamento de água e esgoto.

## **CAPÍTULO VI**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como trabalhos futuros, sugeridos pela execução deste trabalho, pode-se citar:

- Investigar outras janelas de operação e a influência do diâmetro da partícula de borracha para a obtenção de óleo combustível e carvão ativado;
- Otimizar os rendimentos das frações da pirólise; e os parâmetros da pirólise da borracha de pneu e da ativação física da fração sólida da pirólise;
- Testar ativação química para o resíduo sólido da pirólise;
- Efetuar balanço de energia, para se ter o conhecimento da viabilidade econômica do processo;
- Análise de ciclo de vida e EVTESA;
- Caracterização da fração gasosa;
- Investigar uma possível aplicação para o gás gerado;
- Caracterizar/investigar a aplicação do carvão ativado e do óleo combustível a partir da borracha de pneu usado;

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiquim (2007) **Associação Brasileira da Indústria Química** Disponível na internet via:

WWW. URL: [http://www.abiquim.org.br/deondevemaquimica/dovq\\_vc.asp](http://www.abiquim.org.br/deondevemaquimica/dovq_vc.asp).

Allen, J.L.; Gatz, J.L.; Eklund, P.C. (1999) **Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity**. In: *Carbon*, Vol.37, pp.1485-1489.

ANIP (2005) **Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos** Disponível na internet via: WWW. URL: <http://www.anip.com.br>

Ariyadejwanich, P.; Tanthapanichakoon, W.; Nakagawa, K.; Mukai, S.R.; Tamon, H. (2003) **Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires**. In: *Carbon*; Vol.41, pp.157-64.

Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, F. (1988) **Active Carbon**. New York: Marcel Dekker Inc.

Barros Neto, B.; Scarminio, J.B.; Bruns, R.E. (2003) **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2<sup>a</sup> Ed., Campinas: Editora Unicamp.

Brady, T.A.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M.J. (1996) **Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control**. In: *Gas Sep Purif*, Vol.10, pp.:97-102.

Campos, A.C.; Leontsinis (1989) **Petróleo & Derivados**. Rio de Janeiro: JR Ed. Técnica Ltda., pp.181-202.

Chang, Y.M. (1996) **On pyrolysis of waste tire: Degradation rate and product yields**. *In: Resources, Conservation and Recycling*, Vol.17, N<sup>o</sup>2, pp.125-139.

Cunliffe, A.M.; Williams, P.T. (1998) **Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres**. *In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.44, N<sup>o</sup>2, pp.131-152.

Cunliffe A.M.; Williams, P.T. (1999) **Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tyres**. *In: Energy Fuels*, Vol.13, pp.166-175.

Díez, C.; Martínez, O.; Calvo, L.F.; Cara, J.; Morán, A. (2004) **Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered**. *In: Waste Management*, Vol.24, N<sup>o</sup>5, pp.463-469.

Dubin M.M. (1965) **Porous Structure and Adsorption Properties of Activated Carbons**. *In: Chemistry and Physics of Carbon/A Series of Advances*. New York: Marcel Dekker, pp.51-120.

Edward, L.K.M.; Danny C.K.K.; Gordon M. (2004) **Production of active carbons from waste tyres – a review**. *In: Carbon*, Vol.42, N<sup>o</sup>14, pp.2789-2805.

Everett, D.H. (1972) **Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Science – Part I**. *In: Pure Appl. Chem.*, N<sup>o</sup>31, pp.577-638.

Fukumori, K.; Matsushita, M.; Okamoto, H.; Sato, N.; Suzuki, Y.; Takeuchi, K. (2002) **Recycling technology of tire rubber**. *In: Elsevier*, Vol.23, N<sup>o</sup>2, pp.259-264.

Gazeta Mercantil (2003) **Brasil é o segundo do mundo em reforma**. São Paulo, 17 de dezembro de 2003, pp. 13.

Garcia, R. (2002) **Combustíveis e Combustão Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência., pp.29-60.

González, J.C.; González, M.T.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Sepulveda-Escribano, A. (1995) **Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials**. *In: Carbon*, Vol.33, N<sup>o</sup>8, pp.1175-1177.

González, J.F.; Encinar, J.M., Canito, J.L.; Rodríguez, J.J. (2001) **Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study**. *In:*

*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.58-59, pp.667-683.

Gregg, D.J.; Sing, K.S.W. (1982) **Adsorption, Surface Area and Porosity** 2<sup>a</sup> Ed., Londres: Academic Press.

Hamadi, N. K.; Chen, X.D.; Farid, M.M.; Lu, M.G.Q. (2001) **Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust.** *In: Chem Eng*, Vol.84, pp.95-105.

Helleur, R.; Popovic, N.; Ikura, M.; Stanciulescu, M.; Liu D. (2001) **Characterisation and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires.** *In: J Anal Appl Pyrol*, Vol.58, pp.813-824.

IUPAC (1985) **Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984).** *In: Pure and Appl. Chem.*, Vol. 57, N<sup>o</sup>4, pp.603-619.

Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Chomma, J. (1991) **Active Carbon** New York: Ellis Horwood Limited.

Laresgoiti, M.F.; Caballero, B.M.; Marco I.; Torres, A.; Cabrero, M.A.; Chomón, M.J. (2001) **Characterization of the Liquid Products Obtained on Tyre Pyrolysis.** *In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.71, N<sup>o</sup>2, pp.917-934.

Lehmann, C.M.B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M.J.; Sun, J. (1998) **Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems.** *In: Energy Fuels*, Vol.13, pp.1095-1099.

Mackenzie, R.C. (1969) **Nomenclature in Thermal Analysis** *In: Talanta*, Vol.16, pp. 1227-1230.

Merchant, A.A.; Petrich, M.A. (1992) **Preparation and characterization of activated carbons from scrap tires, Almond shells and Illinois coal.** *In: Chem Eng Commun*, Vol.118, pp.251-263.

Merchant, A.A.; Petrich, M.A. (1993) **Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon.** *In: AIChE*, Vol.39, pp.1370-1376.

Miguel, G.S.; Fowler, G.D.; Sollars, C.J. (2003) **A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber.** *In: Carbon*, Vol.41, N<sup>o</sup>5, pp1009-1016.

Ministério do Meio Ambiente (2000) **Resoluções do Conama** (on line) Disponível na

internet via:

WWW. URL: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25899.html>

Napoli, A; Soudais, Y.; Lecomte, D.; Castillo, S. (1997) **Scrap tyre pyrolysis: Are the effluents valuable products?** *In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.40-41, pp.373-382.

Neiva, J. (1993) **Conheça o Petróleo**. 6ª Ed., Rio de Janeiro: Expressão e Cultura., pp.101-118.

Ogasawara, S.; Mikiya, K.; Wakao, N. (1987) **Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires**. *In: Ind Eng Chem Res*, Vol.26, pp.2552-2556.

Rodriguez, I.M.; Laresgoiti, M.F.; Cabrero, M.A.; Torres A.; Chomón M.J.; Caballero B. (2001) **Pyrolysis of scrap tyres**. *In: Fuel Processing Technology*, Vol.72, Nº1, pp.9-22.

Rouquerol, J. (1994) **Recommendations for the Characterization of porous Solids**. *In: Pure and Appl. Chem.*, Vol.66, Nº8, pp.1739-1758.

Roy, C.; Chaala, A.; Darmstadt, H. (1999) **The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products**. *In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.51, Nº 1-2, pp.201-221.

Sainz-Diaz C.I.; Griffiths A.J.; (2000) **Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser**. *In: Fuel*, Vol.79, pp. 1863-1871.

San Miguel, G.; Fowler, G.D.; Dall\_Orso, M.; Sollars, C.J. (2001) **Porosity and surface characteristic of activated carbons produced from waste tyre rubber**. *In: Chem Technol Biotechnol*, Vol.77, pp.1-8.

Sun, J.; Brady, T.A.; Rood, M.J.; Lehmann, C.M.; Rostam-Abadi, M.; Lizzio, A.A. (1997) **Adsorbed natural gas storage with activated carbons made from Illinois coals and scrap tires**. *In: Energy Fuels*, Vol.11, pp.316-322.

Streat, M.; Patrick, J.W.; Camporro Perez, M.J. (1995) **Sorption of phenol and parachlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. Water**. *In: Res*, Vol.29, pp.467-472.

Sybil, S.P (Ed.) **McGraw-Hill dictionary of chemistry** New York : McGraw-Hill, 1997, 454p.

Teng, H.; Serio, M.A.; Wojtowicz, M.A.; Bassilakis, R.; Solomon, P.R. (1995) **Reprocessing of used tires into activated carbon and other products.** *In: Ind Eng Chem Res*, Vol.34, pp.3102-3111.

Zabaniotou, A.A.; Stavropoulos, G. (2003) **Pyrolysis of Used Tires and Residual Char Utilization.** *In: Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.70, N<sup>o</sup> 2, pp.711-722.