

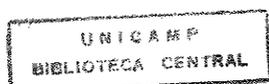
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**RECICLAGEM ENERGÉTICA DE PNEUS
AUTOMOTIVOS ATRAVÉS DE REATOR DE LEITO
FLUIDIZADO: UMA PROPOSTA PARA A QUESTÃO
AMBIENTAL**

Autor: EDUARDO ANTONIO GOULART

Orientador: PROF. DR. CARLOS ALBERTO MARIOTONI

Co-Orientador: PROF. DR. CAIO GLAUCO SÀNCHEZ



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

RECICLAGEM ENERGÉTICA DE PNEUS AUTOMOTIVOS
ATRAVÉS DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO: UMA
PROPOSTA PARA A QUESTÃO AMBIENTAL

Autor: EDUARDO ANTONIO GOULART

Orientador: PROF. DR. CARLOS ALBERTO MARIOTONI

Co-Orientador: PROF. DR. CAIO GLAUCO SÀNCHEZ

Curso: Engenharia Civil

Área de Concentração: Saneamento

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil

Campinas, 1999

S.P. - Brasil

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação.

Prof. Dr. <u>CSM Mariotoni</u>
Matrícula: _____

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	5.086
V. Ex.	
TOMBO BC/	39171
PROC.	229159
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/10/99
N.º CPD	

CM-00136456-1

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

G729r

Goulart, Eduardo Antonio

Reciclagem energética de pneus automotivos através de reator de leito fluidizado: uma proposta para a questão ambiental. / Eduardo Antonio Goulart.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Carlos Alberto Mariotoni, Caio Glauco Sánchez.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Resíduos como combustível. 2. Borracha. 3. Gaseificadores. 4. Reatores fluidizados. 5. Energia - Fontes alternativas. 6. Elastômeros. I. Mariotoni, Carlos Alberto. II. Sánchez, Caio Glauco. III. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

Dissertação de Mestrado

RECICLAGEM ENERGÉTICA DE PNEUS AUTOMOTIVOS
ATRAVÉS DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO: UMA PROPOSTA
PARA A QUESTÃO AMBIENTAL

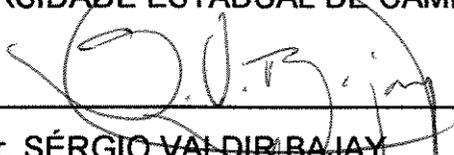
Autor: EDUARDO ANTONIO GOULART

Orientador: PROF. DR. CARLOS ALBERTO MARIOTONI

Co-Orientador: PROF. DR. CAIO GLAUCO SÀNCHEZ



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO MARIOTONI, Presidente
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)



Prof. Dr. SÉRGIO VALDIR BAJAY
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)



Prof. Dr. CARLOS GOMES DA NAVE MENDES
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

Campinas, 26 de Fevereiro de 1999.

À minha esposa,
Rosivânia

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mariotoni, não apenas pela orientação mas principalmente pelo apoio dispensado;
- Ao Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez pela orientação e experiência que permitiram a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo pelo auxílio e interesse dispensados;
- Ao Prof. Sérgio Braga pela colaboração na concepção deste trabalho;
- Ao Sr. Antonio Mendes pela atenção e pelas informações prestadas;
- A John Jairo Ramirez Behaine pelo grande auxílio na montagem e execução dos experimentos e principalmente pela amizade;
- A Luiz Carlos Zanaga não somente pelo apoio técnico mas principalmente pela compreensão e colaboração;
- Aos técnicos Gama, Gonçalves, Luciano, Fábio e Setembrino sem os quais este trabalho não teria sido possível;
- A Antonio Carlos de Barros Neiva pelo apoio e amizade;
- Aos amigos Lourival, Mário, Rosilene, Rosângela e Marcelo que em vários momentos contribuíram para este trabalho;
- À Faculdade de Engenharia Civil pela compreensão e pelo apoio;
- À Faculdade de Engenharia Mecânica pela cessão da área a este trabalho;
- À FAPESP pelo financiamento do projeto;
- À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE GRÁFICOS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XVII
“ABSTRACT”	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 DESCARTE DE PNEUS AUTOMOTIVOS: UM PROBLEMA AMBIENTAL	1
1.2 PRODUÇÃO, DISTRIBUIÇÃO E CONSUMO DE PNEUS AUTOMOTIVOS.....	2
1.3 DISPOSIÇÃO EM ATERROS E TERRENOS BALDIOS E LEITOS DE RIOS.....	3
1.4 ASPECTOS DA LEGISLAÇÃO.....	4
1.4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	5
1.4.2 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	5
1.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ASPECTOS CONSTRUTIVOS DOS PNEUS.....	7
1.5.1 QUANTO À GEOMETRIA	7
1.5.2 QUANTO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	8
1.5.3 RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	13
1.6 OBJETIVOS	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 INTRODUÇÃO	15

2.2 TÉCNICAS PARA A RECICLAGEM DE PNEUS AUTOMOTIVOS.....	15
2.3 COMBUSTÃO, PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO DE PNEUS AUTOMOTIVOS.....	16
3. REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	23
3.1 INTRODUÇÃO	23
3.2 CONCEITOS BÁSICOS EMPREGADOS.....	23
3.2.1 PIRÓLISE, GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO	23
3.2.2 A TÉCNICA DE LEITO FLUIDIZADO	24
3.2.3 A CROMATOGRAFIA GASOSA.....	32
3.2.4 DETERMINAÇÃO DE PODER CALORÍFICO ATRAVÉS DE BOMBA CALORIMÉTRICA	36
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 INTRODUÇÃO	37
4.2 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM	37
4.2.1 SISTEMA ALIMENTADOR.....	37
4.2.2 COMPONENTES DO REATOR	38
4.2.3 CICLONE.....	38
4.2.4 COLETA DE CINZAS.....	38
4.2.5 CONDENSADOR	39
4.2.6 COLETA DE ÓLEO.....	39
4.2.7 CHAMINÉ	39
4.3 A CONFIGURAÇÃO FINAL	40
4.4 FASES DA MONTAGEM.....	42
4.5 CALIBRAÇÃO DOS COMPONENTES	48
4.5.1 PLACA DE ORIFÍCIO.....	48
4.5.2 CONJUNTO ALIMENTADOR	50
4.5.3 PRÉ-AQUECEDOR.....	57

4.5.4 CÁLCULOS PRELIMINARES	58
4.5.5 ROTEIRO DOS EXPERIMENTOS	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1 INTRODUÇÃO	67
5.2 PRÉ-ENSAIOS	67
5.2.1 ESTABILIDADE DO QUEIMADOR.....	67
5.2.2 FLUIDIZAÇÃO À QUENTE	68
5.2.3 ALIMENTAÇÃO DE BORRACHA.....	68
5.2.4 GASEIFICAÇÃO DE BORRACHA.....	68
5.3 DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DOS ENSAIOS.....	71
5.3.1 PRIMEIRO ENSAIO.....	71
5.3.2 BALANÇO DE MASSA	75
5.3.3 SEGUNDO ENSAIO	76
5.3.4 BALANÇO DE MASSA	79
5.3.5 TERCEIRO ENSAIO.....	80
5.3.6 DADOS EXPERIMENTAIS.....	81
5.3.7 BALANÇO DE MASSA	83
5.3.8 ANÁLISE DOS FRAGMENTOS DE PNEU E DOS SUB - PRODUTOS DO PROCESSO.....	84
5.3.9 BALANÇO DE ENERGIA.....	90
5.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	93
6. CONCLUSÕES	95
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção nacional de pneus por tipo (mil un.)⁸	2
Figura 2 - Produção nacional de pneus por tipo de veículo (mil un.)⁸	3
Figura 3 - Componentes do Pneu (A) tipo câmara (B) sem câmara.¹¹	7
Figura 4 - Tipos de construção dos cordonéis: (A) Radial (B) Diagonal.¹¹	8
Figura 5 - Classificação Geral dos Polímeros	10
Figura 6 - Estrutura do Poliestireno	12
Figura 7 - Isômeros da Borracha Natural	12
Figura 8 - Estrutura da Borracha Estireno-butadieno	12
Figura 9 - Estrutura do Polibutadieno	12
Figura 10 - Etapas da Termoconversão	24
Figura 11 - Regimes de Leito Fluidizado	26
Figura 12 - Perda de Carga no leito x Velocidade do Gás	28
Figura 13 - Mecanismo de Formação de Carbono nas Reações Secundárias³¹	31
Figura 14 - Seqüência de eventos na separação cromatográfica	33
Figura 15 - Cromatograma Esquemático	33
Figura 16 - Aparelhagem Empregada na Cromatografia Gasosa	35
Figura 17 - Esquema de Funcionamento do Detector	36
Figura 18 - Esquema de montagem básica para pirólise de pneus.	41
Figura 19 - Maquete da configuração final do Reator	41
Figura 20 - Início da preparação dos Módulos do Reator	42
Figura 21 - Conclusão dos Módulos do Reator	43
Figura 22 - Detalhe do Módulo Inferior	43
Figura 23 - Detalhe do Módulo Intermediário	43
Figura 24 - Detalhe do Módulo Superior	44
Figura 25 - Fases da Montagem do Corpo do Reator	44
Figura 26 - Posicionamento dos Termopares no Reator	45

Figura 27 - Montagem do Alimentador	46
Figura 28 - Configuração antes da Montagem Final	46
Figura 29 - Montagem do Pré-Aquecedor	47
Figura 30 - Teste do Pré-Aquecedor	47
Figura 31 - Cromatógrafo a Gás Empregado	48
Figura 32 - Placa de Orifício (Corte Esquemático)	49
Figura 33 - Maquete do Sistema Alimentador (mm)	56
Figura 34 - Maquete do Pré-Aquecedor	57
Figura 35 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazão do Ensaio 01	73
Figura 36 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 01	74
Figura 37 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazões do Ensaio 02	77
Figura 38 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 02	78
Figura 39 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazão do Ensaio 03	81
Figura 40 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 03	82
Figura 41 - Balanço Energético do Ensaio 02	92
Figura 42 - Balanço Energético do Ensaio 03	93

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Calibração da Placa de Orifício	49
Gráfico 2 - Relação experimental entre Vazão Mássica e Frequência	52
Gráfico 3 - Valor do coeficiente A x Altura do Silo (m)	54
Gráfico 4 - Valor do coeficiente B x Altura do Silo (m)	55
Gráfico 5 - Valor do Coeficiente C x Altura do Silo (m)	55
Gráfico 6 - Estabilidade do Queimador	69
Gráfico 7 - Fluidização de Alumina a Quente	69
Gráfico 8 - Alimentação de Borracha	70
Gráfico 9 - Gaseificação de Borracha	70
Gráfico 10 - Conversão da massa de borracha em seus sub-produtos	84
Gráfico 11 - Variações de Temperatura Durante a Análise Calorimétrica	86
Gráfico 12 - Poder Calorífico do Óleo Obtido comparado a outros combustíveis	86
Gráfico 13 - Frações de Óleo Coletadas	89
Gráfico 14 - Análise Elementar do Óleo	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aspectos das Legislações Estaduais Americanas ¹⁰	6
Tabela 2 - Tolerâncias CONAMA e CETESB (Padrões Primários)	6
Tabela 3 - Vazões mássicas em função da altura e da frequência (kg/h)	52
Tabela 4 - Seleção da família de curvas de vazão mássica	53
Tabela 5 - Composição Média do GLP	58
Tabela 6 - Composição Média do Ar Atmosférico	58
Tabela 7 - Composição Média dos Fragmentos de Pneus	59
Tabela 8 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 01)	72
Tabela 9 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 01)	75
Tabela 10 - Balanço de massa do ensaio 01	75
Tabela 11 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 02)	76
Tabela 12 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 02)	79
Tabela 13 - Balanço de massa do ensaio 02	79
Tabela 14 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 03)	80
Tabela 15 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 03)	83
Tabela 16 - Balanço de massa do ensaio 03	83
Tabela 17 - Análise Imediata dos Fragmentos de Pneus	85
Tabela 18 - Análise Elementar dos Fragmentos de Pneus	85
Tabela 19 - Granulometria dos Fragmentos Empregados	85
Tabela 20 - Composição Média do Gás Efluente nos Ensaios	87
Tabela 21 - Análise Imediata das Cinzas	88
Tabela 22 - Análise Elementar das Cinzas Coletadas	88
Tabela 23 - Análise Elementar do Óleo Coletado (Pirólise)	89
Tabela 24 - Análise Elementar do Óleo Coletado (Gaseificação) (**)	89
Tabela 25 - Poder Calorífico do Óleo Obtido (Pirólise)	89

LISTA DE SÍMBOLOS

η	eficiência a frio do processo (%).
φ	esfericidade da partícula (adimensional).
ϕ	fator de ar (adimensional).
ϕ_{real}	fator de ar real obtido (adimensional).
ε	porosidade (adimensional).
ε_f	porosidade de fluidização (adimensional).
ΔH	perda de carga na placa de orifício (mm Hg).
ΔH_{evap}	entalpia de vaporização da água (MJ/kg).
Δp_b	perda de carga do leito (Pa).
Δt	intervalo de tempo (h).
$(V_{ar})_{real}$	vazão de ar real do experimento (Nm ³ /h).
V	vazão mássica (kg/h).
V_{ar}	vazão de ar comprimido na placa de orifício (Nm ³ /min).
V_{gas}	vazão total de gases para a fluidização (Nm ³ /min).
V_{GLP}	vazão de GLP de cálculo (Nm ³ /min).
V_{PNEU}	vazão mássica de borracha (kg/h).
A	área da seção transversal do leito (m ²).
A/C_{GLP}	relação Ar Combustível do GLP (adimensional).
A_{leito}	área da seção transversal do leito do reator (m ²).
Ar	número de Arquimedes (adimensional).
CC	fração de carbono em massa na cinza (adimensional).

d_i	abertura da peneira i (m).
d_m	diâmetro médio das partículas (m).
f	freqüência (Hz).
FAC_{PNEU}	fator Ar Combustível (Nm^3/kg).
fm_i	fração em massa do gás $_i$ no gás total (adimensional).
fv_i	fração em volume do gás $_i$ no gás total (adimensional).
h	altura de material no silo (m).
h_{gas}	entalpia média dos gases por kg de pneu (MJ/kg).
h_i	entalpia do gás $_i$ (MJ/kg).
M	massa de Inerte contida no leite (kg).
m_{agua}	massa de água a ser evaporada da fração diluída do óleo (kg).
m_{ar}	massa de ar (kg).
m_c	massa total de combustível consumida (kg).
m_{cin}	massa total de cinzas produzida (kg).
m_{cond}	massa total de água do condensador (kg).
m_{gas}	massa total do gás liberado (kg).
m_{oleo}	massa total de óleo produzida (kg).
m_{resfr}	massa total de água do resfriamento (kg).
PCI_{carb}	PCI do carbono contido nas cinzas (MJ/kg).
PCI_{gas}	PCI médio do gás liberado (MJ/Nm^3).
PCI_i	PCI do gás $_i$ (MJ/Nm^3).
PCI_{oleo}	PCI do óleo produzido (MJ/kg).
PCI_{pneu}	poder calorífico inferior dos pneus (MJ/kg).

Q_{ar}	calor sensível do ar comprimido (MJ/kg).
Q_{cin}	calor sensível e na forma de carbono na cinza (MJ/kg).
Q_{cond}	calor perdido no condensador (MJ/kg).
Q_d	calor fornecido por kg de combustível (MJ/kg).
Q_{gases}	calor sensível dos gases produzidos (MJ/kg).
Q_{resfr}	calor perdido no sistema de resfriamento (MJ/kg).
$Q_{utilgas}$	calor aproveitável dos gases produzidos (MJ/kg).
$Q_{utiloleo}$	calor armazenado na forma de óleo (MJ/kg).
Re_{mf}	número de Reynolds mínimo de fluidização (adimensional).
$T_{ar_{entrada}}$	temperatura do ar na entrada do sistema (K).
$T_{ar_{saida}}$	temperatura do ar na saída do sistema (K).
T_{cin}	temperatura da cinza (K).
$T_{cond_{entr}}$	temperatura da água entrando do condensador (K).
$T_{cond_{saida}}$	temperatura da água saindo do condensador (K).
T_{leito}	temperatura de operação do leito (°C).
T_{oleo}	temperatura do óleo (K).
T_{Ref}	temperatura ambiente (K).
$T_{resfr_{entr}}$	temperatura da água entrando do resfriamento (K).
$T_{resfr_{saida}}$	temperatura da água saindo do resfriamento (K).
Vol_{ar}	volume de ar fornecido por kg de combustível (Nm ³ /kg).
Vol_F	volume de fragmentos de pneus (l).
Vol_{gas}	volume total do gás liberado (Nm ³).
x_i	fração retida na peneira de abertura d_i (adimensional).

Cp_{ar}	capacidade calorífica do ar comprimido ($\text{MJ.Nm}^{-3}.\text{K}^{-1}$).
ρ_b	densidade da partícula (kg.m^{-3}).
ρ_g	densidade média do gás (kg.m^{-3}).
ρ_p	densidade aparente do inerte (kg.m^{-3}).
μ_f	viscosidade do gás ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).
Cp_{agua}	capacidade calorífica da água ($\text{MJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
Cp_{cin}	capacidade calorífica da cinza ($\text{MJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
g	aceleração gravitacional (m.s^{-2}).
v_f	velocidade de fluidização empregada no sistema (m.s^{-1}).
U_{mf}	velocidade mínima de fluidização (m.s^{-1}).
U_t	velocidade terminal (m.s^{-1}).

RESUMO

O crescimento das grandes cidades, da industrialização e do consumo, tem forçado a civilização a conviver com um processo mais intenso de degradação do meio ambiente, ameaçando os recursos naturais e energéticos, além da maior produção de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Isto tem trazido preocupação com relação à sustentabilidade do processo de crescimento das economias mundiais e ao futuro dos recursos esgotáveis. Dessa forma, torna-se essencial a utilização de combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis, como por exemplo os resíduos sólidos, líquidos e gasosos, gerados pela atividade industrial e pelas cidades.

Uma das metas do planejamento energético de um país é minimizar a produção de descartes, e incentivar a reinserção dos resíduos e sub-produtos nos diversos processos produtivos. Além disso deve-se minimizar os impactos desses resíduos no meio ambiente.

Como exemplo pode-se citar a produção de polímeros, que nas últimas décadas, com a evolução da pesquisa, tem provocado um crescimento na geração de resíduos, que devido à sua composição, permanecem intactos nos aterros por longos períodos de tempo sem que haja sensível degradação. Por outro lado, grande parte destes materiais possuem características bastante adequadas ao reaproveitamento ou reciclagem e, que podem apresentar razoável potencial energético. Entre os polímeros mais comuns estão as borrachas, principalmente as empregadas nos pneus automotivos, que tem gerado, nos países com maior frota, grandes problemas ambientais, ainda não completamente solucionados.

Procurando contribuir para a solução destas questões, apresenta-se a proposta de um reator que utiliza pneus usados para a obtenção de óleo combustível através de sua gaseificação. A eficiência e a viabilidade da utilização deste processo foi avaliada através do seu balanço energético e da caracterização do óleo obtido como energético.

“ABSTRACT”

The growth of the big cities, industrialization and goods consumptions, have forced the civilization to live with more intensive environmental degradation process, threatening both the nature and energy resources, besides the bigger production of gas, liquid and solid wastes. That brings a greater worry related to the sustentability of the growing economy world process as well as to the future of the renewable resources. Therefore, it is important to utilize the fuels obtained from renewable sources, like the gas, liquid and solid wastes generated by both the industrial activities and the cities.

Any energy planning aims to minimize the wastes production as well as to stimulate both the waste and the sub-products re-utilization in the several industrial processes. Besides that it is important to minimize their environmental impacts.

As example it is mentioned the production of polymers, with have contributed to increase the wastes generation what stay untouched for many years at the landfills due to their compositions. Therefore most of those wastes can be re-utilized or recycled, and can have a reasonable energy potential. Among the more usual polymers are the tires rubber which generate, in the developed countries, great non-solved environmental problems. In order to contribute to the solution of those problems, it is presented in this work, a proposal of a reactor which uses scrap tires to get fuel oil using the gasification process. The efficiency and the viability of using this process have been analyzed by means of the energy balance and the characterization of the combustion oil as energy vector.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Descarte de Pneus Automotivos: um Problema Ambiental

Como resultado do grande aumento de utilização de veículos, a disposição de pneus usados tem-se tornado um problema social crítico, devido à necessidade de maiores áreas e de novas soluções tecnológicas. Por exemplo, estima-se que são geradas 1,5 milhões de t/ano de refugos de pneus na Comunidade Européia, 2,5 milhões de t/ano na América do Norte e 0,5 milhão de t/ano no Japão¹. Este volume de pneus é equivalente a cerca de 4,9 milhões de barris de petróleo². Os pneus velhos são normalmente dispostos em aterros, onde não se degradam, ou deixados em descampados, onde podem ser acidentalmente incendiados provocando elevada emissão de poluentes³, ou ainda abandonados nos leitos dos rios onde se tornam criadouros de mosquitos e outros vetores. Por outro lado, também podem ser reciclados para reutilização e, em alguns países, têm sido transformados em combustível uma vez que seu poder calorífico se situa em torno de 8500 kcal/kg⁴ (37.600 kJ/kg⁵).

O problema determinado pelo descarte de pneus tem atingido principalmente os países mais desenvolvidos, onde é maior o número de automóveis. Nos Estados Unidos, por exemplo, a quantidade de pneus descartados tem sido cerca de 242 milhões de unidades anualmente e, destes, menos de 7% tem sido reciclados. Na Austrália são descartados anualmente cerca de 10 milhões de pneus, sendo que, destes, 67% são dispostos diretamente em aterros, 18% são fragmentados e lançados em aterro, 9% são reutilizados no asfaltamento de vias e em outros métodos de reciclagem e cerca de 6% são usados como combustível em fornos de cimento⁶. Na Grã-Bretanha cerca de 25 milhões de pneus são descartados a cada ano, sendo que em 1992 foram exportados 11.500 toneladas desses pneus, principalmente para países do Terceiro Mundo⁷, para a reinserção no mercado de pneus usados.

No Brasil são vendidos cerca de 30 milhões de pneus anualmente⁸, sendo que o mercado de reposição é de 17 milhões de unidades por ano. Estes números nos levam

a estimar que cerca de 17 milhões de pneus são descartados anualmente, equivalentes a 7% do descarte nos EUA (o correspondente à reciclagem de pneus deste país) e 70% da Grã-Bretanha.

Esta consideração não chega a ser inquestionável uma vez que um pneu, antes de descartado, geralmente passa por uma triagem quanto às suas condições de uso, podendo ainda ser revendido como pneu usado, recuperado (recauchutagem ou recapagem), revendido para “sucateiros” ou fábricas de artefatos diversos, e finalmente, descartados em aterros ou terrenos baldios, ou mesmo queimados clandestinamente.

1.2 Produção, Distribuição e Consumo de Pneus Automotivos

No Brasil a produção de pneus de acordo com os diferentes tipos é apresentada na Figura 1. Percebe-se uma predominância da produção de pneus radiais e que a produção de pneus convencionais é totalmente destinada à reposição, o que talvez demonstre sinais de obsolescência deste tipo de pneu.

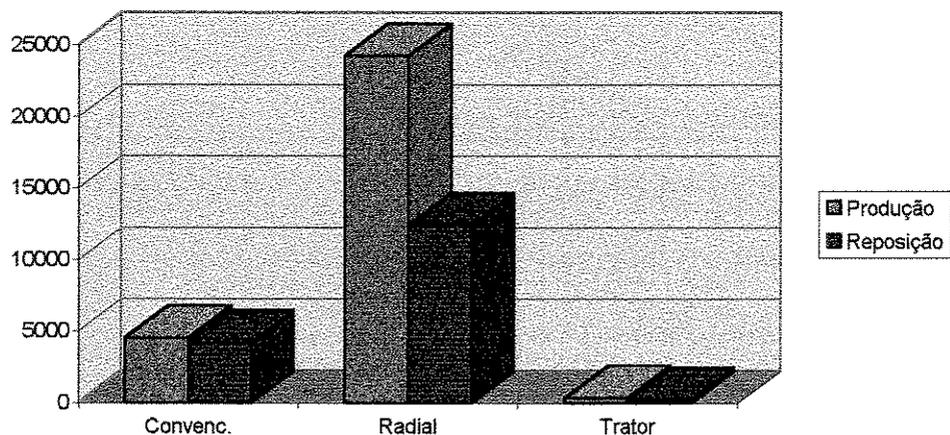


Figura 1 - Produção nacional de pneus por tipo (mil un.)⁸

Quanto ao tipo de veículo vemos que, conforme mostra a Figura 2, há um grande predomínio dos veículos de passeio, sobre as caminhonetes e caminhões, o que caracteriza a composição da frota de veículos nacional. O comportamento da relação Produção/Reposição é um indicador da frota de veículos novos em circulação no país

uma vez que os pneus não destinados à reposição são quase que inteiramente destinados às montadoras, ou seja, para veículos novos. Por outro lado temos que para cada pneu repostado é descartado um pneu usado.

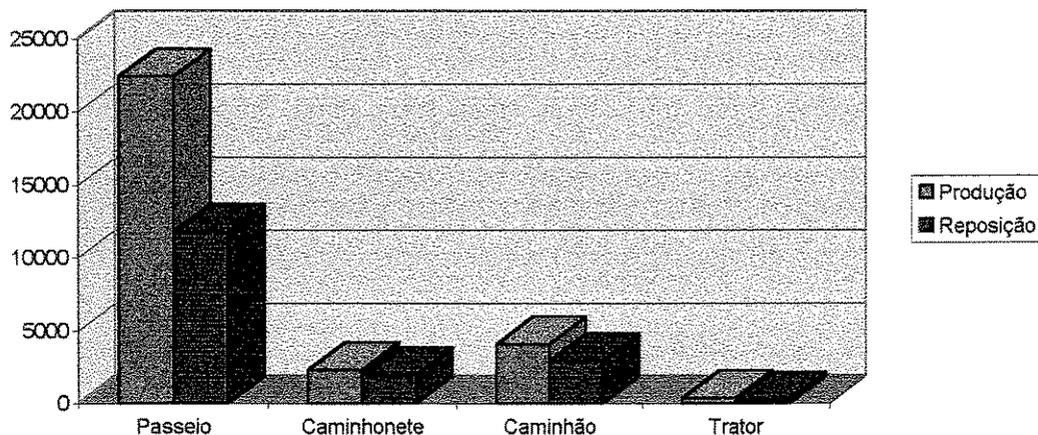


Figura 2 - Produção nacional de pneus por tipo de veículo (mil un.)⁸

Quanto à disposição, é comum a venda a “sucateiros” que, entre outras soluções, revendem para indústrias de artefatos diversos, e como solução final acabam por providenciar clandestinamente a queima do material, sem quaisquer cuidados ou preocupação ambiental. A legislação brasileira é incipiente e, freqüentemente, não fiscalizada nesta área, sendo comum a existência de incêndios e aterros clandestinos, além da disposição em terrenos baldios⁸ e leitos de rios.

1.3 Disposição em Aterros e Terrenos Baldios e Leitos de Rios

Esta tem sido a solução historicamente mais empregada para a eliminação dos pneus automotivos descartados, trazendo consigo uma série de inconvenientes e riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Existem duas formas básicas de disposição: em pilhas a céu aberto e em aterros. A primeira forma tem como problemas principais a acumulação de água das chuvas (o que transforma as pilhas em criadouros de mosquitos e vetores em geral), e a possibilidade de ocorrência de incêndios. Fatos como estes são comuns e tem sido freqüentemente citados.

Em geral incêndios em pilhas de pneus, dependendo da capacidade de estoque do local, podem durar vários meses e lançar durante este período, continuamente, na atmosfera poluentes com elevado grau de toxicidade e, dessa forma, contaminando o solo e o lençol freático com o óleo resultante da queima. Existem relatos de incêndios como o ocorrido em Rhinehart (Winchester, VA, USA)⁵ que durou 9 meses, ou o de Nettlehirst Quarry (Ayrshire, Strathclyde, GB)⁹, ocorrido em 20 de abril de 1978, próximo ao rio Dusk e cujo óleo gerado (cerca de 36.000 litros), como medida de emergência, foi drenado para uma lagoa de contenção próxima. Esta medida apenas retardou o desastre ecológico em dois dias, quando as águas do rio começaram a apresentar coloração alterada e, com a total extinção da vida a jusante de Quarry, fato que somente pode ser corrigido após um ano de recuperação do corpo d'água.

Estes incêndios não somente contribuem com o aumento da poluição no meio ambiente, como também provocam elevados custos destinados a seu combate e controle. Como exemplo pode-se citar o incêndio ocorrido em Hagersville (1990), que durou 17 dias e mobilizou um efetivo de 200 bombeiros e custos para seu combate, limpeza e descontaminação da ordem de US\$ 1 milhão¹⁰.

No Brasil é mais comum a disposição em aterros, terrenos baldios e leitos de rios. A disposição em aterros tem como inconvenientes a dificuldade de compactação dos pneus inteiros o que provoca um maior dispêndio de área. Com o aumento das cidades e o déficit habitacional, ocorre uma concomitante valorização das áreas próximas ao perímetro urbano, o que tem como consequência o aumento do custo referente à localização dos aterros ou mesmo a indisponibilidade de terrenos para este fim. Torna-se então de extrema importância a minimização do volume de materiais a serem dispostos segundo este método. Outro inconveniente é o fato deste material não ser degradável em aterro, permanecendo por várias décadas sem qualquer alteração.

1.4 Aspectos da Legislação

É essencial a realização de uma breve análise de alguns dos principais aspectos das legislações de resíduos sólidos e de poluição atmosférica existentes .

1.4.1 Resíduos Sólidos

Devido à gigantesca frota automotiva existente nos EUA, a questão de disposição destes materiais tem sido alvo de legisladores americanos desde a década de 60, quando foi promulgado o *Federal Solid Waste Disposal Act* (em 1965). Esta lei já incluía a questão de disposição de pneus e encorajava estudos a serem conduzidos pelo *Federal Bureau of Solid Waste Management* a partir de 1968. Hoje, além das leis federais, os EUA possuem leis em vários estados que estabelecem os padrões aceitáveis de disposição e tratamento para pneus usados¹⁰, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Uma grande diferença entre a política ambiental do Brasil e dos países do primeiro mundo é que estes últimos estabelecem subsídios que beneficiam as empresas que reciclam. Outro diferencial é que, nos países desenvolvidos, cada empresa tem a responsabilidade pela destinação final de seus produtos.

A legislação brasileira é pouco específica, pelo menos no que se refere a este tipo de resíduo sólido, no entanto, se observa uma forte tendência para a adoção de medidas que tornem o produtor de pneus automotivos responsável pela destinação final deste produto após seu ciclo de vida útil.

1.4.2 Emissões Atmosféricas

Outro aspecto a ser levantado é a emissão de efluentes gasosos à atmosfera. Segundo a Resolução nº 03 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), em seu artigo 3º, são estabelecidos os Padrões Primários e Secundários de Qualidade do Ar.

São definidos como Padrões Primários de Qualidade de Ar aqueles que, quando ultrapassados, poderão afetar a saúde da população. Padrões Secundários são aqueles que fixam as condições de mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população.

Tabela 1 - Aspectos das Legislações Estaduais Americanas¹⁰

Estado	Controle			Restrições para Descarte em Aterros	Progr.de Incentivo	Arrecadação de Fundos
	Amaz	Proc.	Transp			
Arizona	x	-	-	proibe pneu inteiro	-	2% taxa s/ vendas
Califórnia	x	x	-	-	Sim	\$0,25/ pneu disposto
Colorado	x	x	-	-	-	-
Connecticut	x	-	-	-	-	-
Flórida	x	x	x	fragmentado	Sim	\$1,00 / pneu
Illinóis	x	x	x	-	Sim	\$0,50 / veiculo
Indiana	x	-	-	-	Sim	s/mens.Permissão Operação
Iowa	-	-	-	proibe pneu inteiro	-	-
Kansas	x	x	x	fragmentado	Sim	\$0,50 / retalho de pneu
Kentucky	x	-	-	fragmentado	-	\$ 1,00 / retalho de pneu
Louisiana	x	-	-	fragmentado	-	-
Maine	x	x	x	-	Sim	\$ 1,00 / pneu disposto
Maryland	x	x	x	-	-	-
Michigan	x	x	x	-	Sim	\$ 0,50 /veiculo
Missouri	x	-	x	proibe pneu inteiro	Sim	\$0,50 / retalho de pneu
Minnesota	x	x	x	proibe pneu inteiro	Sim	\$ 4,00 / título transfer.
Nebraska	-	-	-	-	Sim	\$ 1,00 / retalho de pneu
New Hampshire	x	-	-	-	-	registro de veiculo
Carolina do Norte	x	x	x	fragmentado	Sim	1% taxa s/ vendas
Ohio	-	-	-	fragmentado	-	-
Oklahoma	x	x	-	fragmentado	Sim	\$ 1,00 / retalho de pneu
Oregon	x	x	x	fragmentado	Sim	\$ 1,00 / pneu disposto
Pensilvânia	x	-	-	-	Sim	-
Rhode Island	x	x	-	-	-	\$ 0,50 / retalho de pneu
Dakota do Sul	x	x	-	fragmentado	-	-
Tennessee	-	-	-	proibe pneu inteiro	-	-
Texas	x	-	-	proibe pneu inteiro	-	-
Utah	-	-	-	-	Sim	taxa / tamanho pneu
Virginia	-	-	-	-	Sim	\$ 0,50 / pneu disposto
Vermont	-	-	-	fragmentado	-	-
Washington	x	x	x	-	Sim	\$1,00 / registro de veiculo
Wisconsin	x	x	x	fragmentado	Sim	\$2,00/Permissão Operação

Os parâmetros previstos nesta resolução, bem como no Decreto 16, Título III, Capítulo II, Seção I da CETESB são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Tolerâncias CONAMA e CETESB (Padrões Primários)

Poluente	Tolerância	Tempo de Referência
Partículas em Suspensão	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas
Partículas Inaláveis	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas
Fumaça	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas
CO	10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8 horas
NO ₂	320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 hora
SO ₂	365 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas

1.5 Composição Química e Aspectos Construtivos dos Pneus

É de grande importância o conhecimento prévio das características que definem os pneus automotivos. Neste sentido salienta-se alguns aspectos de projeto destes materiais além de sua composição química.

1.5.1 Quanto à Geometria

Os pneus produzidos no Brasil são do tipo convencional e radial¹¹, podendo ainda ser específicos para veículos passeio, caminhonetes, caminhões e tratores.

Estes tipos são produzidos segundo as especificações técnicas de cada fabricante, atendendo às normas da Associação Brasileira de Pneus e Aros, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia). A nomenclatura dos componentes do pneu é mostrada na Figura 3.

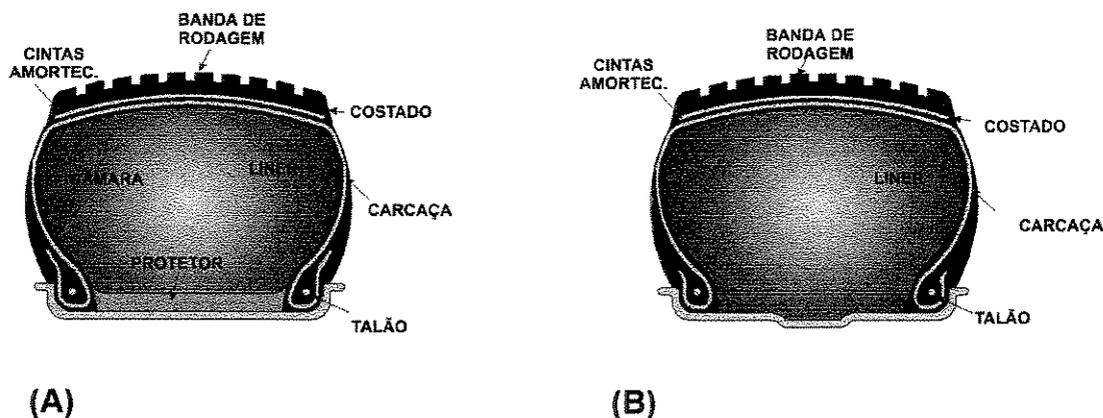


Figura 3 - Componentes do Pneu (A) tipo câmara (B) sem câmara.¹¹

O talão é um feixe de cabos de aço, onde se faz a amarração da lona da carcaça do pneu, e cuja função é a de fixá-lo ao aro. A carcaça consiste de uma única lona composta de cordonéis de aço ou nylon dispostos transversalmente de talão a talão. A banda de rodagem é o componente que entra em contato com o solo, sendo portanto constituída por um composto de borracha caracterizado pela capacidade de tração e resistência ao desgaste. As cintas amortecedoras são formadas por cordonéis de aço

ou *nylon*, atuando como elemento protetor da lona contra perfurações e estabilizando a banda de rodagem no solo. O costado é composto de borracha para suportar a flexão, resistir à temperatura e proteger a lona. O *liner* tem dupla função: no pneu tipo câmara ele isola os cordonéis da lona, protegendo-os da oxidação e, no pneu sem câmara o *liner* tem a função de substituir a câmara, impedindo a perda de pressão de ar, além de proteger contra a oxidação.

Quanto à construção, os pneus são classificados em duas categorias: radial e diagonal. Nos radiais os cordonéis se estendem transversalmente de talão a talão, formando um ângulo reto em relação à linha central da banda de rodagem, possuindo também cintas de aço ou *nylon* que circundam a carcaça. Já nos pneus de construção diagonal os cordonéis também se estendem de talão a talão, mas segundo um ângulo de cerca de 38° em relação à linha central da banda de rodagem. Os esquemas comparativos são apresentados na Figura 4.

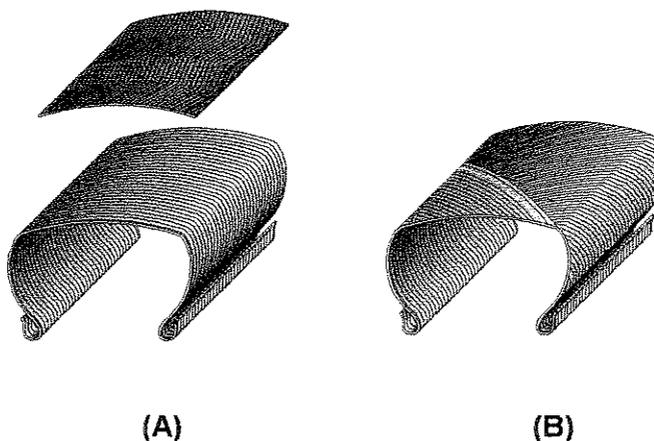


Figura 4 - Tipos de construção dos cordonéis: (A) Radial (B) Diagonal.¹¹

1.5.2 Quanto à Composição Química

Segundo Williams et al.¹² a eficiência do processo de reciclagem deste material depende da composição dos pneus. Os componentes presentes em maior quantidade nos pneus são a borracha estireno-butadieno (SBR), a borracha natural (NR) e a borracha polibutadieno (BR). Também aparecem: o negro de fumo, os óleos, o enxofre, o acelerador, o ácido esteárico e o óxido de zinco. Negro de fumo é usado para conferir à borracha resistência aos esforços e à abrasão, enquanto que os óleos são

misturas de hidrocarbonetos aromáticos que servem para conferir maciez à borracha e aumentar sua trabalhabilidade durante sua confecção. O enxofre é usado para ligar as cadeias de polímeros dentro da borracha e também endurecer e prevenir deformação excessiva a elevadas temperaturas. O acelerador é tipicamente um composto organo sulfúrico que age como um catalisador para o processo de vulcanização. O óxido de zinco e o ácido esteárico também agem para controlar a vulcanização e realçar as propriedades físicas da borracha.

1.5.2.1 Negro de Fumo

Negro de Fumo é um termo genérico usado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos produzidos através da pirólise de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos¹³. É largamente utilizado como agente reforçante e como pigmento em borrachas, tintas industriais e de impressão, plásticos, papel, revestimentos protetores e em compostos condutores de eletricidade. Este material difere química e fisicamente das formas mais puras de carbono como o grafite e o diamante, sendo sua característica granulométrica o pequeno tamanho da partícula (10 - 500 nm) o que ocasiona uma grande variação em sua área superficial (entre 6 e 1200 m²/g). O teor de carbono pode variar de 83% a 99%, enquanto que os outros componentes mais comumente encontrados são o oxigênio e o hidrogênio¹³.

Os negros de fumo são classificados segundo cinco tipos básicos de processo de fabricação¹³: Lampblack, Channel Black (Tipo Canal), Thermal Black (Tipo Termal), Acetylene Black (Tipo Acetileno) e Furnace Black (Tipo Forno).

Observa-se que cada tipo de negro de fumo apresenta características apropriadas para conjuntos de aplicações distintas. Assim, o de tipo Canal e Lampblack, são adequados para emprego como corantes e protetores ultra-violeta, o Forno e o Termal, são empregados como reforçantes e o Acetileno, como condutivo.

Com a Segunda Guerra Mundial houve a restrição do fornecimento de Borracha Natural pelo Sudeste Asiático, o que exigiu a substituição desta por borracha sintética. Foi, então, que a indústria da borracha descobriu que os negros de fumo do tipo

Fornalha e Canal (*Furnace e Channel*), quando empregados como aditivos reforçantes na borracha sintética, acabavam por promover grande melhoria na durabilidade e resistência aos esforços e à abrasão desta borracha.

A pirólise de pneus automotivos, devido à composição da borracha empregada em sua fabricação, produz como um importante sub-produto o negro de fumo. Este material, assim obtido, apresenta natureza similar à dos negros de fumo comerciais embora existam algumas diferenças na estrutura química (com relação a presença da ligação dupla C=O e de oxigênio ligado ao enxofre, sendo que estes dois tipos de ocorrência são favorecidos pelo aumento de temperatura da pirólise)²².

1.5.2.2 Definição de Polímeros

Polímero pode ser entendido como uma macro-molécula composta por unidades menores (do grego *meros*) que se repetem dezenas ou centenas de vezes (daí *poli-mero*). A Figura 6 mostra a estrutura do poli-estireno, formado pela repetição de seu monômero, o estireno. Os polímeros são classificados conforme a Figura 5.

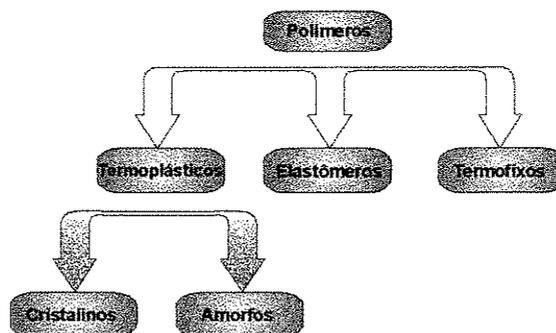


Figura 5 - Classificação Geral dos Polímeros

Elastômeros são polímeros que podem ser estirados facilmente em grandes extensões (cerca de 3 a 10 vezes sua extensão original) e retornar rapidamente à sua dimensão original. Esta propriedade é reflexo de sua estrutura molecular composta por uma rede com baixa densidade de reticulação. A palavra borracha é, geralmente, empregada para descrever polímeros não reticulados.

Assim, as borrachas, os plásticos e as fibras sintéticas são compostos exemplos de polímeros. O Butadieno, mostrado na Figura 9, é a base das mais importantes borrachas utilizadas atualmente¹⁴.

1.5.2.3 Borracha Natural

A borracha natural tem por nome químico poli-isopreno e possui quatro isômeros possíveis (Figura 7). O isômero cis-1,4-poli-isopreno, um dos componentes da "borracha natural", pode ser sintetizado somente a partir da década de 50. Esta síntese foi responsável pela grande melhoria da durabilidade e a resistência desta borracha¹⁴.

1.5.2.4 Borracha Estireno-Butadieno

Composta pelos dois monômeros (estireno e butadieno, mostrados na Figura 8) simultaneamente e em seqüências aleatórias, o que causa heterogeneidade das propriedades físico-químicas ao longo de sua estrutura. Devido a esta característica este composto não resiste a grandes tensões sem a ajuda de negro de fumo ou outros pigmentos de reforço¹⁴.

1.5.2.5 Borracha Polibutadieno

Admite vários isômeros distintos, no entanto, hoje, o mais produzido é o cis-1,4-polibutadieno (Figura 9). Não possui boa resistência a tensões de deformação elevadas, o que exige a adição de algum *filler* para reforço de sua estrutura. Sendo um elastômero insaturado pode ser facilmente vulcanizado com enxofre¹⁴.

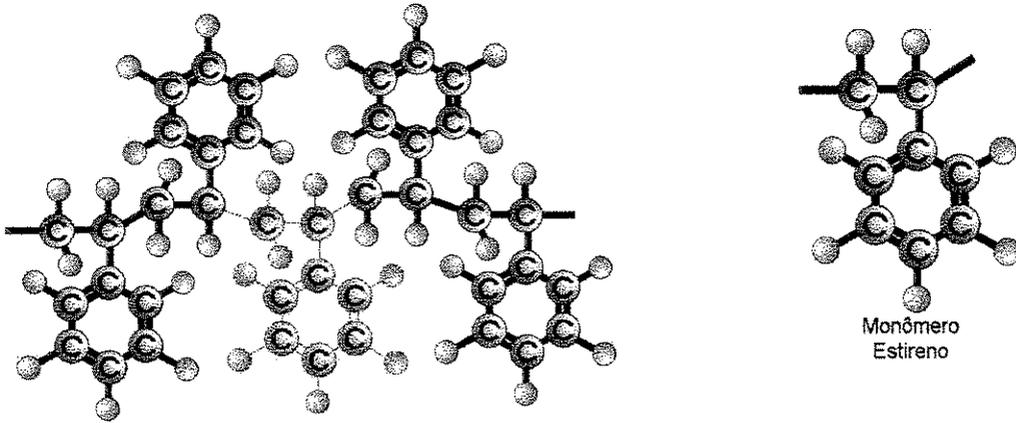


Figura 6 - Estrutura do Poliestireno

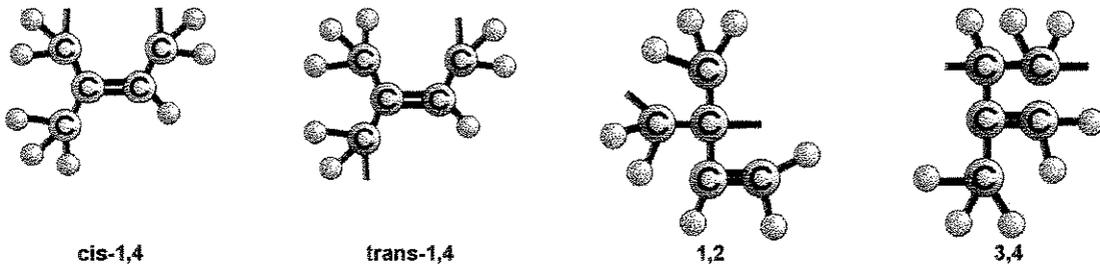


Figura 7 - Isômeros da Borracha Natural

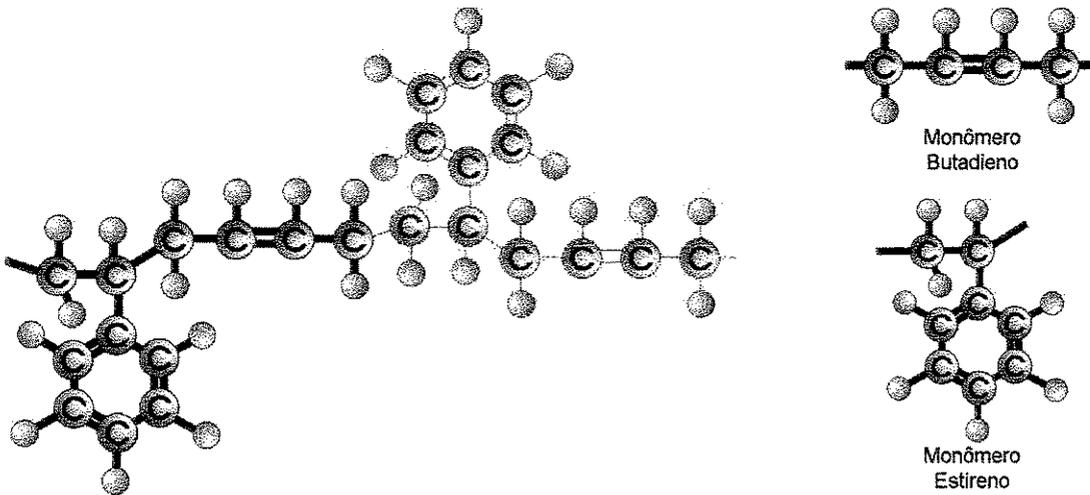


Figura 8 - Estrutura da Borracha Estireno-butadieno

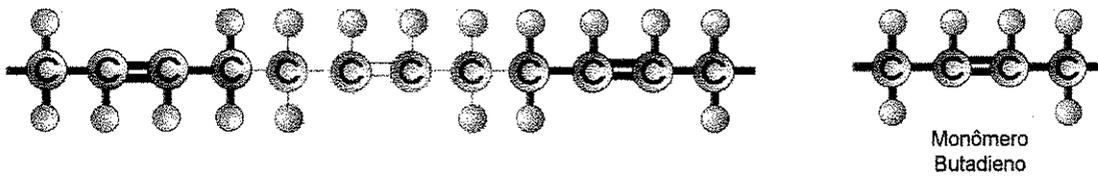


Figura 9 - Estrutura do Polibutadieno

1.5.3 Reciclagem de Polímeros

No Brasil, a reciclagem de polímeros vem crescendo em média 15% ao ano desde 1990¹⁵, tendo atingido em 1995 a marca de 270 mil toneladas de granulados. Este comportamento tem motivado um também crescente interesse dos centros de pesquisa. A reciclagem pode ser sub-dividida em quatro categorias:

- Primária, onde a conversão de resíduo por uma ou mais combinações e processos operacionais em produtos com atuação e características equivalentes aos originais;
- Secundária, onde ocorre a conversão de resíduos por um ou mais processos operacionais resultando em produtos com menor atuação e características, do que os originais;
- Terciária, quando o processo tecnológico resulta na obtenção de produtos químicos e combustível (por exemplo a partir de resíduos plásticos);
- Quaternária, processo tecnológico de recuperação de energia (por exemplo a partir de resíduos plásticos por meio de incineração).

Segundo Agnelli *et al.* , no resíduo sólido urbano, decorrente dos lixões brasileiros, pode-se encontrar em torno de 6% em peso de plásticos sendo que destes 37% são polietileno de alta e baixa densidade, 11% são polipropileno, 14% são poli (cloreto de vinila), 21% são poli (tereftalato de etileno) e 21% são outras resinas.

1.6 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo a construção de um reator de leito fluidizado destinado à gaseificação de fragmentos de pneus automotivos, visando a geração de sub-produtos em estado líquido (óleo), sólido (cinzas) e gasoso. As principais preocupações relacionadas com esta montagem são: (i) a minimização das descargas de resíduos ou subprodutos poluentes no meio ambiente; (ii) a garantia da viabilidade técnico-econômica do processo; (iii) a qualidade satisfatória do combustível obtido.

Ao final do processo é apresentada a análise dos sub-produtos deste processo, investigando seu balanço energético, bem como levantando os aspectos positivos e negativos deste tipo de aproveitamento. Salienta-se que o agente motivador deste tipo do processo é a possibilidade de reaproveitamento (reciclagem) de seus sub-produtos, sem o que, torna-se inútil o emprego desta tecnologia.

Assim sendo, embora seja essencial o conhecimento e controle dos parâmetros de poluição do ar na análise do processo, não faz parte do escopo deste trabalho o monitoramento destes parâmetros (com exceção do CO). Considera-se este acompanhamento uma questão de otimização do processo e do equipamento, que deverá ser objeto de trabalho posterior.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Introdução

Conforme descrito anteriormente, o objetivo deste trabalho é proporcionar uma alternativa para a eliminação dos pneus automotivos enquanto resíduos sólidos, devido aos seus efeitos altamente deletérios ao meio ambiente e, simultaneamente, gerar subprodutos aproveitáveis tanto no aspecto energético, no caso do óleo, quanto no aspecto da recuperação de produtos químicos, no caso das cinzas.

Para tanto serão investigadas as técnicas de combustão, pirólise e gaseificação em leito fluidizado deste material. Este capítulo apresenta, primeiramente, informações obtidas na literatura, a respeito do processamento de pneus automotivos por meio de diversas técnicas e, depois, considerações sobre o emprego do leito fluidizado para este fim.

2.2 Técnicas para a Reciclagem de Pneus Automotivos

Segundo Heinrich Matthee¹⁶, na Alemanha Oriental, onde anualmente são produzidas cerca de 350.000 toneladas de pneus descartados e desde 1978 existe a consciência da necessidade do desenvolvimento de outros combustíveis alternativos àqueles empregados nos fornos de cimento alemães. A partir daí foi iniciado um teste piloto da queima deste material em fornos de cimento na planta de Amoneburg em Wiesbaden, sendo que após mais de três anos de operação não foram encontrados maiores problemas nesta unidade. O consumo de pneus desta planta só foi limitado pela disponibilidade destes, uma vez que o processo compete com o mercado de usados e com o da reciclagem de borracha. O consumo energético por unidade de calor gerado até então observado foi reduzido de 50% com o uso de pneus em relação ao proporcionado pelo uso do lignito.

Na Grã-Bretanha⁷ surgiu um dos primeiros projetos de incinerador deste tipo de resíduo para a produção de energia elétrica (*Wolverhampton - West Midlands*) que tem previsão de incinerar mais de 90.000 toneladas de borracha por ano, gerando cerca de

25 MW, ou seja, cerca de 280 W/t, mais do que poderia ser obtido com peso equivalente de carvão. Apesar das críticas, este incinerador apresenta três sistemas de despoluição ativos: um captura o óxido de zinco, outro remove cerca de 90% do ácido sulfúrico e o terceiro remove o material particulado. O sistema produz, a partir da combustão dos pneus, vapor aquecido que é empregado para a movimentação de turbinas destinadas à geração de energia elétrica. Além deste uso, a instalação recupera a armação e o óxido de zinco (são esperados 15.000 toneladas de aço e 2.000 de óxido de zinco).

Outra forma de reciclagem bastante empregada, especialmente nos EUA, é a adição da borracha dos pneus à composição do asfalto¹⁷. Este sistema emprega cerca de 9 kg de borracha reciclada por tonelada de mistura quente ou 135 kg de borracha por tonelada de *spray* aplicado sobre o *binder*.

Indústrias de plásticos como a *Air Products and Chemicals, Inc.* em *Allentown*, na Pensilvânia (EUA), têm combinado a borracha dos pneus com polímeros comerciais como os poliuretanos, epoxis e silicones, de forma a obter vários tipos de materiais¹⁷.

2.3 Combustão, Pirólise e Gaseificação de Pneus Automotivos

Os processos de combustão, pirólise e gaseificação de pneus automotivos tem sido pesquisados há várias décadas, tendo inclusive sido projetadas e construídas não apenas unidades em escala de laboratório, mas também algumas unidades em escala comercial, visando principalmente o reaproveitamento de alguns dos sub-produtos desse processamento.

Em 1990, WILLIAMS et al.¹⁸ aplicaram a pirólise a fragmentos de pneus em um reator de leito fixo por batelada em atmosfera de N₂, investigando a influência entre a temperatura e a taxa de aquecimento do leito e as frações de produtos gasosos obtidas pelo processo. Segundo os autores, a frações de hidrocarbonetos gasosos produzidos são maximizadas para temperaturas ligeiramente acima de 660°C, enquanto que não

se observou significativa influência entre a taxa de aquecimento e a composição final dos gases produzidos pelo processo.

Em 1992, DUFEU et al.¹⁹, pirolisaram fragmentos de pneus e compararam o negro de fumo obtido àqueles comercialmente disponíveis e empregados na produção de PVC. O autor preparou amostras com várias frações distintas deste material (1, 5, 10, 20 e 30%). Foi utilizada uma planta piloto de pirólise a vácuo de fragmentos de pneus e a temperatura para a produção do negro de fumo variou entre 400-450 °C, com pressão total de 10 kPa. Foram analisadas características como elasticidade, resistência e condutividade elétrica. Concluiu-se que o comportamento deste material, quando obtido a partir da pirólise de pneus, foi intermediário ao de duas das categorias de negros de fumo comerciais: a Monarch 1100 e a Sterling R. Este comportamento foi creditado à área superficial intermediária da partícula obtida por este processo.

Em 1992, WILLIAMS et al.²⁰, pirolisaram fragmentos de pneus empregando o mesmo sistema. Desta vez os produtos foram encaminhados a um segundo reator onde ocorreram as reações secundárias da pirólise dos vapores. O óleo da pirólise condensado foi analisado para a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) presentes, tendo sido demonstrado que 10 % da massa do óleo produzido corresponde aos PAH. Segundo o autor, o aumento da concentração de PAH é devido ao aumento de temperatura da reação secundária, sendo, portanto, possível a otimização do processo buscando a redução da produção destes compostos.

Em 1993, FARCASIU² co-processou pneus e carvão betuminoso do tipo Illinois # 6 pelo período de 1 hora a 425 °C e 13 MPa de pressão de hidrogênio e concluiu que este co-processamento permitiu grande melhoria no processo de liquefação do carvão, sendo que a qualidade dos produtos obtidos foi bastante superior (maior fração de heptano solúvel) à do processo convencional (liquefação térmica de carvão na presença de tetralina como solvente). Este heptano solúvel pode, além de outros usos, ser um bom substituto para o óleo aromático (derivado de petróleo) empregado na confecção de pneus.

Merchant et al.²¹, em 1993, pirolisaram fragmentos de pneus em reatores de batelada para a produção de carbono ativado. Foram obtidos por este processo vários tipos de carbono ativado com área superficial de 500 m²/g, através da ativação do carbono proveniente da pirólise de pneus a 850 °C e sob atmosfera de nitrogênio.

Também em 1993, KIM et al.⁴, aplicaram a combustão a fragmentos de pneus em leito fluidizado à temperaturas de leito entre 700 e 900 °C, e de *freeboard* entre 600 e 800 °C, variando a taxa de excesso de ar entre 0 e 100%. Foram monitoradas as emissões de CO, NO_x e SO₂, os perfis axiais de temperatura e a eficiência de combustão. O autor observou que a eficiência da combustão é mais alta que a do carvão betuminoso e aumenta com o crescimento da taxa de excesso de ar e a temperatura do leito. Também concluiu-se que a concentração de NO_x pode ser correlacionada com a temperatura do leito, a fração de nitrogênio do combustível e a taxa de excesso de ar.

DARMSTADT et al.²², em 1994, comparou as características do negro de fumo comercial ao daquele obtido pela pirólise de fragmentos de pneus por meio de um reator de batelada. Embora a natureza química dos dois tipos de particulados seja semelhante, ocorrem algumas diferenças na natureza química do oxigênio presente na superfície das partículas.

Já em 1995, WILLIAMS et al.²³, pirolisaram fragmentos de pneus em dois modelos de reatores de bancada: um de leito fixo por batelada e um de leito fluidizado. O óleo derivado deste processo foi analisado quanto a seu conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de enxofre (PASH), compostos geralmente mutagênicos e carcinogênicos, usando uma série de separações por meio de cromatografia líquida de coluna. O PASH identificado foi principalmente dibenzotiofeno e metil, dimetil e trimetil dibenzotiofeno, além de naftotiofenos e seus metil derivados. Segundo o autor, a concentração de PASH aumenta com o aumento da temperatura da pirólise.

HARRISON et al.²⁴, em 1995, analisaram os efeitos da adição do óleo de pirólise de pneus (*TPO*) como solvente na liquefação em dois estágios de carvão mineral. Os resultados obtidos apresentaram-se bastante positivos, embora seja recomendado que

a fração do *TPO* em massa não ultrapasse 10%. A desvantagem indicada para este uso é o fato deste óleo não ter um elevado conteúdo de hidrogênio de forma a se tornar um bom “doador” deste elemento. Isto pode ser corrigido pela sua hidrogeneização, produzindo o *HTPO* que é mais efetivo para a dissolução do carvão.

Ainda em 1995, WILLIAMS et al.¹², analisaram três amostras conhecidas de borracha pirolisadas em um analisador termogravimétrico sob atmosfera de nitrogênio a taxas de aquecimento de 5 a 80 K/min. Simultaneamente os maiores componentes da borracha de pneus foram analisados, separadamente e sob as mesmas condições (borracha estireno-butadieno, borracha natural e borracha polibutadieno). Os autores observaram as temperaturas de decomposição de cada tipo de borracha concluindo que a primeira se decompõe a altas temperaturas (picos a 450 °C), a segunda a baixas temperaturas (picos entre 330 e 400 °C) e a última em duas faixas distintas de temperatura (altas e baixas temperaturas, entre 370 e 550 °C).

Em 1995, LEE et al.²⁵ analisaram os efeitos da taxa de alimentação de fragmentos de pneus no reator, concentração de oxigênio, temperatura de pirólise e velocidade do gás de fluidização sobre os produtos obtidos (frações de gás, óleo e carbono, recuperação de energia e poder calorífico do gás). O reator empregado foi um reator de leito fluidizado. As frações e a energia dos produtos mostraram-se independentes da taxa de alimentação dos fragmentos. Com o aumento da temperatura da pirólise aumenta a fração de gás e a recuperação de energia, decrescendo a fração de óleo e permanecendo constante a fração de carbono. Com o aumento da velocidade de gás de fluidização o poder calorífico dos produtos gasosos aumenta linearmente, a taxa de produção de gás total decresce, mas a recuperação de energia permanece constante. Segundo os autores, a temperatura onde a produção de óleo foi maximizada foi de 450 °C produzindo 50% em massa de óleo.

YANG et al.²⁶, em 1995, desenvolveram um modelo quantitativo para a pirólise de fragmentos de pneus em um reator em escala de bancada. Segundo os autores, o modelo destinou-se a previsão do transiente de temperatura e distribuição de densidades das partículas do leito, a taxa de evolução da produção de voláteis, a

alteração da massa, o consumo e o histórico de pressões no reator operando com 1 kg de carga.

Também em 1995, WEY et al.²⁷ estudaram os parâmetros operacionais da pirólise auto-térmica de pneus automotivos em um reator de leito fluidizado em escala de laboratório. Os parâmetros avaliados incluíram: fator de ar, temperatura da pirólise e adição de catalisadores (zeolita e carbonato de cálcio). Os resultados obtidos indicaram que a composição dos hidrocarbonetos líquidos varia significativamente com o fator de ar, que elevadas temperaturas de operação produziram grande fração de constituintes da gasolina e do diesel, que a fração de constituintes da gasolina aumentou devido à adição de zeolita enquanto que a fração dos constituintes do diesel foi favorecida pela adição do carbonato de cálcio.

Neste mesmo ano, BENALLAL et al.²⁸, compararam as características das frações leves do óleo da pirólise de pneus com as frações leves do petróleo. Aproximadamente 71,1% do primeiro e 68% do último foram identificados e comparados, sendo assim levantadas as semelhanças e diferenças dos dois compostos obtidos.

Em 1996, CONESA et al.²⁹ empregaram a pirólise em leito fluidizado, variando a temperatura do leito entre 600 e 900°C, para analisar o comportamento dos 17 principais compostos gasosos emitidos de acordo com a temperatura. Estes resultados foram comparados à formação do metano no leito, considerado neste trabalho como composto de referência. Os resultados mostraram que a fração gasosa total aumentou com a elevação de temperatura de 6,3 até 37,1%, mas que para elevadas temperaturas a fração gasosa tende a reduzir-se lentamente. Também foi apresentado que a formação de metano, hidrogênio, benzeno e tolueno é favorecida pelo aumento no tempo de residência, enquanto etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, acetileno, 1,3-butadieno, e pentano devem ter seu craqueamento facilitado pelo mesmo fator, o que ocasiona uma queda acentuada em suas frações no volume total de gases liberados.

Em 1997, ARENA et al.³⁰ empregaram a gaseificação de pneus em leito fluidizado circulante à temperatura de 850 °C, para analisar a eficiência da conversão de carbono, a fração gasosa específica e a liberação de energia do processo. Segundo os autores, o processo obteve, geralmente, mais que 90% de eficiência de conversão de carbono no intervalo experimentalmente adotado no estudo.

Em 1997, WU et al.³¹ analisaram a influência da umidade e da temperatura na incorporação das partículas de carbono ao material do leito inerte durante a pirólise de pneus em um reator de leito fluidizado. Segundo os autores a temperatura e umidade alteram a adesão das partículas, uma vez que esta é função das forças de van der Waals (forças devidas às ligações entre sólidos e líquidos). Este efeito promove uma conseqüente alteração na velocidade mínima de fluidização e na elutriação das partículas de carbono.

ARENA et al. (1997)³² realizaram ensaios de gaseificação de TDF (*Tire Derived Fuel*) em reator de leito fluidizado, analisando os parâmetros de eficiência de conversão do carbono e fração específica de gás. A eficiência da conversão obtida chegou a valores geralmente acima de 90%.

Em 1998, MILLER et. al.³³ investigaram os efeitos da re-queima, a partir da combustão de fragmentos de pneus, de gases com elevada taxa de NO. Para simular gases com elevada taxa de NO, foi empregada a queima de gás natural com injeção de amônia. Os resultados foram altamente positivos apresentando reduções de NO_x da ordem de 20 a 63%, o que, segundo os autores, credencia a combustão de fragmentos de pneus como uma possível alternativa para a redução da emissão deste poluente.

LEVENDIS et al. (1998)³⁴ faz uma correlação entre as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) na combustão de carvão mineral e pneus. Os autores mostram que a fração de CO e de PAH é muito mais alta nos pneus que no carvão, mas as quantidades relativas individuais dos PAH nos efluentes da queima de ambos combustíveis são similares. Fixando-se o mesmo fator de ar para os dois combustíveis, observou-se que a quantidade de PAH decresceu com o aumento da temperatura, enquanto que o CO teve comportamento oposto. Este

comportamento atingiu seu ápice a cerca de 1.300 °C, quando os PAH atingiram níveis abaixo do detectável (abaixo de 0,7 µg/g de combustível) enquanto que o CO atingiu seu valor máximo.

Como se pode perceber, as linhas de pesquisa adotadas conduzem ao emprego, principalmente da pirólise e da combustão para o processamento de pneus automotivos, com os objetivos principais da avaliação da produção, respectivamente, da fração líquida ou gasosa e da fração sólida.

A pirólise tem sido utilizada com frequência com o objetivo de otimizar a obtenção do óleo, visando a investigação de sua composição, características de sua produção e composição dos gases efluentes do processo. Já a combustão, por suas características, tem sido empregada para a produção das cinzas, cuja composição tem sido investigada com os principais objetivos de utilização como negro de fumo e como carbono ativado.

3. REVISÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1 Introdução

Devido à similaridade da composição dos sub-produtos obtidos pelos três processos, e uma vez que este trabalho visa a análise qualitativa e não quantitativa destes sub-produtos, foi feita a opção do emprego de apenas um destes processos para a termoconversão de pneus automotivos. Uma vez que a pirólise exigiria adaptações no aparato montado no sentido de aumentar a vazão de gás inerte, enquanto que, a combustão exigiria maior isolamento térmico no módulo inferior destinado a suportar temperaturas mais elevadas, optou-se pelo emprego da gaseificação em leito fluidizado.

Para efetuar a análise dos sub-produtos gasosos foi empregada a Técnica de Cromatografia Gasosa, destinada a detectar a composição química destes materiais.

Este capítulo descreve os conceitos envolvidos no processo de gaseificação, na técnica de Leito Fluidizado e na técnica de Cromatografia Gasosa.

3.2 Conceitos Básicos Empregados

3.2.1 Pirólise, Gaseificação e Combustão

A pirólise é o processo de termoconversão realizado sob atmosfera isenta de oxigênio e proporcionado pela adição de calor a um material carbonáceo. Com a progressiva injeção de oxigênio, vapor d'água e CO_2 este processo evolui para a gaseificação, onde ocorre a oxidação parcial do material. Com a adição de oxigênio em excesso tem-se a combustão, onde deve ocorrer a oxidação total do material. Na combustão ocorre a liberação da energia correspondente às reações exotérmicas, o que acarreta o aumento da temperatura, especialmente na zona de *freeboard*. Na Figura 10 é apresentada de forma esquemática a sucessão de etapas da termoconversão.

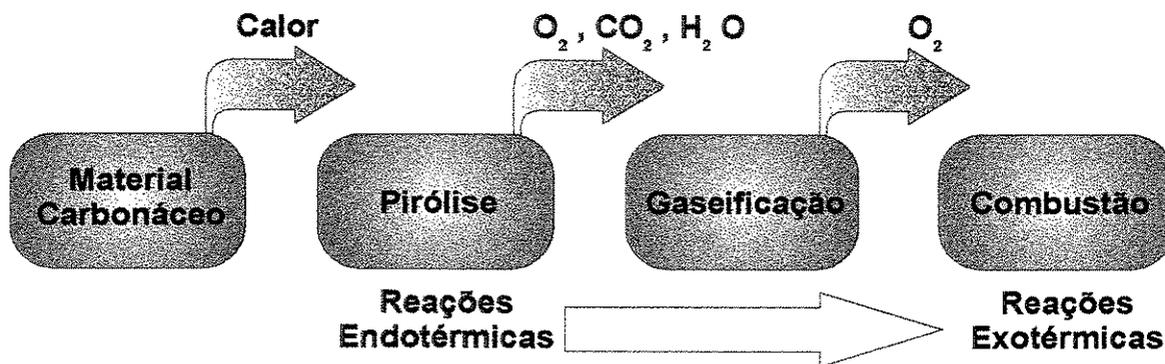


Figura 10 - Etapas da Termoconversão

3.2.2 A Técnica de Leito Fluidizado

A técnica de fluidização gás - sólido foi, a princípio, usada industrialmente no processo Winkler para a gaseificação de carvão nos anos 30, mas por vários motivos o processo não encontrou aplicação e, a técnica acabou por não se desenvolver até o começo da Segunda Guerra Mundial³⁵. Então, um grupo de companhias, que incluíam a Standard Oil New Jersey, M. W. Kellogg, Shell e Universal Oil Products, em um empenho destinado, primeiramente, à exploração do método de quebra catalítica para fabricação da gasolina, desenvolveram um processo de sólidos fluidizados, que foi a base de todos os desenvolvimentos subsequentes neste campo. Seguiram-se ao Fluidized Catalytic Cracking (FCC) inúmeros processos utilizando conceitos de sólidos fluidizados. Leito fluidizado é apenas um dos muitos tipos de reator, desenvolvidos na indústria, para reações de sólidos-gases, mas tem um grande número de vantagens em relação aos outros modelos.

A técnica consiste na introdução de um fluxo gasoso na direção vertical e no sentido ascendente, forçado a atravessar um leito composto por material granulado inerte (geralmente areia ou alumina). Os regimes de leito fluidizado possíveis são apresentados na Figura 11. Estes regimes são dependentes da vazão de gás forçada através do leito, passando da situação de leito estacionário (vazão nula) à de completo transporte das partículas do leito (vazão máxima).

O material a ser processado é incorporado a este leito, recebendo deste a energia necessária para a sua decomposição térmica durante o processo.

A técnica de leito fluidizado proporciona grande movimentação interna na região de fluidização, o que acaba por homogeneizar a temperatura em seu interior e permitir o surgimento de pirólise, combustão e redução simultaneamente em vários pontos dispersos pelo leito.

Como principais vantagens deste tipo de reator pode-se citar: possibilidade de processar tanto sólidos quanto líquidos, custo de manutenção relativamente baixo, concepção e projeto simples, vida útil longa e uma eficiência de queima superior aos outros tipos de reator (devido à grande área de contato).

As principais desvantagens levantadas para o reator de leito fluidizado são a difícil remoção de cinzas sinterizadas retidas no leito e a necessidade de interrupção no processamento para manutenção. No caso do material a ser processado possuir cinzas passíveis de se fundir à temperatura de operação do leito, o reator deve operar com temperaturas abaixo de sua eficiência, sob pena de que, havendo a formação de blocos de sinterizado, ocorra a obstrução da placa distribuidora podendo ocasionar até o colapso do leito.

3.2.2.1 Diâmetro Médio das Partículas

Para a definição dimensional das partículas do leito, considera-se cada uma delas como se fosse uma esfera, sendo que a média dos diâmetros define o diâmetro médio da partícula. Para a obtenção de tal parâmetro é empregada a metodologia tradicional de análise granulométrica através de peneiramento. A expressão empregada para este fim é a apresentada a seguir:

$$d_m = \frac{1}{\sum_i (x_i / d_i)} \quad (3.1)$$

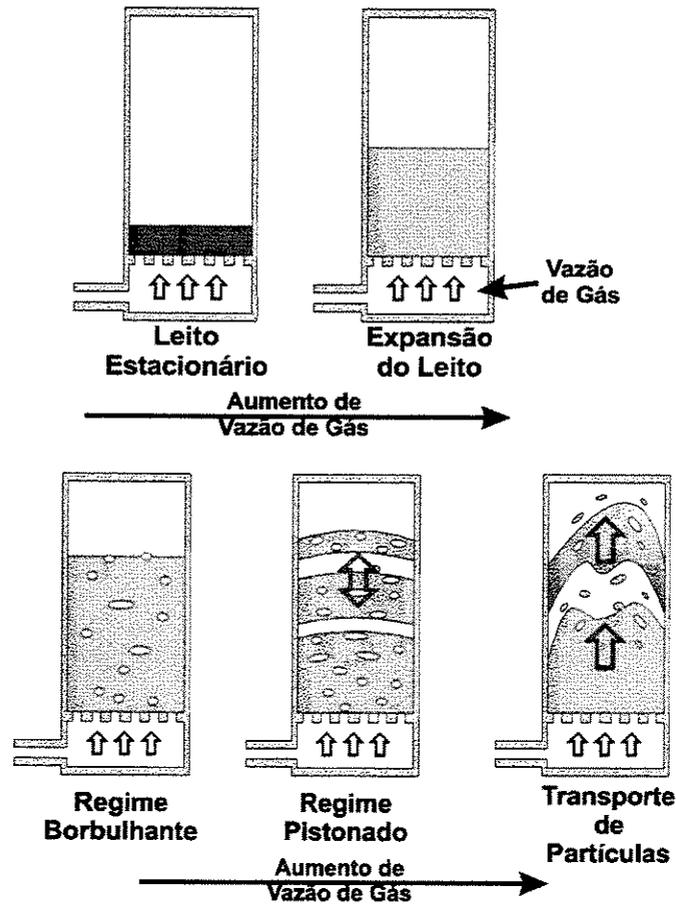


Figura 11 - Regimes de Leito Fluidizado

3.2.2.2 Esfericidade da Partícula

A esfericidade de uma partícula é a relação entre a área superficial de uma esfera de mesmo volume desta partícula e seu volume real. É uma forma de determinar a proximidade da forma desta partícula com a de uma esfera de mesmo volume. Uma partícula esférica seria representada por uma esfericidade igual a 1,0 enquanto que, qualquer outra forma teria esfericidade sempre inferior a este valor.

$$\phi = \frac{\text{Área superficial de uma esfera de mesmo volume}}{\text{Área superficial da partícula}} \quad (3.2)$$

3.2.2.3 Porosidade

É a relação entre o volume ocupado pelos espaços vazios de um sólido granular, e o volume total ocupado por este sólido. É dada pela expressão:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right) \quad (3.3)$$

3.2.2.4 Velocidade Mínima de Fluidização

O parâmetro mais elementar da técnica de leito fluidizado é a velocidade mínima de fluidização, que é entendida como sendo a menor velocidade do fluxo de gás necessária para que ocorra a fluidização das partículas constituintes do leito³⁶.

Para que cada partícula se desloque verticalmente para cima em relação ao leito, deve receber uma força ascendente, no mínimo, equivalente a seu peso. Assim, a passagem de um fluxo de gás através do leito provoca um aumento gradativo da pressão ascendente até que esta equilibra a pressão contrária exercida pela massa de inerte do leito. Neste momento ocorre a expansão, através do aumento do índice de vazios na massa de material inerte.

A perda de carga, provocada no gás devido à sua passagem através do leito, é função da velocidade do gás de fluidização, conforme o diagrama mostrado na Figura 12. Quando é atingida a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) esta tendência de crescimento é substituída por um patamar. A partir deste ponto, nenhum aumento de velocidade provoca significativa variação na perda de carga do leito. No entanto, com o incremento da velocidade, percebe-se também o surgimento gradativo de oscilações de pressão resultantes do regime borbulhante que se estabelece para grandes velocidades de gás, até a velocidade em que passa a ocorrer a perda de material do leito devido à elutriação das partículas.

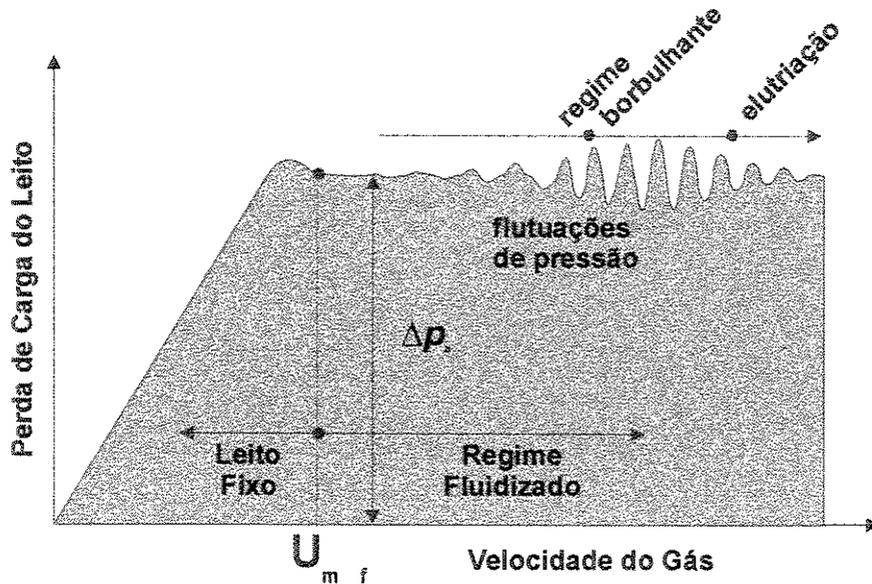


Figura 12 - Perda de Carga no leito x Velocidade do Gás

Quando o leito assume o regime fluidizado a perda de carga deste passa a ser suficiente para equilibrar o peso das partículas de inerte nele contidas. Assim temos que³⁶:

$$\Delta p_b = \frac{M}{\rho_b \cdot A} \cdot (\rho_b - \rho_g) \cdot g \quad (3.4)$$

Para a maior parte dos casos (na ausência de elevada pressão estática) a densidade do gás é desprezível em relação à da partícula o que leva à simplificação da expressão anterior:

$$\Delta p_b = \frac{M}{A} \cdot g \quad (3.5)$$

A expressão empírica de Ergun³⁶ para a determinação da velocidade mínima de fluidização é apresentada em (3.6)

$$Ar = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f)}{\varphi^2 \cdot \varepsilon_f^3} \cdot Re_{mf} + \frac{1.75}{\varphi \cdot \varepsilon_f^3} \cdot Re_{mf}^2 \quad (3.6)$$

onde,

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_m^3}{\mu_f^2} \quad \varepsilon_f = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right)$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot U_{mf} \cdot d_m}{\mu_f}$$

3.2.2.5 Elutriação

Elutriação é a perda de material do leito causada pelo aumento da velocidade do fluxo de gás de fluidização acima de uma velocidade limite. Esta velocidade limite é denominada velocidade terminal (U_t) e é determinada por meio de equações empíricas ou por meio de experimentação.

3.2.2.6 Fator de Ar

Define-se Fator de Ar a razão entre as relações ar/combustível real e estequiométrica.

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_{ar}}{m_c}\right)_{Real}}{\left(\frac{m_{ar}}{m_c}\right)_{Estequiométrica}} \quad (3.7)$$

Este fator é uma quantificação do excesso (ou falta) de ar, tomando-se como referência o volume de ar estequiométrico, disponibilizado durante o processamento do combustível.

Um fator de ar unitário (ou maior que 1,0) é aplicado, em geral, à combustão, permitindo a completa oxidação dos compostos. Já a pirólise é, por definição, o processamento de um combustível na completa ausência de ar ($\phi=0$). A gaseificação é o processo intermediário, onde se aplica um volume de ar inferior ao necessário para a completa combustão do material. Assim a gaseificação favorece a formação de algumas regiões do leito contendo combustão e outras contendo degradação e

decomposição térmica, de forma que as reações exotérmicas proporcionadas pela presença de algum oxigênio, fornecem a energia necessária para as reações endotérmicas das regiões sem oxigênio.

3.2.2.7 Mecanismo de Formação das Partículas de Carbono

Segundo WU et al.³¹, quando os fragmentos de pneus são alimentados no leito fluidizado a elevadas temperaturas, ocorre a secagem instantânea das partículas de pneu, misturadas ao inerte. Em seguida estas partículas são imediatamente queimadas, havendo um rápido acréscimo de temperatura do leito. Quando a superfície da partícula atinge certa temperatura, a pirólise passa a ocorrer juntamente com as reações de oxidação térmica. Quando os fragmentos são sujeitados a temperaturas na faixa entre 350 e 600°C, e com baixa taxa de oxigênio, sua superfície aquece e sua degradação e decomposição são favorecidas. Com elevada taxa de oxigênio ocorre a oxidação do material. Os vapores ou produtos voláteis são gerados a partir de uma grande variedade de hidrocarbonetos, que são chamados produtos primários. Estes produtos, gerados a elevadas temperaturas, e submetidos a um tempo de residência suficiente, passam a fazer parte de novas reações, como o craqueamento, a repolimerização, a recondensação, a oxidação e a redução. Estas reações são denominadas reações secundárias e, são as responsáveis pela maior parte dos produtos finais formados pelo processo.

O mecanismo das reações secundárias e da formação das partículas de carbono no leito foi explicado por Donnet e Voet (citados por WU et al.³¹) e é apresentado na Figura 13.

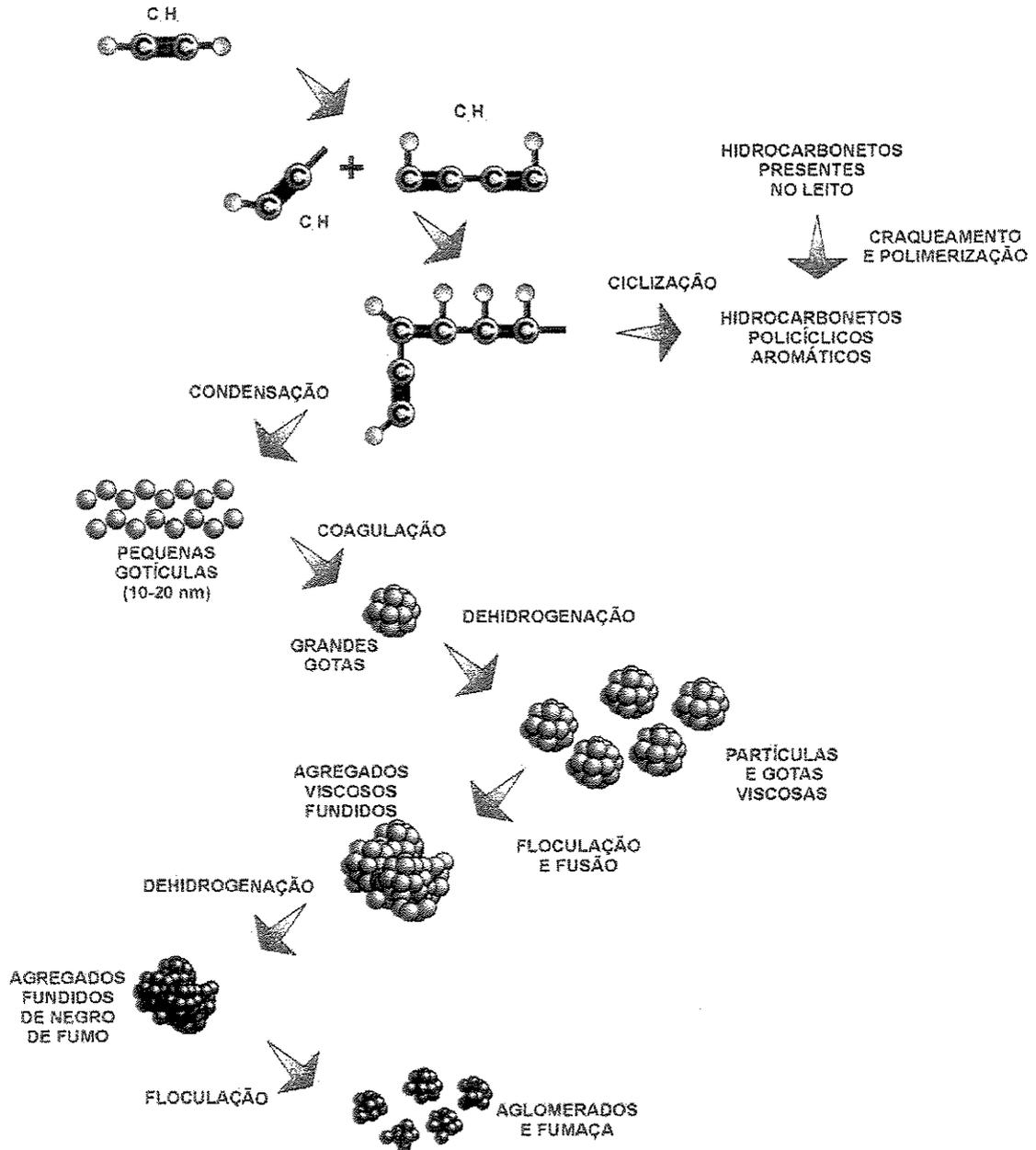


Figura 13 - Mecanismo de Formação de Carbono nas Reações Secundárias³¹

3.2.3 A Cromatografia Gasosa

A Cromatografia pode ser definida como um método físico-químico de separação, na qual os constituintes da amostra a serem separados são divididos em duas fases: uma estacionária e de grande área e, a outra, um fluido insolúvel, que percola através da primeira³⁷.

A Fase Estacionária (FE), de um modo geral, é introduzida em um tubo (coluna cromatográfica). A Fase Móvel (FM) líquida ou gasosa é bombeada continuamente, a velocidade constante, através da coluna (Figura 14). Com a passagem da fase móvel através da coluna, as substâncias que a compõem começam a migrar com velocidades diferentes entre si, de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as da fase estacionária. Na saída da coluna cromatográfica instala-se um detetor que monitora a passagem das substâncias separadas, transmitindo a um registrador um sinal proporcional à sua concentração. O gráfico obtido desta maneira é denominado cromatograma (Figura 15). A interpretação deste diagrama é feita através da proporção em massa de cada composto em relação ao todo representado pela amostra, onde a fração correspondente a um determinado gás é proporcional à área contida sob o pico que o representa no diagrama, e a soma de todas as áreas representa o 100% em massa do analito.

As forças de interação moleculares entre o soluto e a fase estacionária podem ser classificadas em:

- a) **Forças de Orientação:** são forças resultantes de dipolos permanentes;
- b) **Dipolo Induzido:** interação entre um dipolo permanente e um induzido;
- c) **Dispersão:** são forças que ocorrem entre todas as moléculas devido à formação de dipolos instantâneos (única força atrativa existente entre compostos não polares);
- d) **Forças de Interação Específica:** são forças que resultam da ligação química (formação de complexos, pontes de hidrogênio, etc.) entre as moléculas do soluto e da fase estacionária.

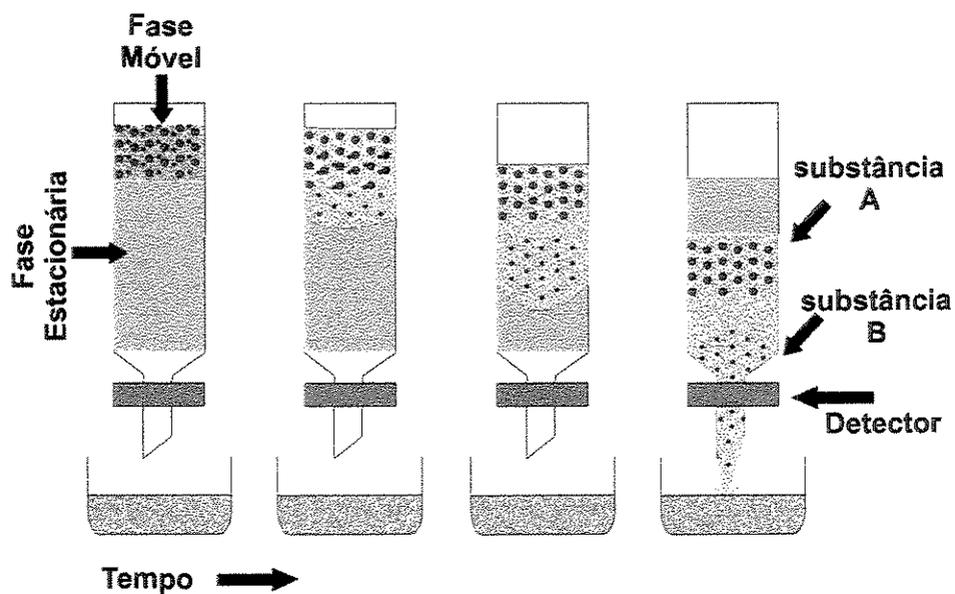


Figura 14 - Seqüência de eventos na separação cromatográfica

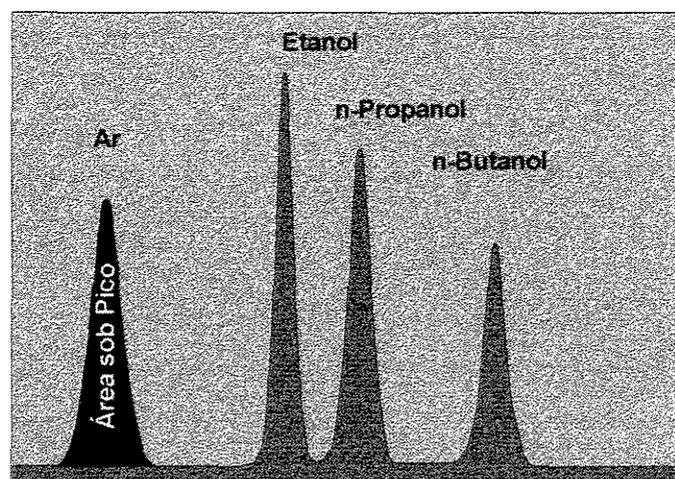


Figura 15 - Cromatograma Esquemático

De acordo com o estado físico em que estas fases se apresentam classificam-se quatro situações distintas³⁷:

- Cromatografia Gás - Sólido (CGS)
- Cromatografia Gás - Líquido (CGL)

- Cromatografia Líquido - Sólido (CLS)
- Cromatografia Líquido - Líquido (CLL)

Gases ou Substâncias volatilizáveis podem ser separados através da cromatografia gasosa. A cromatografia gás-sólido é freqüentemente utilizada para a análise de gases permanentes e compostos apolares de baixa massa molecular. Na análise de substâncias líquidas, procede-se a vaporização do analito que, então, é arrastado junto ao fluxo de gás que compõe a fase móvel.

A cromatografia gás-líquido é atualmente o tipo mais empregado (cerca de 95% do total de aplicações) o que é devido, principalmente, à grande variedade de fases estacionárias líquidas disponíveis no mercado³⁸. Neste tipo, a fase estacionária é composta por um líquido pouco volátil, recobrando um suporte sólido.

Ao longo deste trabalho estaremos empregando a cromatografia gasosa (Figura 16) para a detecção dos compostos gasosos presentes após a gaseificação.

Os detectores são os componentes responsáveis pela identificação dos compostos. Os mais empregados são: Detector de Condutividade Térmica (DCT), Detector de Ionização (DIC), Detector de Captura de Elétrons (DCE), Detector Fotométrico de Chama (DFC), Detector Termo Iônico (DTI).

O Detector de Condutividade Térmica (DCT) é de resposta universal, não destrutivo, sensível a concentração da substância na amostra. Seu funcionamento se baseia no princípio de que um corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o rodeiam. Trata-se de um filamento metálico em espiral aquecido, ou um termistor (semi-condutor de óxidos metálicos terras raras fundidos) dentro de um bloco metálico aquecido.

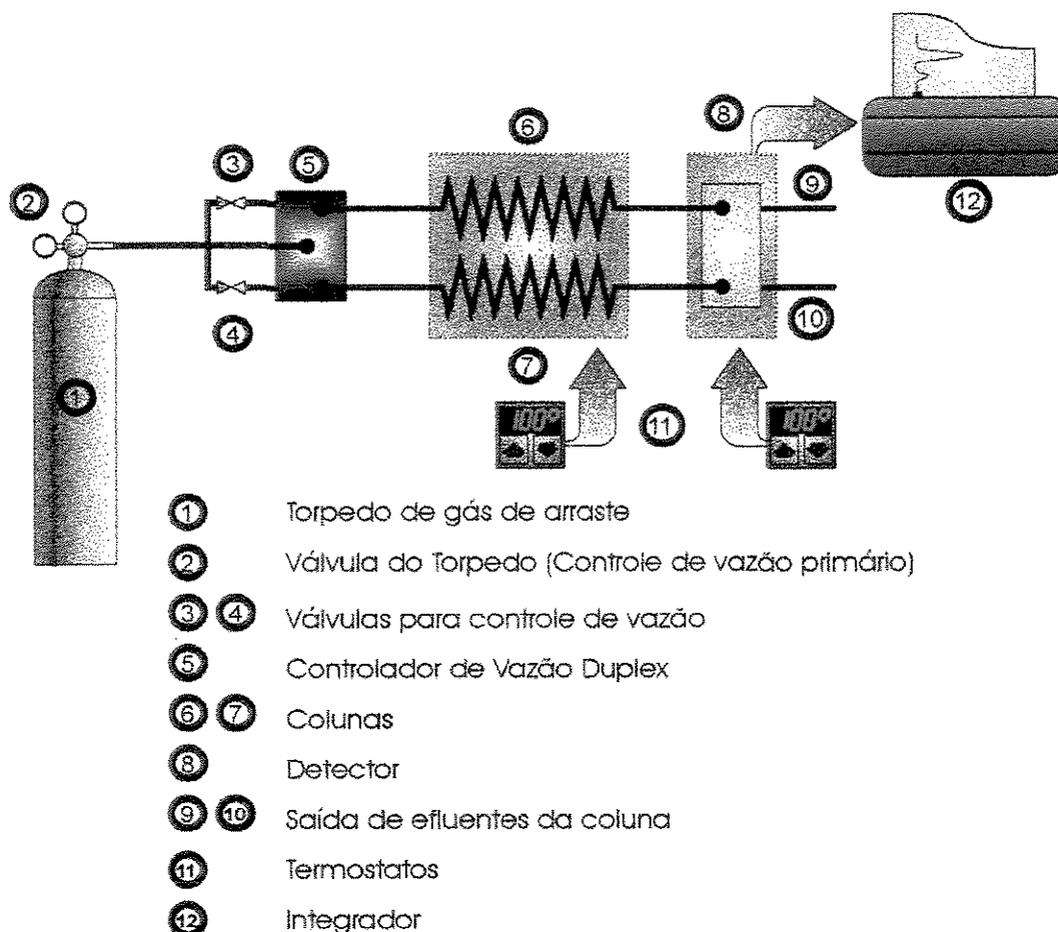


Figura 16 - Aparelhagem Empregada na Cromatografia Gasosa

No detector dois pares de filamento compõem uma ponte de Wheatstone (Figura 17), sendo que um dos pares é imerso no gás de arraste puro, enquanto que o outro par é imerso no efluente da coluna cromatográfica. A passagem de um determinado gás (juntamente com o gás de arraste) por esta seção, provoca um desequilíbrio momentâneo na ponte. Este desequilíbrio não existe quando apenas o gás de arraste atravessa os dois pares de filamentos simultaneamente. Esta reação do detector gera uma variação no sinal que é registrada no cromatograma.

Este tipo de detector é o mais adequado para a utilização proposta por este trabalho.

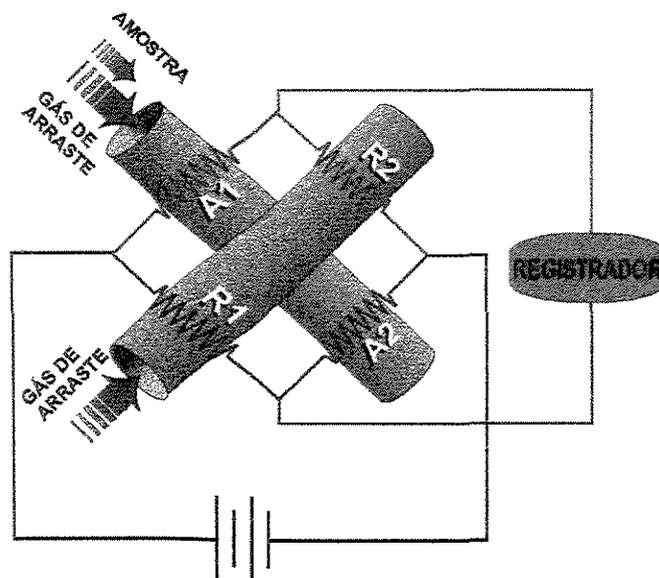


Figura 17 - Esquema de Funcionamento do Detector

3.2.4 Determinação de Poder Calorífico através de Bomba Calorimétrica

A bomba calorimétrica é um equipamento freqüentemente utilizado para a determinação do poder calorífico de combustíveis sólidos e líquidos. A metodologia é descrita detalhadamente pela norma ASTM D 2015-77. Coloca-se uma determinada quantidade do combustível dentro de um recipiente de metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão (cerca de 30 kg/cm²). Deve-se mergulhar, então, a bomba em um recipiente com parede dupla contendo considerável massa de água em seu interior. Dá-se, em seguida, ignição na amostra contida na bomba. Após a ignição deve-se acompanhar a curva de aumento de temperatura da massa de água, até sua estabilização.

A determinação do poder calorífico da amostra de combustível é obtida através da conversão da variação da temperatura da água contida no recipiente externo em calor. Esta conversão é realizada através do prévio conhecimento do equivalente em água do calorímetro, o que pode ser feito através da padronização (queima de um combustível de poder calorífico conhecido). É usual o emprego de 1,0 g de ácido benzóico nesta padronização.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

O trabalho foi dividido nas etapas que se seguem, onde efetuou-se o processo de gaseificação dos fragmentos de pneus (borracha) isentos das malhas metálicas:

1. **Projeto e Montagem** do aparato (reator, sistema de alimentação, de coleta de óleo e de tratamento de efluentes);
2. **Obtenção de Material de Consumo** para a fase experimental (fragmentos pré-processados adquiridos de empresa do ramo de reciclagem de pneus);
3. **Fase Experimental**: ensaios de gaseificação;
4. **Análises** químicas, físicas e calorimétricas dos subprodutos e efluentes;
5. **Tratamento Estatístico e Análise dos Dados**, de maneira a apresentar conclusões sobre a viabilidade e as vantagens e desvantagens do processo.

4.2 Descrição da Montagem

4.2.1 Sistema Alimentador

Para a alimentação do reator foi construído um silo superior em chapa de 4 mm de espessura de aço 1020, soldado com arco elétrico. Na saída deste silo foi montada uma rosca transportadora, movida por um moto-redutor elétrico.

Na segunda etapa da alimentação, a borracha passa por um silo inferior, antes de entrar no reator, também composto por uma rosca transportadora movida por outro moto-redutor. Devido à proximidade do reator (temperatura de operação de aproximadamente 750 °C) esta rosca possui um sistema de refrigeração interna, por meio de dois tubos, sendo o interno para entrada de água fria e o externo para saída de água quente.

4.2.2 Componentes do Reator

4.2.2.1 Plenum

Câmara destinada à expansão dos gases provenientes do aquecedor, construída em chapa de aço 1020, com espessura 5 mm, revestido com fibra cerâmica KAOWOOL (60 mm de espessura), recoberta por uma camada de 2 mm de argamassa refratária. Este componente é separado dos módulos superiores por meio do distribuidor (placa circular em aço inox, perfurada a cada 10 mm por orifícios de cerca de 1 mm de diâmetro).

4.2.2.2 Módulos Superiores

O reator é composto por três módulos, todos construídos em tambores de 200 litros. Cada módulo recebeu flanges parafusadas de aço carbono 1020 (espessura 4 mm) e uma camada de cerca de 130 mm de fibra cerâmica KAOWOOL. Os dois módulos inferiores possuem também camada de concreto refratário (espessura 60 mm) e o módulo superior possui camada de cerca de 3 mm de argamassa refratária. Todos os módulos receberam termopares.

4.2.3 Ciclone

O removedor ciclônico de sólidos foi montado por meio de flanges à saída do terceiro módulo do reator após uma junta de expansão em aço inox.

4.2.4 Coleta de Cinzas

Composto por tambor de 200 litros de aço carbono 1020 com furo central (diâmetro 120 mm) utilizado para a ligação (por meio de flanges) ao tubo de aço inox localizado à saída do primeiro ciclone. Destinado à coleta das cinzas e do material particulado liberado após o processamento. Este componente é montado sobre um suporte móvel de modo a permitir sua fácil locomoção.

4.2.5 Condensador

O Condensador é constituído por dois tambores de aço inox ligados por flanges, abertos em uma das suas bases, onde são parafusados. Internamente possuem serpentina de cobre de aproximadamente 56 metros de comprimento, que quando percorrida por água à temperatura ambiente refrigera os gases, produtos do processamento, condensando parte destes.

A tubulação de entrada e saída do gás no condensador é de aço inox, de diâmetro 4", soldadas com solda prata, fazendo uso do maçarico com oxi-acetileno, e flangeadas para possibilitar desmontagem futura.

4.2.6 Coleta de Óleo

Situada na sequência do condensador se destina a recolher os compostos condensados. É constituída por três recipientes de aço inox sequencialmente posicionados. Estes compostos são ligados por cotovelos de 90°, de aço inox, flangeados, sendo que a entrada do primeiro é a saída do condensador e a saída do terceiro é ligada à chaminé.

4.2.7 Chaminé

A chaminé é constituída em quase toda a sua extensão (cerca de 40,0 metros de comprimento) por tubos de aço 1020 de diâmetro 6" e paredes de 3 mm de espessura, divididas em várias seções flangeadas, para permitir maior facilidade de desmontagem. A fixação geral da chaminé foi realizada por meio de mãos francesas e de abraçadeiras.

4.2.7.1 Flare

O queimador de gases situado à saída da chaminé, foi construído em chapa de aço inox de 3 mm de espessura, calandrada e soldada em círculos sobrepostos, com três parafusos "prisioneiros" para fixação à tubulação da chaminé. Foram instaladas cinco saídas de GLP interligadas entre si por tubulação de cobre.

4.3 A Configuração Final

O gaseificador foi construído conforme o esquema de funcionamento da Figura 18 e com base no projeto de reator apresentado na Figura 19.

Nos ensaios os fragmentos foram processados de forma a serem determinados parâmetros operacionais do reator como fator de ar ideal para o processo, composição e reatividade das cinzas, composição e qualidade do óleo obtido e parâmetros de projeto como a eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes, a eficiência da remoção de óleo dos gases liberados e o nível de contaminação das cinzas coletadas no ciclone.

O material de alimentação, obtido junto a uma empresa do ramo de reciclagem de pneus, foi processado por meio de um fragmentador, de maneira a serem obtidos grãos com dimensões consideradas adequadas para uma maior eficiência do processo de gaseificação⁴.

De maneira a garantir condições de regime no reator, o perfil de temperaturas foi monitorado através de termopares tipo K e a quantidade de carbono não queimado foi determinada através da coleta das cinzas depositadas no ciclone, estas cinzas foram pesadas e analisadas de maneira a determinar a eficiência da queima. Estes termopares estão conectados a um sistema de Aquisição de Dados via Interface Paralela que transmite as leituras para software apropriado (*Work Bench*), permitindo o posterior tratamento e análise do dados.

O fluxo de gás passa através de um separador de sólidos ciclônico onde as partículas sólidas são coletadas. Foi construído um condensador ligado a três recipientes que recebem o óleo decorrente do processo. Passa-se então para a fase de análise do óleo obtido, por meio da determinação de seu poder calorífico e da análise de suas características químicas e físicas. Nesta fase foi analisada a adequação dos sistemas de tratamento dos efluentes e do óleo.

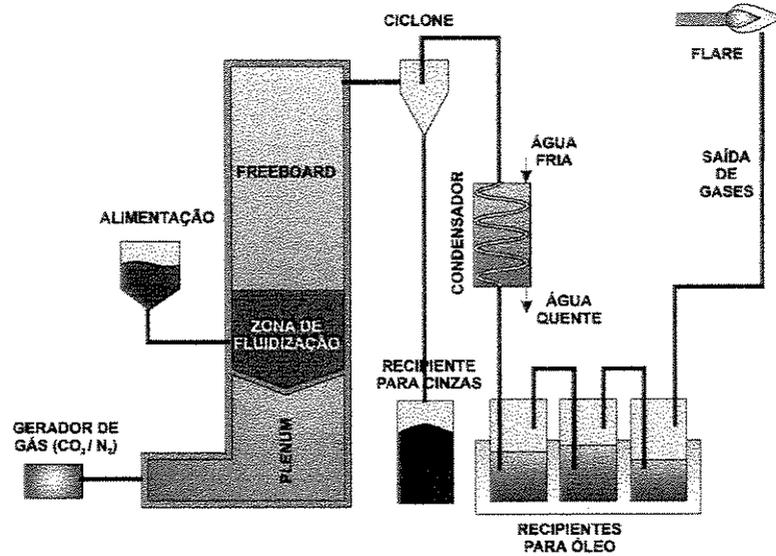
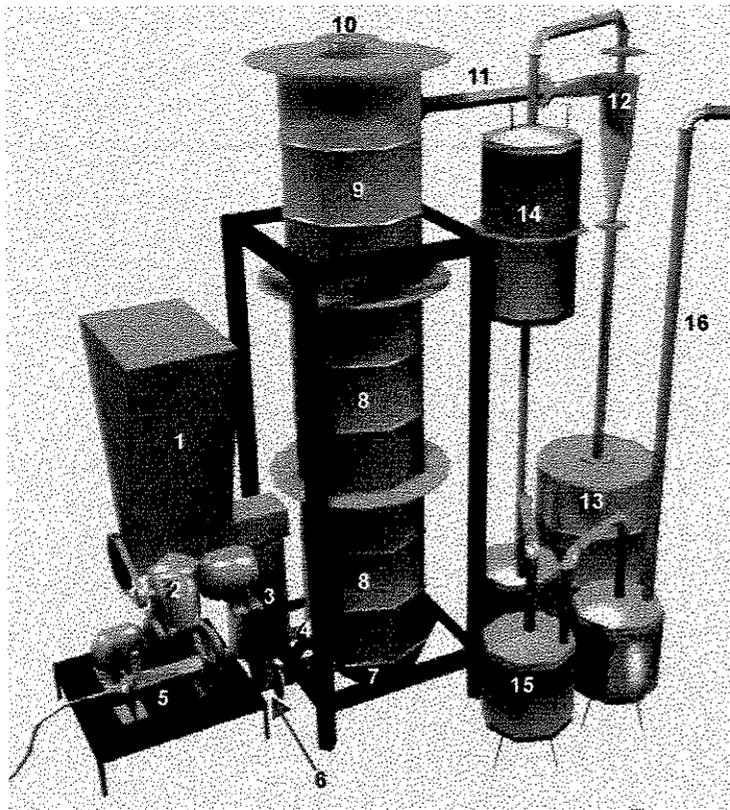


Figura 18 - Esquema de montagem básica para pirólise de pneus.



Legenda dos Componentes do Reator:

- 1) Silo Superior (Fragmentos de Pneus);
- 2) Moto-Variador (Dosador de Fragmentos);
- 3) Silo Inferior (Alumina / Fragmentos);
- 4) Duto de Alimentação do Leito;
- 5) Refrigeração da Rosca Alimentadora;
- 6) Pré-Aquecedor;
- 7) Plenum;
- 8) Região do Leito do Reator;
- 9) Zona de FreeBoard;
- 10) Selo de Segurança;
- 11) Junta Expansora;
- 12) Ciclone;
- 13) Coleta de Cinzas;
- 14) Condensador;
- 15) Coleta de Óleo;
- 16) Saída para a Chaminé.

Figura 19 - Maquete da configuração final do Reator

4.4 Fases da Montagem

A primeira fase da montagem consistiu na confecção dos módulos do corpo do reator, destacando-se a fase de concretagem dos elementos de concreto refratário, seu posicionamento no interior das paredes externas do reator e o preenchimento do espaço intermediário com manta cerâmica KAOWOOL. Também nesta fase foram instalados os termopares no interior dos módulos. Em seguida foi realizada a montagem do conjunto sobre um suporte metálico (Figuras 20 à 25).

Foram então confeccionadas como peças avulsas o condensador, o flare e o plenum, bem como os recipientes de coleta de óleo.

Após o posicionamento do reator, foi realizada a instalação dos primeiros sistemas de coleta e separação (removedor ciclônico de sólidos, condensador e sistema de coleta de óleo). Em seguida foi realizada a montagem das ligações de ar comprimido, GLP, eletricidade e água para refrigeração e a confecção do pré-aquecedor.

Iniciou-se, então, a fabricação dos componentes do sistema alimentador, ainda de forma isolada do conjunto (Figura 27).

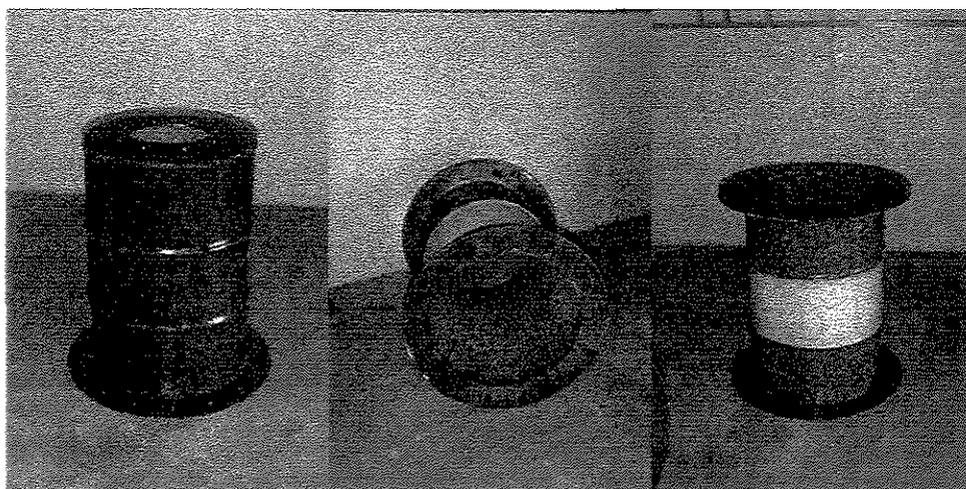


Figura 20 - Início da preparação dos Módulos do Reator



Figura 21 - Conclusão dos Módulos do Reator

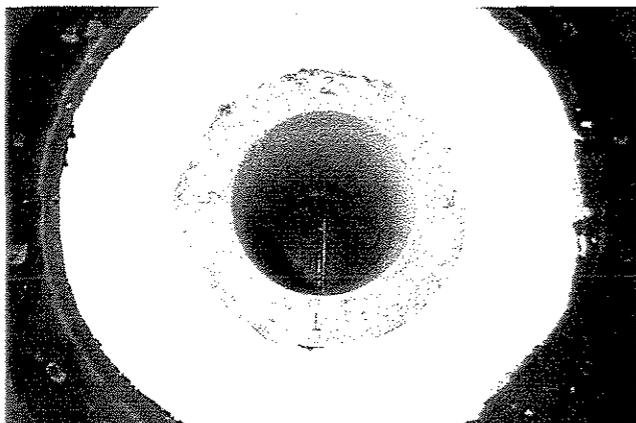


Figura 22 - Detalhe do Módulo Inferior

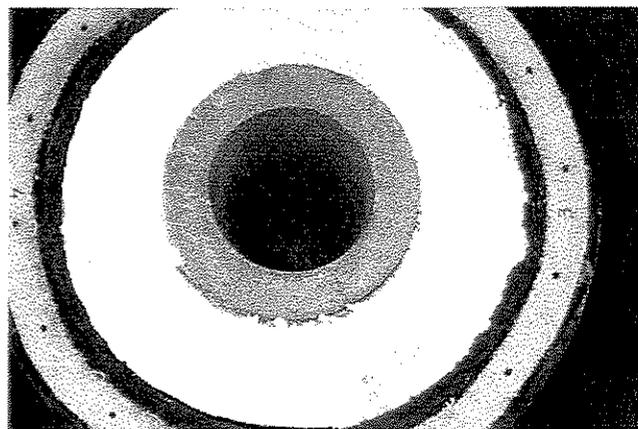


Figura 23 - Detalhe do Módulo Intermediário

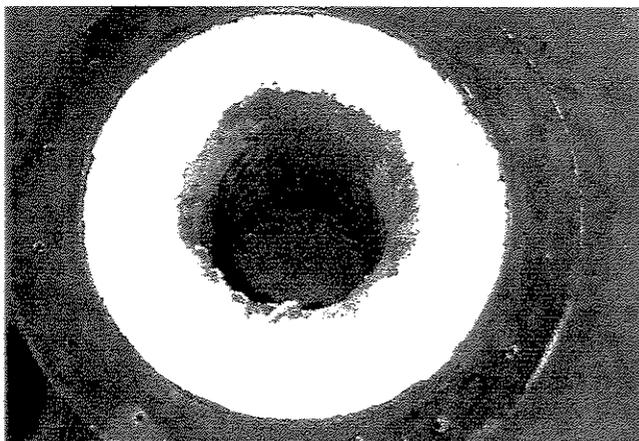


Figura 24 - Detalhe do Módulo Superior

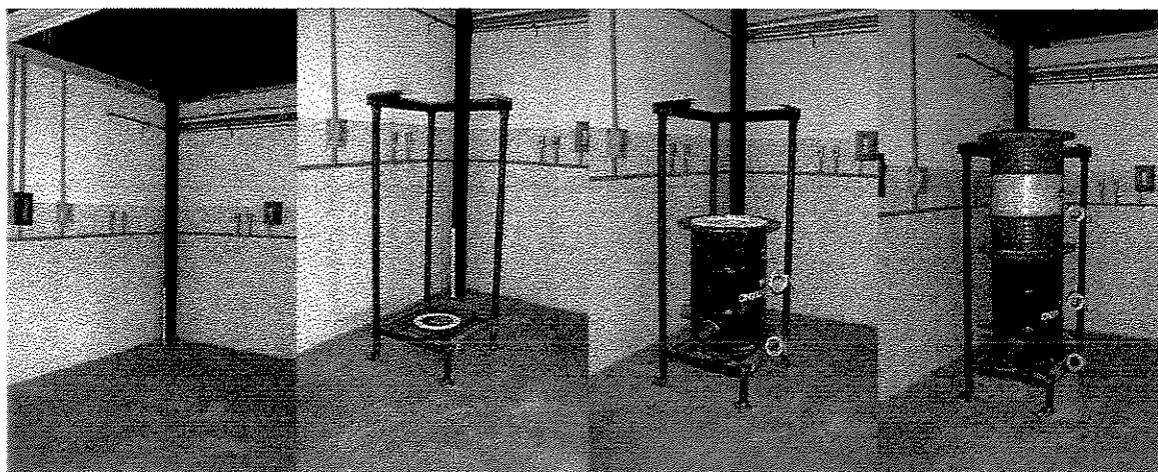


Figura 25 - Fases da Montagem do Corpo do Reator

Finalmente, foi executada a montagem da chaminé e o posicionamento e ligações do *flare*. Nesta fase foi efetuada a instalação do programador de combustão, eletrodo de ignição e sensor de chama, bem como seu posicionamento junto ao pré-aquecedor (Figura 29) o que permitiu o início da fase de testes deste sistema (Figura 30).

Após a conclusão do alimentador, passou-se à fase de calibração deste componente, bem como a instalação do sistema de aquisição de dados. Foram instalados, ao todo, dezoito termopares assim distribuídos: entrada e saída da água de refrigeração do alimentador (2), plenum (1), leito (2), concreto refratário interno e externo (2), *freeboard* (1), entrada do ciclone (1), saída do ciclone e entrada do condensador (1), saída do condensador (1), entrada e saída de água do condensador

(2), recipiente de óleo 01 (1), recipiente de óleo 02 (1), saída do recipiente 03 para a chaminé (1), placa de orifício (1), *flare* (1). Também foram instalados 1 sensor de pressão no leito, 1 tacômetro no motor do silo superior e 2 medidores de fluxo (de ar comprimido e de água de refrigeração). Os termopares que monitoram o corpo do reator estão posicionados da maneira apresentada na Figura 26.

Foi efetuada a ligação da chaminé ao cromatógrafo a gás por meio de um tubo de cobre, com uma válvula de agulha, conexão de dois filtros e uma pequena bomba de vácuo destinada a forçar a passagem da amostra pelo cromatógrafo.

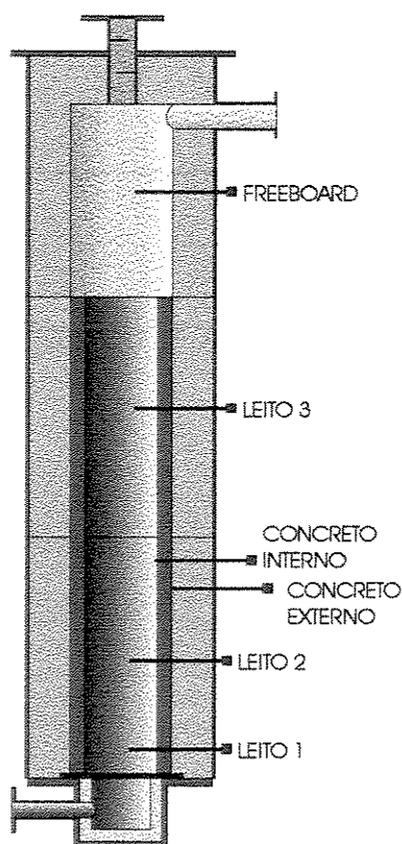


Figura 26 - Posicionamento dos Termopares no Reator

Passou-se então aos testes de funcionamento do *flare* e bem como do pré-aquecedor no leito (ainda sem alumina). Os testes deste componente indicaram a necessidade de aumento das pressões de ar e GLP no leito após a ignição de forma a evitar a sucção e conseqüente apagamento da chama. Também os testes com o *flare*

demonstraram a importância de ajustes (posteriormente realizados) em sua geometria, devido ao apagamento pelo vento.

Realizadas as alterações no pré-aquecedor, procederam-se os testes de fluidização a frio, de forma a verificar as condições de operação do sistema, carregamento de alumina a partir do silo inferior e monitoramento da pressão do leito.

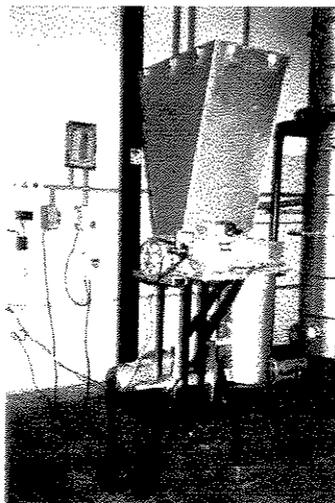


Figura 27 - Montagem do Alimentador

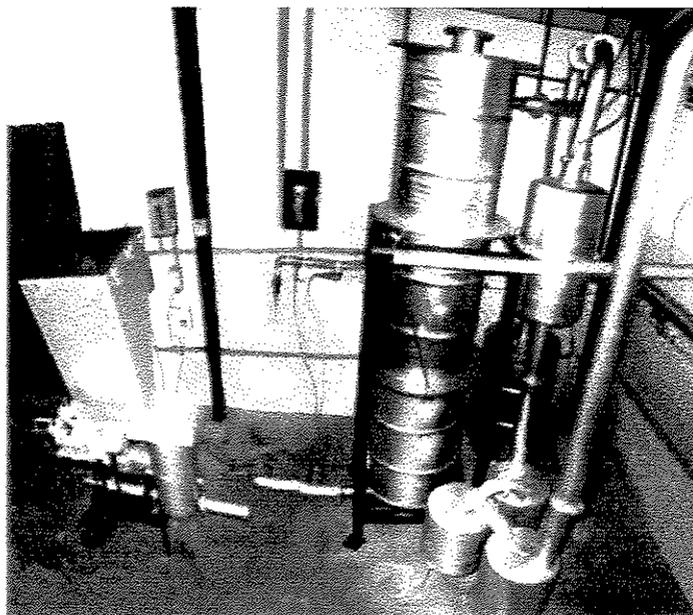


Figura 28 - Configuração antes da Montagem Final

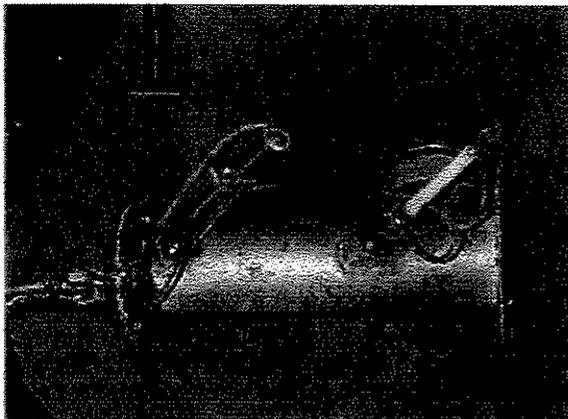


Figura 29 - Montagem do Pré-Aquecedor

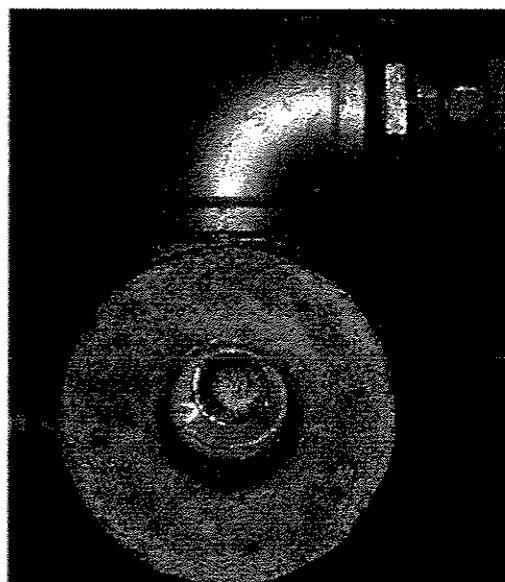


Figura 30 - Teste do Pré-Aquecedor

Conhecidos os parâmetros operacionais do aquecedor e da fluidização a frio, foram realizados testes de fluidização a quente (sem borracha). Estes testes indicaram a possibilidade de ignição sem prévia limpeza do leito de alumina, o que permitiu

grandes vantagens na operação do sistema. No entanto, percebeu-se a importância do equilíbrio entre as pressões interna e externa do reator para a realização da ignição com a alumina presente no leito. Este efeito pôde ser obtido pela instalação de uma válvula de alívio de pressão junto à entrada de ar secundário no pré-aquecedor.

Somente após esta fase pôde-se injetar borracha ao leito fluidizado o que permitiu a realização dos ensaios propriamente ditos.

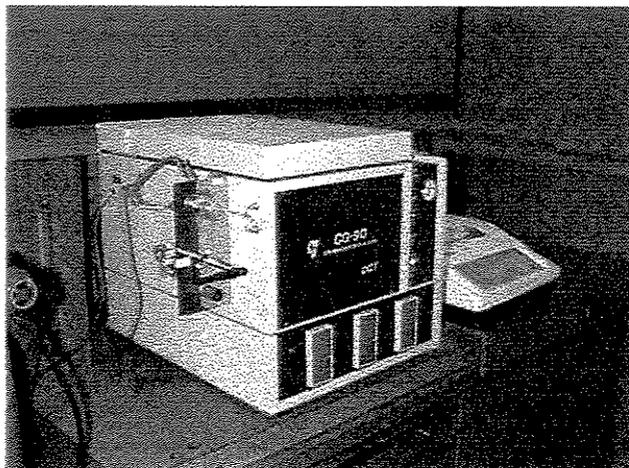


Figura 31 - Cromatógrafo a Gás Empregado

4.5 Calibração dos Componentes

Devido à complexidade do aparato foram necessárias várias fases de calibração e ajustes em seus componentes. Mencionam-se a seguir os processos empregados nas várias fases.

4.5.1 Placa de Orifício

A placa de orifício é o dispositivo da Figura 32, destinado à determinação de vazão de um fluido (ar) a partir da perda de carga provocada pelo escoamento deste entre dois pontos distintos a uma dada temperatura. Esta perda de carga foi medida através de um manômetro de água, e a temperatura da placa foi tomada a partir de um termopar posicionado próximo à tomada de pressão.

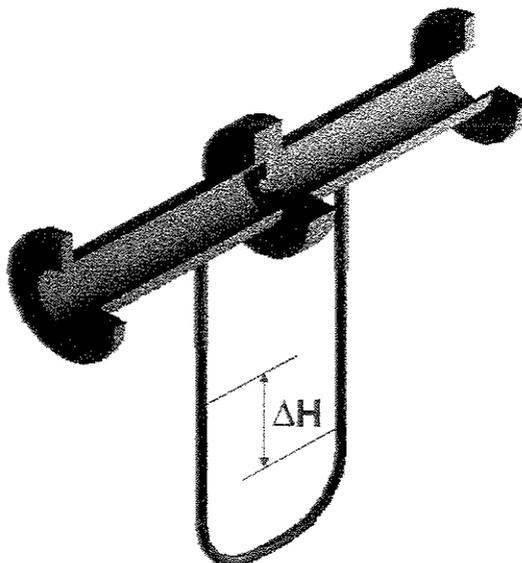


Figura 32 - Placa de Orifício (Corte Esquemático)

A calibração da placa de orifício apresentada no Gráfico 1, resultou nas expressões em seguida apresentadas para uma temperatura de operação de 70°C:

$$V_{ar} = 0,29277\sqrt{\Delta H} \quad \text{ou} \quad \Delta H = \left(\frac{V_{ar}}{0,29277}\right)^2 \quad (4.1)$$

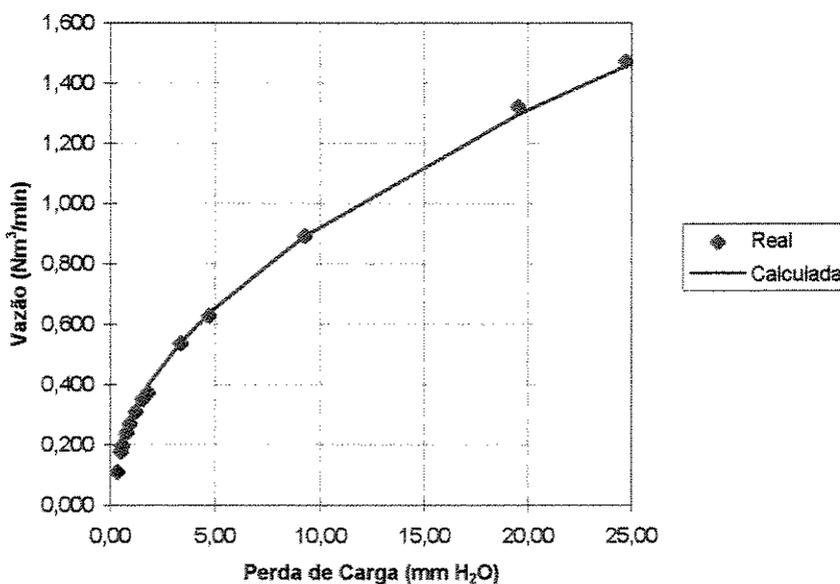


Gráfico 1 - Calibração da Placa de Orifício

4.5.2 Conjunto Alimentador

A concepção do sistema alimentador baseou-se na construção de dois sistemas distintos ligados em série: o silo superior e o inferior.

O silo superior consiste em reservatório de seção trapezoidal (Figura 33), com tampa com fechos de pressão e parafusos e uma rosca dosadora ligada a um conjunto moto-reductor e variador eletrônico. Este componente tem por função o armazenamento dos fragmentos de borracha até a entrada em regime do reator, após o que, é ligado o variador eletrônico à frequência necessária para a alimentação do silo inferior à vazão mássica desejada. Devido a esta função, seu volume interno deve ser o suficiente para a manutenção da operação do reator em todo o período de duração do ensaio.

O silo inferior consiste em reservatório cilíndrico posicionado entre o silo superior e o leito do reator, ligado a este por meio de uma rosca dosadora movimentada por um segundo moto-reductor. São duas as funções deste conjunto:

1. **Função “Estática”** - Antes da entrada do reator em regime, este silo deve armazenar toda a alumina necessária à operação do reator, de maneira a permitir a livre passagem dos gases de combustão provenientes da queima do GLP no pré-aquecedor durante a ignição. Simultaneamente, a alumina contida neste silo apresenta a função de isolamento térmico entre as altas temperaturas do leito e o material a ser processado (silo superior) para que este não inicie o processo de degradação térmica antes do momento ideal;
2. **Função “Dinâmica”** - Após a entrada do reator em regime, este silo deve transferir a alumina ao leito, permitindo que esta seja aquecida lenta e continuamente e, também, permitindo ajustes graduais na vazão dos gases de fluidização do leito de maneira a evitar grandes variações de pressão no interior do reator. Após o completo carregamento da alumina no leito, deve-se aguardar o tempo necessário para a estabilização das condições de operação, sendo monitorados, para tanto, parâmetros como a vazão de alimentação dos gases de fluidização, a altura do leito de material inerte, a temperatura nos módulos do reator. Após a entrada no regime definitivo, deve-se proceder o acionamento das

roscas dosadoras do silo superior, permitindo finalmente a entrada da borracha no interior do silo inferior, e conseqüentemente, deste no leito fluidizado e aquecido do reator.

Deve-se salientar que o silo inferior assume então uma função secundária, não sendo responsável pela dosagem, atribuição conferida ao silo superior, mas apenas manutenção da alimentação e minimização das variações de vazão devido ao peso da coluna de borracha. Devido a sua função, seu dimensionamento deve ser suficiente para a contenção da alumina necessária à operação do leito.

4.5.2.1 Calibração do Conjunto Alimentador

A calibração deste conjunto foi realizada de forma a levar em consideração os efeitos da variação da altura do material contido no silo na vazão mássica do conjunto alimentador.

A única restrição à rotação do moto-redutor inferior é que sua vazão seja sempre maior que a vazão das roscas superiores, de maneira a não permitir acúmulo de material neste silo ao longo do tempo. Foi fixada, então, a rotação mínima do moto-redutor inferior correspondendo a 123 RPM, uma vez que esta rotação permite uma vazão de esgotamento muito maior que a maior vazão possível da rosca superior.

A metodologia empregada na calibração deste componente foi a de determinar, a quatro alturas de material diferentes, a vazão mássica transportada por cinco rotações distintas do motor. Uma vez que foi empregado um variador eletrônico de frequência conectado ao referido motor, estas rotações foram relacionadas à frequência fornecida e não à rotação direta da rosca transportadora.

Estes resultados (Tabela 3) foram plotados no diagrama *vazão mássica x frequência*, onde se demonstrou que a vazão mássica depende significativamente da altura do material no silo. O Gráfico 2 mostra este comportamento.

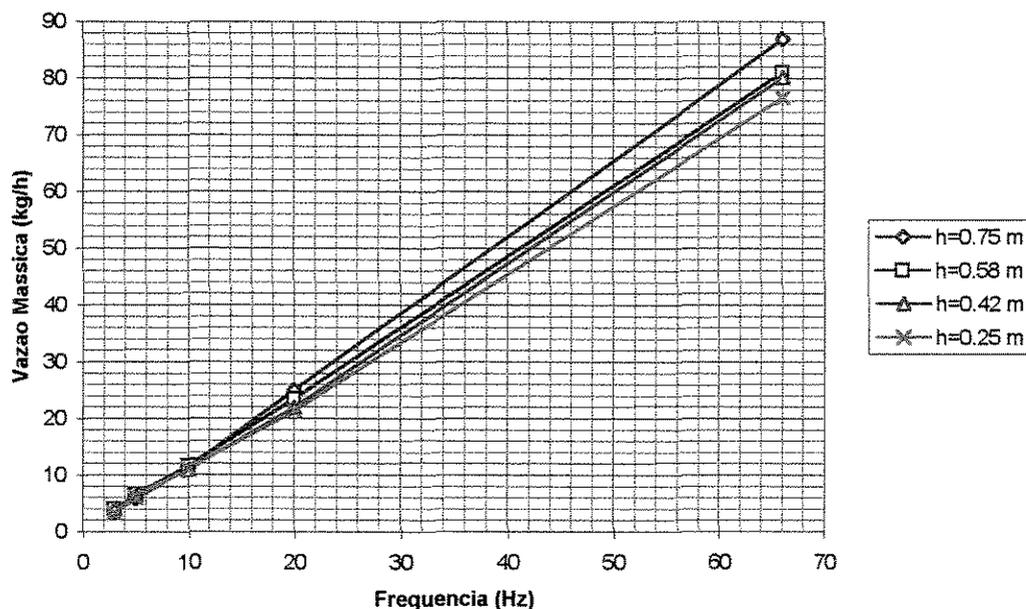


Gráfico 2 - Relação experimental entre Vazão Mássica e Frequência

As curvas foram ajustadas a duas famílias de curvas distintas: as hiperbólicas e as parabólicas. Para tanto foram selecionados os três pontos mais representativos, definidos pelas extremidades (frequências 3 Hz e 66 Hz) e por um dos pontos intermediários (devido a seu posicionamento mais central foi escolhida a frequência 20 Hz). Os melhores resultados, como pode ser visto na Tabela 4 foram obtidos pelas curvas parabólicas.

Tabela 3 - Vazões mássicas em função da altura e da frequência (kg/h)

Frequência (Hz)	Altura do Material no Silo (m)			
	0,75	0,58	0,42	0,25
3,00	3,39	3,84	4,01	3,20
5,00	5,81	6,45	6,39	5,55
10,00	12,26	11,64	10,93	10,85
20,00	25,03	23,40	21,92	21,20
66,00	86,92	81,00	80,07	76,57

Tabela 4 - Seleção da família de curvas de vazão mássica

h=0,75 m		Vazão Mássica (kg/h)			
Frequência (Hz)	Real	Parábola	Erro	Hiperbole	Erro
3,00	3,39	3,39	0%	3,39	0%
5,00	5,81	5,90	2%	5,48	-6%
10,00	12,26	12,22	0%	11,77	-4%
20,00	25,03	25,03	0%	25,03	0%
66,00	86,92	86,92	0%	86,92	0%
h=0,58 m		Vazão Mássica (kg/h)			
Frequência (Hz)	Real	Parábola	Erro	Hiperbole	Erro
3,00	3,84	3,84	0%	3,84	0%
5,00	6,45	6,09	-6%	5,50	-15%
10,00	11,64	11,78	1%	11,15	-4%
20,00	23,40	23,40	0%	23,40	0%
66,00	81,00	81,00	0%	81,00	0%
h=0,42 m		Vazão Mássica (kg/h)			
Frequência (Hz)	Real	Parábola	Erro	Hiperbole	Erro
3,00	4,01	4,01	0%	4,01	0%
5,00	6,39	6,02	-6%	4,79	-25%
10,00	10,93	11,15	2%	9,84	-10%
20,00	21,92	21,92	0%	21,92	0%
66,00	80,07	80,07	0%	80,07	0%
h=0,25 m		Vazão Mássica (kg/h)			
Frequência (Hz)	Real	Parábola	Erro	Hiperbole	Erro
3,00	3,20	3,20	0%	3,20	0%
5,00	5,55	5,25	-5%	4,41	-21%
10,00	10,85	10,45	-4%	9,55	-12%
20,00	21,20	21,20	0%	21,20	0%
66,00	76,57	76,57	0%	76,57	0%

Por esta metodologia, as expressões que calculam a vazão mássica para cada uma das alturas a uma dada frequência, passam a ser as seguintes:

1. Altura 0,25 m: $V = 2,2996 \cdot 10^{-3} \cdot f^2 + 1,0059 \cdot f + 1,6150 \cdot 10^{-1}$
2. Altura 0,42 m: $V = 3,3429 \cdot 10^{-3} \cdot f^2 + 9,7664 \cdot 10^{-1} \cdot f + 1,0500$
3. Altura 0,58 m: $V = 1,6125 \cdot 10^{-3} \cdot f^2 + 1,1135 \cdot f + 4,8498 \cdot 10^{-1}$
4. Altura 0,75 m: $V = 1,1500 \cdot 10^{-3} \cdot f^2 + 1,2465 \cdot f - 3,5978 \cdot 10^{-1}$

Considerando-se esse polinômio como $V = A \cdot f^2 + B \cdot f + C$, os coeficientes destas expressões foram plotados em um diagrama com relação à altura do silo (Gráfico 3, Gráfico 4 e Gráfico 5), sendo que este comportamento foi interpolado a partir de polinômios de terceiro grau.

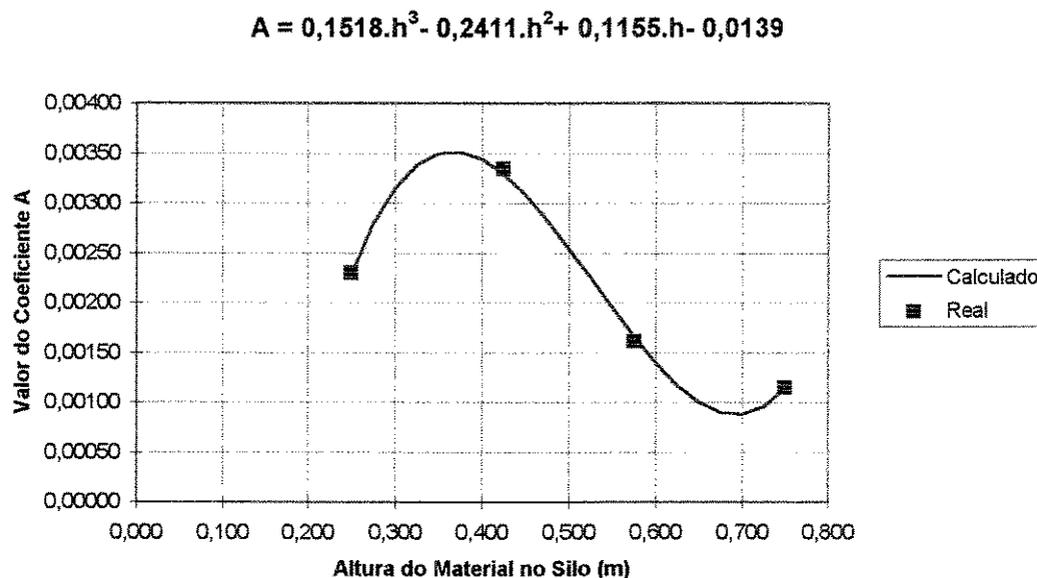


Gráfico 3 - Valor do coeficiente A x Altura do Silo (m)

Com estes resultados pode-se obter, a uma dada altura do silo, os coeficientes A, B e C, sendo que, sabendo-se a vazão mássica, pode-se calcular a freqüência do variador necessária (ou de forma inversa, sabendo-se a freqüência, calcula-se a vazão mássica correspondente).

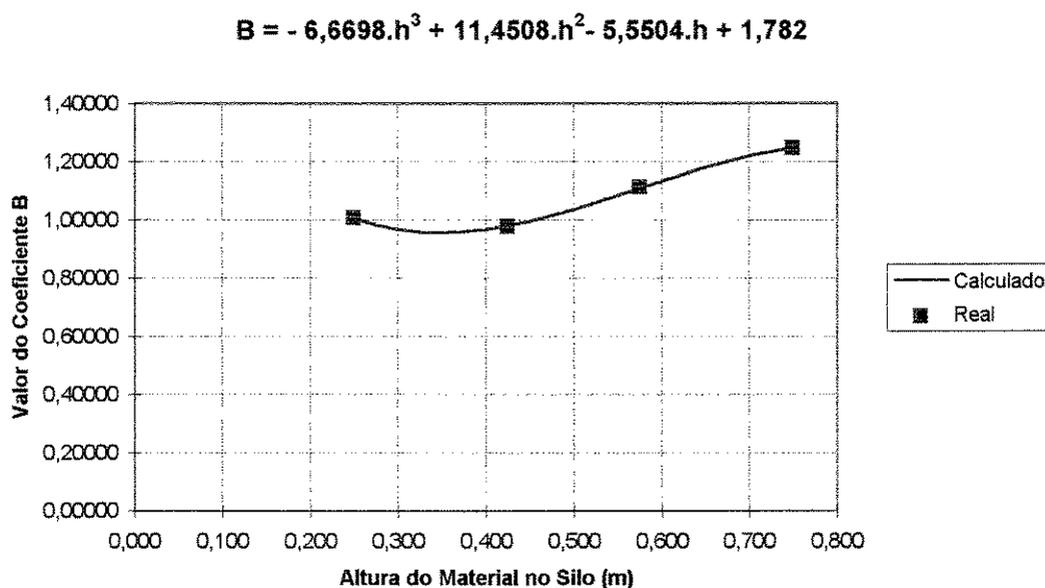


Gráfico 4 - Valor do coeficiente B x Altura do Silo (m)

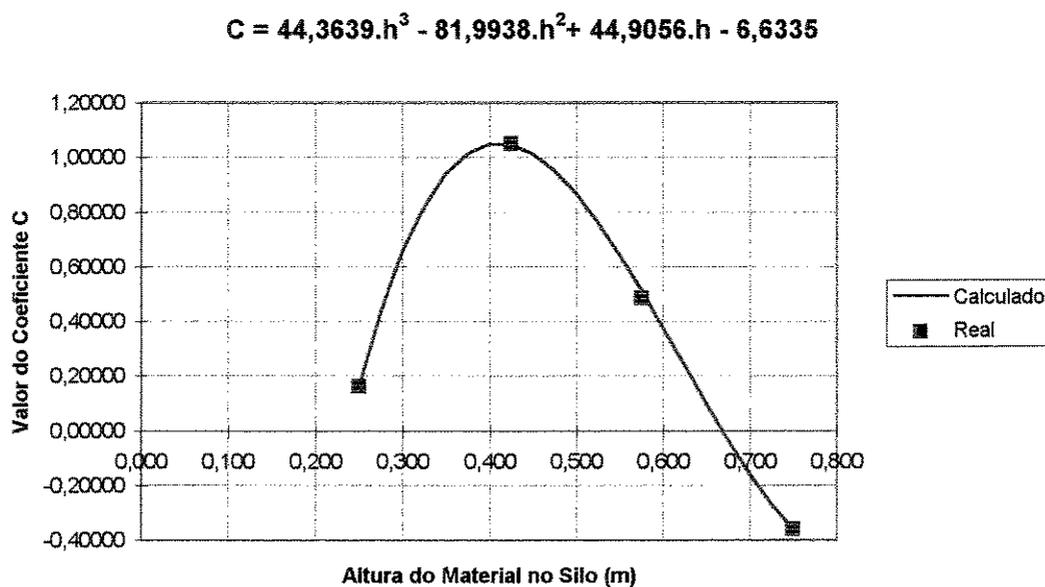


Gráfico 5 - Valor do Coeficiente C x Altura do Silo (m)

Esta metodologia tem como desvantagem para a determinação da vazão, em um dado instante, a necessidade do conhecimento da altura do material no silo neste mesmo instante. Uma vez que a altura é variável ao longo do tempo, na medida em que

o alimentador descarrega o material à uma determinada vazão, temos a dependência recíproca entre a altura e a vazão mássica.

Este problema pode ser resolvido através de um processo iterativo que parte de uma altura inicial e de uma frequência, e determina a vazão mássica para estes parâmetros. Em seguida, calcula o volume restante após um curto período de tempo e a partir deste volume determina uma nova altura. Este ciclo se repete até que o tempo total decorrido seja igual ao desejado.

Para permitir este cálculo foram deduzidas, então, as seguintes expressões que relacionam a altura (h) do material no silo (a partir da mesma referência da Figura 33) ao volume (V_F) nele contido:

$$Vol_F = 0,08 \cdot h + 0,106 \cdot h^2 \quad (4.2)$$

$$h = -0,37736 + \frac{1}{0,212} \sqrt{0,0064 + 0,424 Vol_F}$$

Esta expressão permitiu a análise da influência direta da altura na vazão.

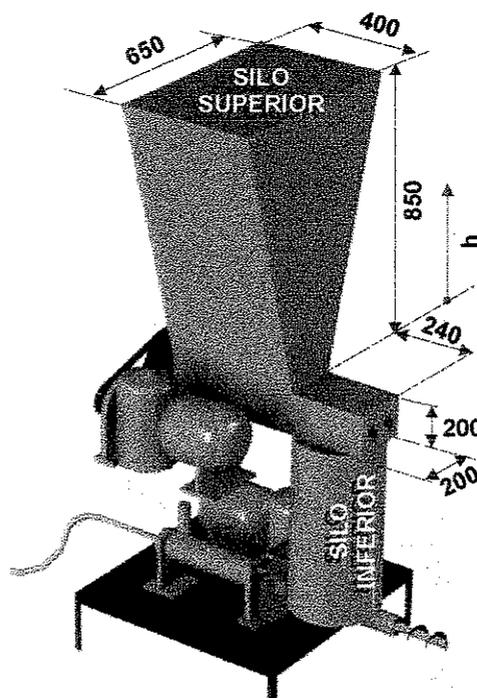


Figura 33 - Maquete do Sistema Alimentador (mm)

4.5.3 Pré-Aquecedor

O pré-aquecedor é o sistema apresentado na Figura 34, destinado a promover o aquecimento do reator. Seu funcionamento é regulado por um programador de combustão eletrônico que possui o seguinte ciclo:

1. Ao ser ligado e após 10 segundos de operação é acionado o motor referente ao ventilador (não empregado neste sistema);
2. Após 50 segundos é acionada a vela de ignição e é aberta a válvula de GLP por um período de 3 segundos;
3. Caso a chama se acenda o sensor de ultravioleta mantém o fornecimento do GLP, caso contrário a válvula solenóide é fechada, cortando o suprimento de gás e eliminando o risco de explosão.

Na região situada até 200 mm da placa perfurada (entrada de GLP e Ar primário) o revestimento das paredes é composto por concreto refratário, sendo a partir daí executado com manta de rocha (KAOWOOL) e camada de cerca de 2 mm de argamassa refratária.

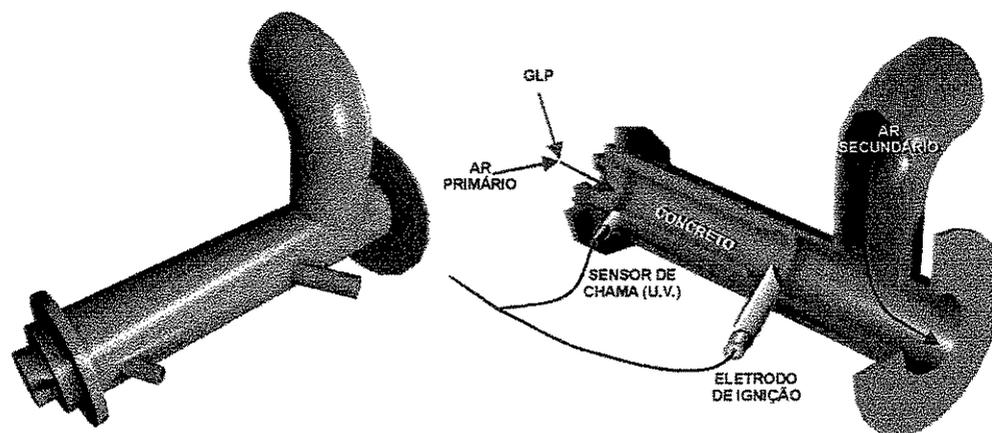


Figura 34 - Maquete do Pré-Aquecedor

4.5.4 Cálculos Preliminares

4.5.4.1 Estequiometria da Queima de GLP

O GLP, empregado para o pré-aquecimento do reator, possui, em média, a composição mostrada na Tabela 5. Para efetuar o cálculo da relação ar/combustível estequiométrica deve-se determinar a equação de equilíbrio referente à sua queima em ar atmosférico.

Tabela 5 - Composição Média do GLP

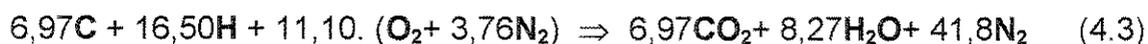
		MM (g/mol)	% (em massa)	moles / 100 g
Etano	C ₂ H ₆	30	1,0	0,033
Propano	C ₃ H ₈	44	30,5	0,693
Propeno	C ₃ H ₆	42	20,7	0,493
Butano	C ₄ H ₁₀	58	32,8	0,566
Buteno	C ₄ H ₈	56	15,0	0,268

Uma vez que a composição do ar atmosférico é dada pela Tabela 6, pode-se obter o equilíbrio químico apresentado na Equação (4.3).

Tabela 6 - Composição Média do Ar Atmosférico

		MM (g/mol)	% (em massa)	moles / 100 g	relação O ₂	l/100 g
Oxigênio	O ₂	32	23,2	0,728	1,36	10,01
Nitrogênio	N ₂	28	76,8	2,739	3,76	61,38
Total			100,0	3,467		77,70

$$\text{Assim } \rho_{ar}(25^{\circ}C) = 100/77,70 = 1,29 \text{ kg/Nm}^3$$



Portanto temos que a relação ar/combustível estequiométrica para a queima do GLP é:

$$A/C_{GLP} = 15,20 \text{ (em massa)} \quad \text{e} \quad A/C_{GLP} = 25,70 \text{ (em volume)} \quad (4.4)$$

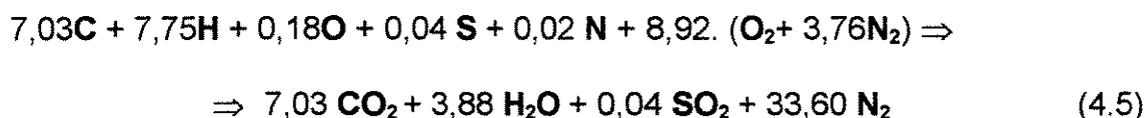
4.5.4.2 Estequiometria da Queima dos Fragmentos de Pneus

Os pneus possuem, em média, a composição mostrada na Tabela 7. Para efetuar o cálculo do fator ar/combustível estequiométrica devemos determinar a equação de equilíbrio referente à sua queima em ar atmosférico.

Tabela 7 - Composição Média dos Fragmentos de Pneus

		MM (g/mol)	% (em massa)	moles / 100 g
Carbono	C	12	84,4	7,03
Hidrogênio	H	1	7,8	7,75
Oxigênio	O	16	2,9	0,18
Enxofre	S	32	1,3	0,04
Nitrogênio	N	14	0,2	0,02

Uma vez que a composição do ar atmosférico é dada pela Tabela 6, podemos obter o equilíbrio químico apresentado na Equação (4.5).



Portanto temos que o fator ar/combustível estequiométrica para a queima dos pneus é:

$$FAC_{pneu} = 9,52\text{ Nm}^3/\text{kg} \quad (4.6)$$

4.5.4.3 Velocidade Mínima de Fluidização

Conforme a mostra a equação 3.4, podemos determinar a velocidade mínima de fluidização do leito de alumina (grana 46) empregada como inerte.

Dados:

$$\rho_b = 3,85 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_p = 2,09 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\mu_f = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\varphi = 0,55$$

$$\rho_g = 1,21 \text{ kg.m}^{-3} \text{ (CNTP)}$$

$$d_m = 427 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

Calcula-se:

$$\rho_g = \rho_g \cdot 273 / (740 + 273) = 0,326 \text{ kg/m}^3 \text{ (a } 740^\circ \text{ C)}$$

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_m^3}{\mu_f^2} = 2891,64$$

$$\varepsilon_f = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_b}\right) = 0,547$$

$$Ar = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f)}{\varphi^2 \cdot \varepsilon_f^3} \cdot Re_{mf} + \frac{1,75}{\varphi \cdot \varepsilon_f^3} \cdot Re_{mf}^2 \Rightarrow 2817,7 \cdot Re_{mf} + 33,31 \cdot Re_{mf}^2 - 2891,64 = 0$$

$$Re_{mf} = (1,015 ; -85,616) \therefore Re_{mf} = 1,015$$

$$\text{Como } Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot U_{mf} \cdot d_m}{\mu_f}, \text{ temos que } U_{mf} = 0,133 \text{ m/s}$$

A experiência tem recomendado o emprego de velocidades de fluidização entre 6 e 8 vezes à velocidade mínima calculada, de forma a fugir do efeito da variação de granulometria do inerte. Assim adotaremos:

$$U_{mf} = 1,0 \text{ m/s} \quad (4.7)$$

4.5.4.4 Alimentação de GLP e Ar durante o Pré-Aquecimento

Para garantir-se uma velocidade de fluidização de cerca de 1 m/s no leito, cuja seção possui diâmetro interno de 0,20 m ($A_{leito} = 0,0314 \text{ m}^2$), deve-se injetar neste uma vazão de gás igual a $0,0314 \text{ m}^3/\text{s}$ (31,4 l/s).

$$V_{gas} = 60 \cdot v_f \cdot A_{leito} \cdot \left(\frac{273}{273 + T_{leito}} \right) = 0,508 \text{ Nm}^3/\text{min}$$

onde,

$$A_{leito} = 0,0314 \text{ m}^2$$

$$T_{leito} = 740^\circ\text{C}$$

A menor vazão de ar fornecida no pré-aquecimento deve garantir no mínimo o ar estequiométrico. Assim, a máxima potência do pré-aquecedor possível será obtida com:

$$V_{gas} = V_{GLP} + V_{ar} = V_{GLP} \cdot (1 + 25.7) \therefore V_{GLP} = 0,0374 \cdot V_{gas} \Rightarrow V_{GLP} = 19,03 \text{ NI}/\text{min}$$

No entanto, a maior vazão de GLP que pode ser obtida pela configuração atual do sistema é de 5 NI/min, assim esta será adotada como limitante do cálculo, o que leva a:

$$\begin{aligned} V_{gas} = 0,508 \text{ Nm}^3/\text{min} \Rightarrow V_{GLP} &= 0,005 \text{ Nm}^3/\text{min} \\ V_{ar} &= 0,503 \text{ Nm}^3/\text{min} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Esta vazão de ar comprimido equivale a uma perda de carga na placa de orifício de cerca de 3,0 mm de mercúrio (Equação 4.1) ou 40 mm de água.

4.5.4.5 Alimentação da Borracha Durante a Gaseificação

A mesma vazão de gás total do pré-aquecimento deve garantir, durante a alimentação de borracha, a fluidização do leito. Sendo que, durante esta fase do experimento, a vazão de GLP deve ser cortada (desligamento do pré-aquecedor), este corte deve ser compensado pelo aumento da vazão do ar, que deve ser acrescida da parcela correspondente ao GLP, totalizando $0,508 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (41 mm H₂O ou 30.480 l/h).

Por outro lado, para a combustão deste material, devemos considerar um fator de ar unitário. Assim:

$$V_{PNEU} = \frac{(V_{ar})_{real}}{\phi \cdot FAC_{pneu}} = \frac{(0.508).60}{(1.00).(9.52)} = 3.20 \text{ kg/h} \quad (4.9)$$

Esta vazão deve garantir a combustão completa da borracha neste período. No entanto, como deseja-se a gaseificação, deve-se adotar um fator de ar dentro dos limites recomendados ao processo (usualmente utilizam-se fatores de ar entre 0,4 e 0,6). Foram empregados nos experimentos os fatores 0,40 e 0,45.

Assim temos que para $\phi=0,40$

$$V_{PNEU} = \frac{(V_{ar})_{real}}{\phi \cdot FAC_{pneu}} = \frac{(0.508).60}{(0.40).(9.52)} = 8,00 \text{ kg/h} \quad (4.10)$$

Da mesma maneira para $\phi=0,45$

$$V_{PNEU} = \frac{(V_{ar})_{real}}{\phi \cdot FAC_{pneu}} = \frac{(0.508).60}{(0.45).(9.52)} = 7,12 \text{ kg/h} \quad (4.11)$$

4.5.5 Roteiro dos Experimentos

Foram adotados os seguintes procedimentos para a execução de cada um dos ensaios a serem realizados:

4.5.5.1 Preparação do Experimento

Deve-se realizar a limpeza prévia dos componentes (lavagem dos recipientes de óleo e de cinzas, limpeza e remoção de material do leito, limpeza e remoção de material dos silos superior e inferior), em seguida efetua-se a pesagem dos materiais de alimentação e dos recipientes de óleo e de cinzas.

Os silos devem ser preenchidos segundo as quantidades calculadas, sendo que o silo superior deve ser preenchido com os fragmentos de pneus e o silo inferior deve

ser preenchido com a alumina. A tampa dos silos deve ser vedada com cuidado para garantir a estanqueidade do sistema alimentador quanto a vazamentos.

4.5.5.2 Ignição do Sistema

Deve-se acionar o ar primário por cerca de 15 minutos para o aquecimento da placa de orifício até a temperatura de trabalho (cerca de 70°C). Em seguida deve-se ajustar a abertura do GLP a pressão de 1,3 kgf/cm², da válvula do rotâmetro de GLP em 3 NI/min (0,003 Nm³/min) e do ar primário a 0,08 Nm³/min (cerca de 1 mm de H₂O na Placa de Orifício). Estas são as vazões e pressões ideais para o procedimento de ignição, mas devem ser corrigidas após a estabilização do queimador.

O sistema de resfriamento a água deve ser ligado e ajustado em sua sua máxima vazão. Procede-se então o acionamento da gravação de arquivos do sistema de Aquisição de Dados.

Para que se possa efetuar a ignição deve-se posicionar o eletrodo de ignição retrátil e abrir totalmente a válvula de alívio de pressão do queimador. Em seguida aciona-se o programador de combustão que procede a ignição do conjunto.

Após a estabilização do queimador fecha-se a válvula de alívio de pressão do queimador, remove-se o eletrodo de ignição retrátil e procede-se o ajuste gradativo da pressão de GLP em 1,6 kgf/cm², da vazão de GLP no rotâmetro para seu maior valor (5 NI/min) e da vazão de ar primário na placa de orifício para 4 mm de H₂O (cerca de 0,16 Nm³/min) condições que, embora, suficientes para a manutenção do funcionamento ininterrupto do sistema, não permitem ainda a fluidização do leito.

4.5.5.3 Pré-Aquecimento

Deve-se monitorar a temperatura do *plenum*, e a pressão no leito de forma a garantir o funcionamento estável do queimador. Após estabilização da temperatura do plenum, procede-se o ajuste gradual dos parâmetros de fluidização do leito: deve-se promover a abertura parcial da alimentação do ar secundário, de forma a se obter uma pressão, da linha de ar comprimido, próxima de 190 mm de Hg e sua vazão 0,50

Nm³/min (cerca de 40 mm de H₂O medidos na placa de orifício conforme detalhado anteriormente);

Após o ajuste citado, deve-se proceder alimentação suave da alumina através do acionamento intermitente da rosca de alimentação do silo inferior, monitorando a queda de temperatura e a pressão interna do leito até a completa alimentação da alumina no leito. A pressão interna do leito deverá aumentar linearmente com a vazão de ar total e com o aquecimento do leito (que promove a expansão dos gases) até que seja atingida a velocidade mínima de fluidização, quando, então, passam a ocorrer flutuações intensas de pressão no leito, mantendo, no entanto, o valor médio de pressão inalterado. Outra forma de verificar a ocorrência da fluidização é o monitoramento das temperaturas em dois pontos distintos do leito, uma vez que este processo garante uma eficiente homogeneização da temperatura do inerte medida a 0,23 m e 0,45 m da placa do distribuidor.

Devem ser monitoradas as temperaturas e pressões do sistema até que o leito atinja no mínimo 450°C, temperatura suficiente para a ignição da borracha.

4.5.5.4 Alimentação da Borracha dos Pneus

Aciona-se o *flare* com GLP a uma pressão inicial de 0,1 kgf/cm², e em seguida, após sua estabilização, ajusta-se este parâmetro a cerca de 1,0 kgf/cm². Deve-se proceder o monitoramento contínuo da temperatura neste componente para evitar o apagamento, causado pelas oscilações de vazão, composição dos gases de exaustão e vento até a completa estabilização do sistema.

Deve-se, então, proceder o acionamento do sistema alimentador superior a uma vazão mássica de borracha baixa, de maneira a permitir o início das reações de combustão e decomposição térmica a terem lugar no leito. O rápido aumento da temperatura do leito deve marcar o início dessas reações.

Após iniciado este processo, aciona-se em definitivo o sistema alimentador superior à taxa de alimentação de cálculo. Com a elevação da temperatura na *freeboard*, passará a haver o craqueamento (ocorrência de reações secundárias) dos

gases produzidos no leito. Este efeito será marcado por estampidos e pequenas explosões internas na *freeboard* (devido à brusca expansão dos gases aí situados). Este conjunto de eventos provoca um rápido aquecimento no concreto refratário do leito, facilitando ainda mais a ocorrência das reações de combustão e degradação e decomposição térmica no interior do reator.

Com o início das reações descritas pode-se proceder o desligamento do sistema pré-aquecedor sem qualquer perda de eficiência do processo. A partir daí as reações exotérmicas promovidas pela combustão do material, passam a fornecer a energia necessária para as reações de pirólise que se darão em vários bolsões na ausência de ar. A partir do momento em que o reator entra em regime, o *flare* também passa a ter seu funcionamento estabilizado.

O sistema passa, então, a operar continuamente até o total consumo da borracha inserida no leito. A interrupção das reações pode ser efetuada pelo corte no fornecimento de borracha (ou GLP durante o Pré-Aquecimento) e pela interrupção da entrada de ar no sistema, o que deve interromper as reações exotérmicas devidas à oxidação.

4.5.5.5 Amostragem e Análise dos Gases

Quando o sistema entra em regime, são realizadas análises cromatográficas determinando seus principais compostos constituintes. O equipamento empregado foi um cromatógrafo a gás CG90 (Figura 31) com detector de condutividade térmica, equipado com integrador CG300. As colunas cromatográficas empregadas na análise foram uma peneira molecular 5 A, uma coluna Porapak N e Chromosorb 101 (referência) com 1,0 metro de comprimento e diâmetro 1/8".

4.5.5.6 Amostragem dos Líquidos e das Cinzas

Após a realização dos ensaios deve-se remover os líquidos formados nos três recipientes e os sólidos depositados no recipiente de cinzas, sendo estes materiais transferidos para recipientes adequados para os ensaios de Análise Elementar

(Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) em um Analisador Elementar 2400 CHN - Perkin Elmer, realizados na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

4.5.5.7 Remoção do Material do Leito e dos Silos

Após o resfriamento do leito, remove-se os materiais retidos no mesmo (alumina e cinzas). Também procede-se a limpeza dos silos com a remoção da massa restante de fragmentos de pneus e medição do nível final da superfície do material deste, de forma a permitir a checagem das estimativas de vazão ao longo do experimento. Os materiais são então conduzidos à pesagem e à Análise Elementar.

4.5.5.8 Análise dos Experimentos

Procede-se então o balanço de massa dos experimentos, bem como seu balanço energético, de maneira a levantar-se os resultados obtidos no processo. Para a determinação do poder calorífico do óleo e dos fragmentos de borracha, foi empregada uma bomba calorimétrica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

Foram realizados ao todo sete pré-ensaios visando o equacionamento dos problemas do conjunto, bem como a investigação dos parâmetros operacionais ideais para cada um dos seus componentes.

Em seguida foram realizados três ensaios completos destinados à coleta e análise dos dados experimentais. Nestes ensaios foram realizadas todas as etapas descritas anteriormente e os resultados se mostraram satisfatórios, como será mostrado a seguir. Observou-se que o equipamento apresentou um bom desempenho geral.

Também foi feita a verificação da calibração do sistema alimentador, o que permitiu o cálculo da vazão mássica instantânea durante o experimento, checando-se ao final a massa total transportada. Com base nestes dados percebeu-se uma correlação entre a redução da coluna de material do silo superior (que causa uma variação da vazão mássica fornecida ao reator) e a variação gradual do regime da gaseificação. Com base nestas considerações, no último ensaio puderam ser realizadas, em intervalos variáveis de tempo, pequenas alterações na frequência do variador do silo superior de forma a compensar este efeito, mantendo a vazão mássica praticamente constante.

5.2 Pré-Ensaio

Serão apresentados os resultados dos quatro pré-ensaios mais importantes realizados e uma breve análise de seus objetivos.

5.2.1 Estabilidade do Queimador

Este pré-ensaio foi realizado sem a injeção de alumina e borracha no leite. Sua realização demonstrou a necessidade do aumento das pressões de ar e GLP após a ignição. Percebeu-se que, com o aquecimento, passou a ocorrer

uma acentuada queda de pressão na região do leito. As temperaturas do plenum superiores a 700° C este efeito assumiu proporções que provocaram o deslocamento da chama do queimador no sentido do plenum e seu conseqüente apagamento. Os dados referentes a esta execução são apresentados no Gráfico 6.

5.2.2 Fluidização à Quente

Neste ensaio foi efetuada a injeção de alumina no leito, e posterior fluidização obtida através do aumento da pressão e da vazão de ar comprimido. Seus dados são apresentados no Gráfico 7, onde se percebe a ocorrência da fluidização a partir da igualdade das temperaturas dos termopares do leito (leito 01 e leito 02).

5.2.3 Alimentação de Borracha

Visou a verificação do comportamento do conjunto durante o processamento da borracha. Este ensaio mostrou a importância da estanqueidade do conjunto uma vez que foi interrompido pela verificação de vários pontos de vazamento de gás (no silo superior, no eixo da rosca alimentadora e no silo inferior). Ocorreu, nestes pontos, a condensação de óleo da pirólise de pneus (Gráfico 8). Estes problemas foram posteriormente solucionados.

5.2.4 Gaseificação de Borracha

Visou a obtenção das condições necessárias para a gaseificação da borracha. Foi realizado um ensaio completo, com todas as fases: pré-

aquecimento, alimentação de alumina, fluidização do leito, alimentação de borracha, desligamento do pré-aquecedor, operação em regime e desligamento ao final. Percebeu-se também a instabilidade do flare durante o início do processo de gaseificação (ocasionado pela variação de vazão e composição do gás liberado pelo sistema). Seus dados são apresentados no Gráfico 9.

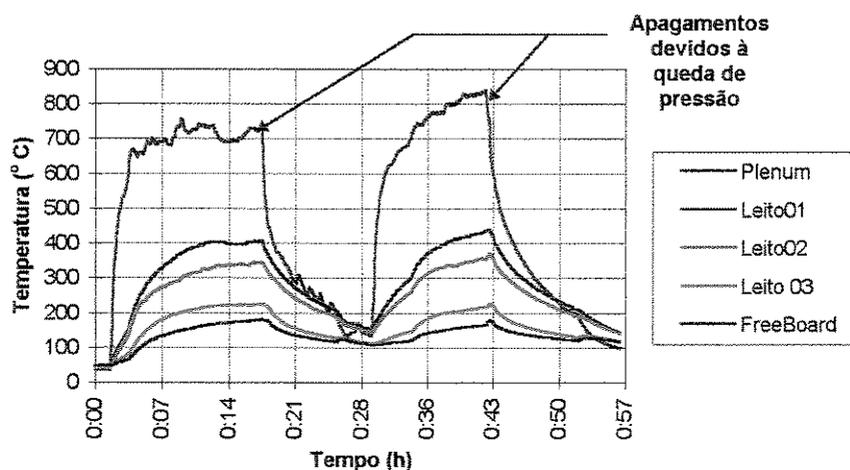


Gráfico 6 - Estabilidade do Queimador

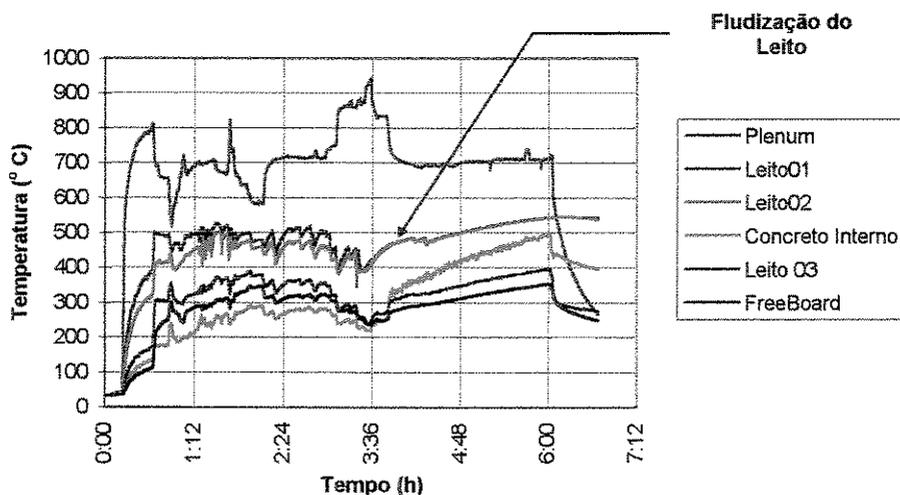


Gráfico 7 - Fluidização de Alumina a Quente

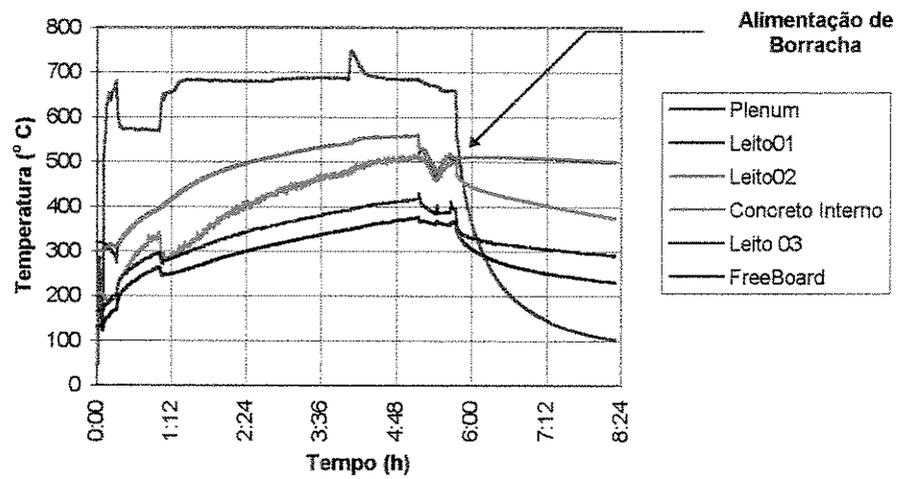


Gráfico 8 - Alimentação de Borracha

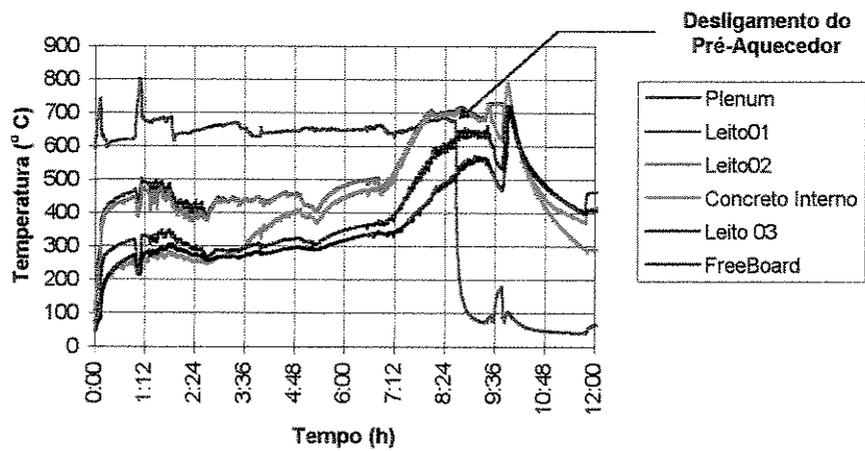


Gráfico 9 - Gaseificação de Borracha

5.3 Dados Obtidos Através dos Ensaio

São apresentados a seguir os resultados dos ensaios realizados. A forma de apresentação elaborada para estes dados é composta por três diagramas distintos que são:

1. Dados obtidos pelos sensores (temperaturas instantâneas dos diversos componentes, além da perda de carga do leito obtida pelo sensor de pressão);
2. Eventos ou ações relevantes durante o experimento e;
3. Frequência do variador eletrônico do silo superior e cálculo teórico da vazão mássica instantânea (kg/h) de borracha.

Estes diagramas estão alinhados por suas ordenadas que representam o tempo decorrido de ensaio. Esta metodologia se destina a permitir a rápida visualização das causas e efeitos de cada evento ou parâmetro no comportamento do sistema. O cálculo de vazão instantânea é baseado no procedimento iterativo apresentado no item 4.5.2.1.

5.3.1 Primeiro Ensaio

Neste ensaio não houve a preocupação no estabelecimento das condições de regime, o que prejudicou a coleta de amostras e conseqüentemente a análise completa do experimento. Também percebeu-se um efeito secundário não observado anteriormente na configuração, a formação de óleo de pirólise pelo duto de alimentação do silo inferior. O efeito pôde ser corrigido nos ensaios subsequentes.

Apesar deste efeito ter prejudicado o balanço de massa e energia do experimento, este ensaio permitiu a verificação do comportamento do conjunto (temperatura e pressão dos diversos componentes) e da gaseificação em relação à taxa de alimentação.

5.3.1.1 Material de Alimentação

O silo superior foi preenchido com 66,46 kg de borracha, ocupando uma altura de 0,75 m da referência adotada no silo (conforme Figura 33). O silo inferior foi preenchido com 30,00 kg de alumina grana 46.

5.3.1.2 Parâmetros de Cálculo

Foi adotado para este experimento um fator de ar de cálculo 0,4. Inicialmente foi estimada, com base nos pré-ensaios, uma temperatura de 740°C. Os resultados destes cálculos foram apresentados no item 4.5.4.4 e 4.5.4.5. Os parâmetros do início deste ensaio são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 01)

Parâmetro	Valor	Cálculo
Fator de Ar Teórico Adotado (ϕ)	0,40	Adotado
Velocidade de Fluidização	1,00 m/s	Equação (4.7)
IGNIÇÃO		
Vazão de GLP	4,2 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,6 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,18 Nm ³ /min (5 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	110 mm Hg	Experimental
PRÉ-AQUECIMENTO		
Vazão de GLP	4,6 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,9 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (41 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	180 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	6,16 kg/h (5,2 Hz)	Calculado
GASEIFICAÇÃO		
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (41 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	180 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	8,00 kg/h (6,7 Hz)	Equação (4.9)

5.3.1.3 Dados Experimentais

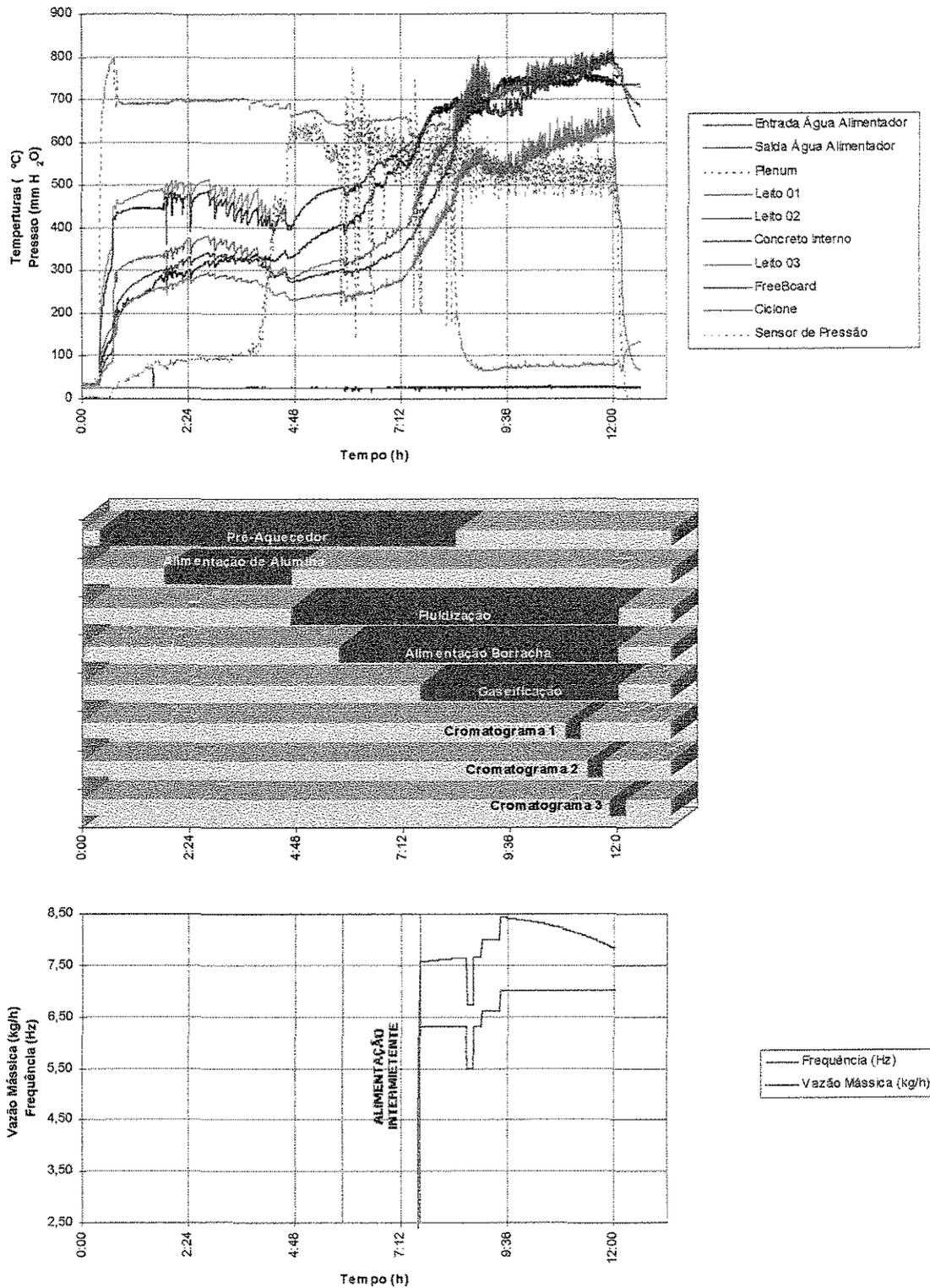


Figura 35 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazão do Ensaio 01

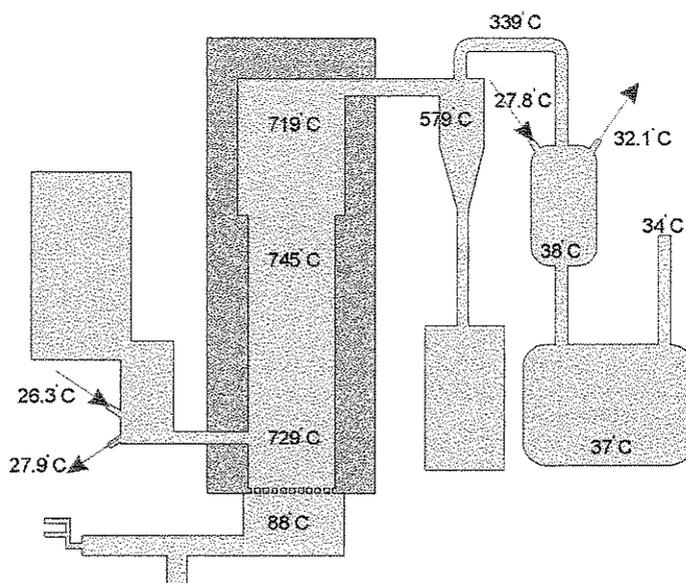


Figura 36 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 01

5.3.1.4 Verificação do Fator de Ar Real

Para esta verificação é necessário o levantamento da massa de borracha consumida durante a gaseificação (como simplificação adotaremos a massa de borracha transportada após desligamento do pré-aquecedor).

O pré-aquecedor foi desligado depois de 8:23 h do início do experimento, quando a massa removida do silo totalizava 6,00 kg de borracha (Tabela 9) restando no silo, portanto, cerca de 60,40 kg deste material. No final do experimento a massa de borracha presente foi de 31,20 kg, tendo sido consumidos cerca de 29,20 kg de fragmentos de pneu durante o processo de gaseificação.

Conforme apresentado anteriormente, a expressão que relaciona o fator de ar à massa de combustível consumida pode ser escrita como:

$$\phi_{REAL} = \frac{V_{ar} \cdot \Delta t}{m_{BORRACHA} \cdot FAC_{esteq}} = \frac{0,503 \cdot (12:01h - 8:23h) \cdot 60}{29,20 \cdot 9,52} = 0,394 \approx 0,40$$

Portanto o fator de ar teórico foi satisfeito pelo experimento.

Tabela 9 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 01)

Tempo (horas)	Altura (metros)	Frequência (Hz)	Vazão Mássica (kg/h)	Massa Inicial kg	Volume litros	Massa Final kg	Volume Final litros	Altura Final (metros)
7:36	0,74	5,50	6,56	66,46	142,92	66,35	142,69	0,74
(*) 8:23	0,69	6,30	7,63	60,53	130,17	60,40	129,89	0,68
8:41	0,66	6,30	7,64	58,24	125,24	58,11	124,97	0,66
8:50	0,65	5,50	6,73	57,21	123,04	57,10	122,80	0,65
9:00	0,64	6,30	7,65	55,95	120,33	55,83	120,06	0,64
9:25	0,61	6,60	7,99	52,63	113,18	52,50	112,89	0,61
12:01	0,35	7,00	7,81	31,31	67,33	31,18	67,05	0,35

(*) desligamento do pré-aquecedor

5.3.2 Balanço de Massa

As massas dos sub-produtos e do combustível processado são apresentadas na Tabela 10. Os dados apresentados foram determinados através da pesagem dos sub-produtos ao final do experimento. A fração de óleo indicada na tabela possui baixo poder calorífico devido ao elevado grau de diluição em água. Neste experimento foi perdida grande quantidade de óleo concentrado formado no sistema alimentador e, que, não podendo ser aproveitado, foi então incorporado nas perdas do sistema para permitir o balanço de massa. A massa de ar foi resultado do produto da vazão de 0,50 Nm³/min pelo tempo de ensaio após a injeção de borracha, multiplicado pela densidade do ar a 25°C (1,29 kg/Nm³).

Tabela 10 - Balanço de massa do ensaio 01

ENSAIO 01		Gaseificação Borracha
Duração (h)		4,43
ENTRADAS	Ar (kg)	172,50
	Borracha (kg)	35,30
SUBTOTAL DAS ENTRADAS		207,80
SAÍDAS	Cinzas (kg)	7,82
	Óleo Diluído (kg)	1,42
	Gases+Perdas (kg)	198,56
SUBTOTAL DAS SAÍDAS		207,80

5.3.3 Segundo Ensaio

No segundo ensaio foram realizadas as devidas correções no sistema de amostragem permitindo a coleta do óleo formado na região de pirólise (próxima ao alimentador). Estas correções permitiram que fosse obtido um balanço de massa e de energia mais próximo do real.

5.3.3.1 Material de Alimentação

Neste ensaio o silo superior foi preenchido com 67,12 kg de borracha, ocupando uma altura de 0,75 m da referência adotada no silo (conforme Figura 33). O silo inferior foi preenchido com 30,00 kg de alumina grana 46.

5.3.3.2 Parâmetros de Cálculo

Foi adotado para este experimento um fator de ar de cálculo 0,4. Inicialmente foi estimada, com base nos pré-ensaios, uma temperatura de 740°C. Os resultados destes cálculos foram apresentados no item 4.5.4.4 e 4.5.4.5.

Os parâmetros do início deste ensaio são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 02)

Parâmetro	Valor	Cálculo
Fator de Ar Teórico Adotado (ϕ)	0,40	Adotado
Velocidade de Fluidização	1,00 m/s	Equação (4.7)
IGNIÇÃO		
Vazão de GLP	4,0 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,6 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,18 Nm ³ /min (5 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	130 mm Hg	Experimental
PRÉ-AQUECIMENTO		
Vazão de GLP	4,8 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,9 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (40 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	170 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	5,68 kg/h (4,8 Hz)	Calculado
GASEIFICAÇÃO		
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (41 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	190 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	8,00 kg/h (6,7 Hz)	Equação (4.9)

5.3.3.3 Dados Experimentais

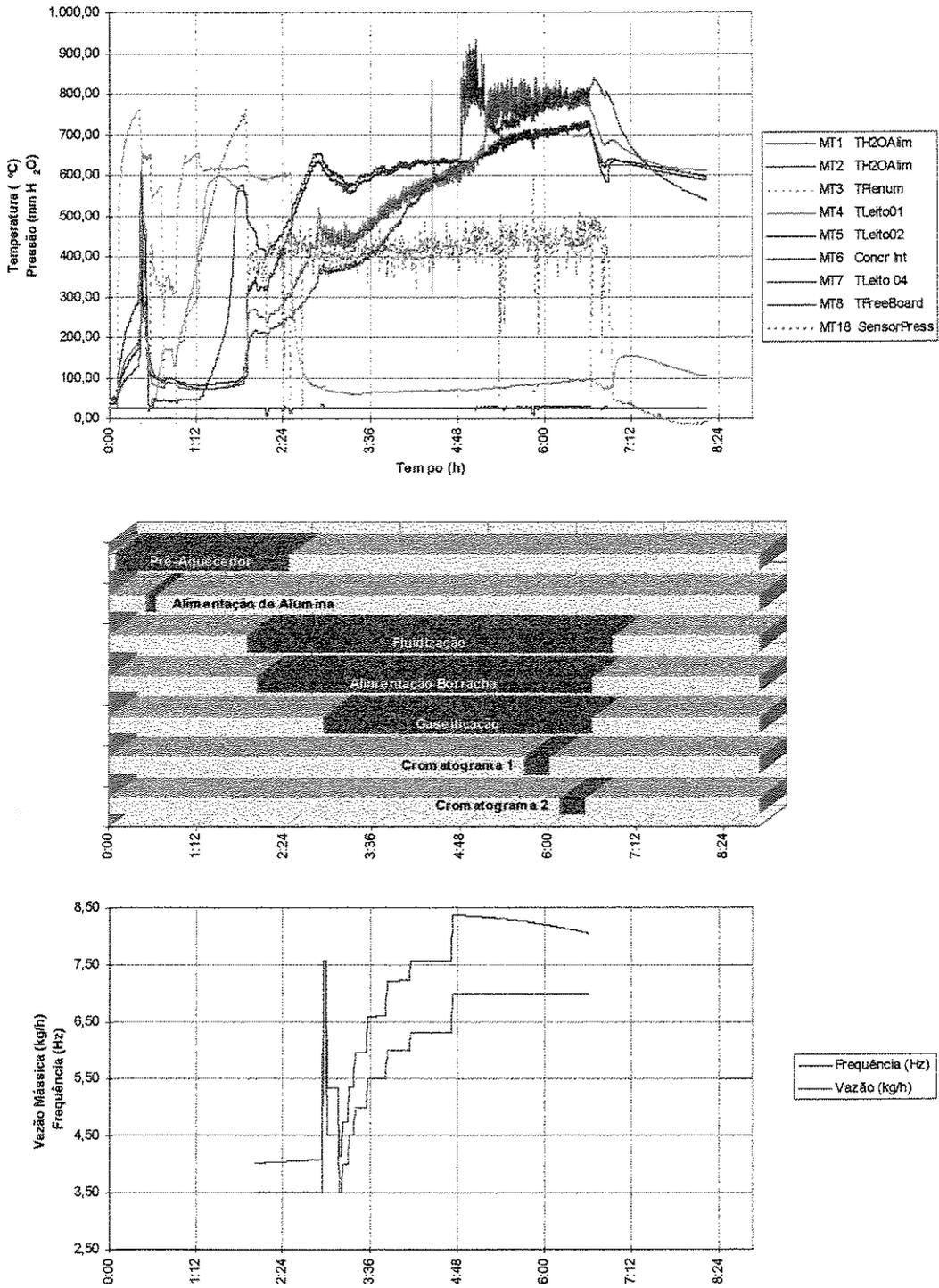


Figura 37 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazões do Ensaio 02

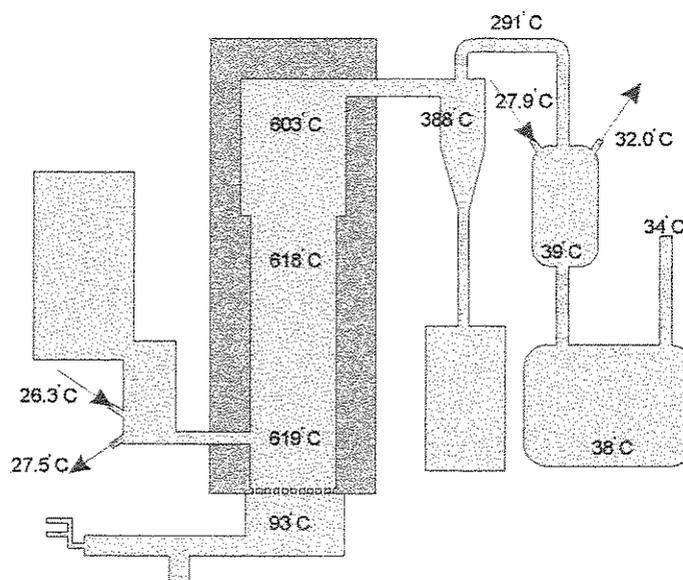


Figura 38 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 02

5.3.3.4 Verificação do Fator de Ar Real

O pré-aquecedor foi desligado a 2:28 h após o início do experimento quando a massa removida do silo totalizava 1,80 kg de borracha (Tabela 12) restando no silo, portanto, cerca de 65,30 kg deste material. No final do experimento a massa de borracha presente foi de 35,70 kg, tendo sido consumidos cerca de 31,40 kg de fragmentos de pneu durante o processo de gaseificação.

Conforme apresentado anteriormente, a expressão que relaciona o fator de ar à massa de combustível consumida pode ser escrita como:

$$\phi_{REAL} = \frac{V_{ar} \cdot \Delta t}{m_{BORRACHA} \cdot FAC_{esteq}} = \frac{0,503 \cdot (6:36h - 2:28h) \cdot 60}{31,40 \cdot 9,52} = 0,417 \approx 0,42$$

Portanto o fator de ar teórico também foi satisfeito pelo experimento (diferença de aproximadamente 5%).

Tabela 12 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 02)

Tempo (horas)	Altura (metros)	Frequência (Hz)	Vazão (kg/h)	Massa Inicial kg	Volume litros	Massa Final kg	Volume Final litros	Altura Final (metros)
2:01	0,75	3,50	4,02	67,12	145,91	67,05	145,77	0,75
(*) 2:28	0,74	3,50	4,04	65,31	141,97	65,24	141,83	0,74
2:58	0,72	6,30	7,55	63,28	137,56	63,15	137,29	0,72
3:01	0,71	4,50	5,33	62,90	136,74	62,81	136,55	0,71
3:11	0,71	3,50	4,11	62,01	134,81	61,94	134,66	0,70
3:14	0,70	4,00	4,73	61,81	134,36	61,73	134,19	0,70
3:19	0,70	4,50	5,35	61,41	133,50	61,32	133,31	0,70
3:24	0,70	5,00	5,97	60,97	132,53	60,87	132,32	0,69
3:34	0,69	5,50	6,59	59,97	130,37	59,86	130,13	0,68
3:50	0,67	6,00	7,21	58,21	126,55	58,09	126,29	0,67
4:09	0,65	6,30	7,57	55,93	121,58	55,80	121,31	0,65
4:44	0,60	7,00	8,38	51,51	111,98	51,37	111,67	0,60
6:36	0,42	7,00	8,06	36,10	78,48	35,97	78,19	0,42

(*) desligamento do pré-aquecedor

5.3.4 Balanço de Massa

O balanço de massa deste ensaio foi realizado conforme descrito no experimento anterior e é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Balanço de massa do ensaio 02

ENSAIO 02		Gaseificação
		Borracha
Duração (h)		4,56
ENTRADAS	Ar (kg)	177,50
	Borracha (kg)	31,40
SUBTOTAL DAS ENTRADAS		208,90
SAÍDAS	Cinzas (kg)	6,14
	Óleo Concentrado (kg)	2,20
	Óleo Diluído (kg)	1,28
	Gases+Perdas (kg)	199,30
SUBTOTAL DAS SAÍDAS		208,90

5.3.5 Terceiro Ensaio

Conforme mencionado anteriormente, neste ensaio foi compensado o efeito da variação da vazão mássica com a redução da altura do material no silo através da correção, em intervalos de tempo previamente calculados, da frequência do variador da rosca transportadora do silo superior. Esta intervenção permitiu a manutenção de uma temperatura de leito mais constante durante o período em que foi realizada.

5.3.5.1 Material de Alimentação

O silo superior foi preenchido com 67,90 kg de borracha, ocupando uma altura de 0,75 m da referência adotada no silo (conforme Figura 33). O silo inferior foi preenchido com 30,00 kg de alumina grana 46.

5.3.5.2 Parâmetros de Cálculo

Foi adotado para este experimento um fator de ar de cálculo 0,45, um pouco mais elevado que os anteriores de maneira a verificar o comportamento do sistema a outras condições de operação. Inicialmente foi estimada, com base nos pré-ensaios, uma temperatura de operação de 740°C. Os resultados destes cálculos foram apresentados no item 4.5.4.4 e 4.5.4.5.

Os parâmetros do início deste ensaio são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros de Início do Experimento (Ensaio 03)

Parâmetro	Valor	Cálculo
Fator de Ar Teórico Adotado (ϕ)	0,45	Adotado
Velocidade de Fluidização	1,00 m/s	Equação (4.7)
IGNIÇÃO		
Vazão de GLP	4,2 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,6 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,18 Nm ³ /min (5 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	110 mm Hg	Experimental
PRÉ-AQUECIMENTO		
Vazão de GLP	4,7 NI/min	Experimental
Pressão da Linha de GLP	1,9 kgf/cm ²	Experimental
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (40 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	180 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	5,15 kg/h (4,4 Hz)	Calculado
GASEIFICAÇÃO		
Vazão de Ar Comprimido	0,50 Nm ³ /min (40 mm H ₂ O)	Equação (4.8)
Pressão da Linha de Ar Comprimido	180 mm Hg	Experimental
Vazão de Borracha Teórica	7,12 kg/h (5,7 Hz)	Equação (4.9)

5.3.6 Dados Experimentais

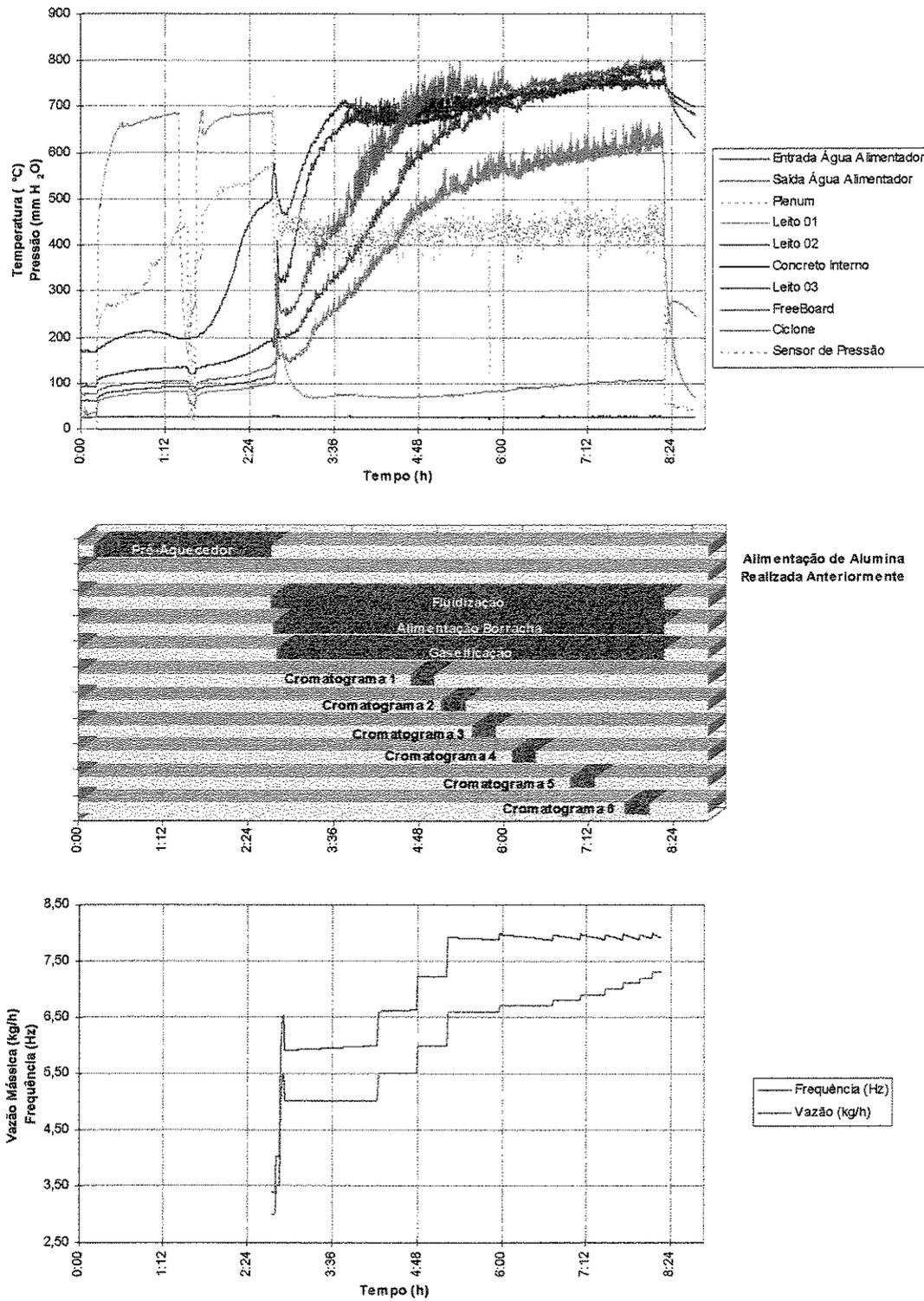


Figura 39 - Diagramas de Temperatura, Eventos e Vazão do Ensaio 03

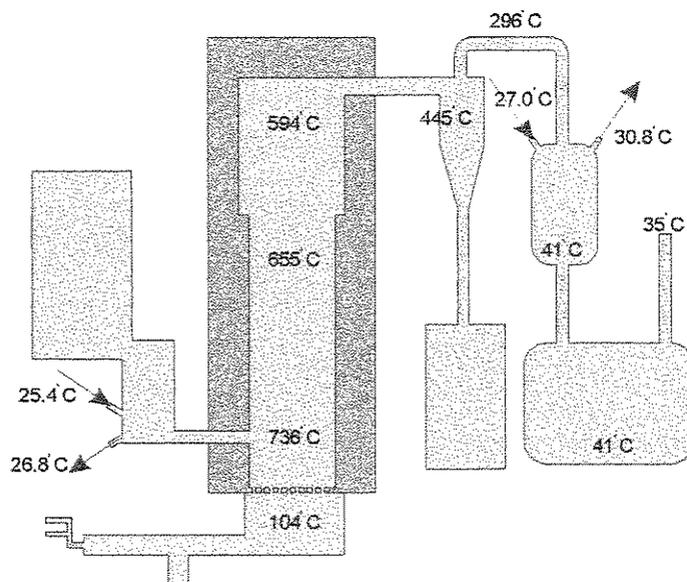


Figura 40 - Temperaturas Médias ao Longo do Ensaio 03

5.3.6.1 Verificação do Fator de Ar Real

O pré-aquecedor foi desligado depois de 2:42 h do início da operação, antes do início da alimentação de borracha. Neste instante a massa contida no silo era a massa inicial de 67,10 kg (Tabela 15). No final do experimento a massa de borracha presente foi de 27,90 kg, tendo sido consumidos cerca de 39,20 kg de fragmentos de pneu durante a gaseificação.

Conforme apresentado anteriormente, a expressão que relaciona o fator de ar à massa de combustível consumida pode ser escrita como:

$$\phi_{REAL} = \frac{V_{ar} \cdot \Delta t}{m_{BORRACHA} \cdot FAC_{esteq}} = \frac{0,503 \cdot (8:15h - 2:44h) \cdot 60}{40,00 \cdot 9,52} = 0,437 \approx 0,44$$

Portanto o fator de ar teórico foi satisfeito pelo experimento.

Tabela 15 - Simulação de Massa Transportada pelo Alimentador (Ensaio 03)

Tempo	Altura (metros)	Frequência (Hz)	Vazão (kg/h)	Massa Inicial kg	Volume litros	Massa Final kg	Volume Final litros	Altura Final (metros)
(*) 2:44	0,75	3,00	3,39	67,12	145,91	67,06	145,79	0,75
2:47	0,75	3,50	4,01	66,95	145,54	66,88	145,40	0,75
2:52	0,75	5,00	5,90	66,62	144,82	66,52	144,60	0,75
2:53	0,75	5,50	6,53	66,52	144,60	66,41	144,37	0,75
2:55	0,75	5,00	5,91	66,30	144,13	66,20	143,92	0,74
4:14	0,67	5,50	6,60	58,47	127,10	58,36	126,86	0,67
4:47	0,64	6,00	7,22	54,83	119,19	54,71	118,93	0,63
5:13	0,60	6,60	7,92	51,70	112,38	51,56	112,10	0,60
5:57	0,54	6,70	7,98	45,91	99,80	45,77	99,51	0,54
6:43	0,47	6,80	7,97	39,83	86,58	39,69	86,29	0,47
7:07	0,43	6,90	7,98	36,66	79,69	36,52	79,40	0,43
7:27	0,40	7,00	7,97	34,01	73,94	33,88	73,66	0,39
7:43	0,37	7,10	7,98	31,90	69,35	31,77	69,06	0,37
7:57	0,34	7,20	7,97	30,05	65,33	29,92	65,04	0,34
8:07	0,32	7,30	7,99	28,73	62,45	28,59	62,16	0,32
8:15	0,31	7,30	7,92	27,67	60,14	27,53	59,86	0,30

(*) desligamento do pré-aquecedor

5.3.7 Balanço de Massa

O balanço de massa do experimento 03 é apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Balanço de massa do ensaio 03

ENSAIO 03		Gaseificação
		Borracha
Duração (h)		5,52
ENTRADAS	Ar (kg)	214,90
	Borracha (kg)	40,00
SUBTOTAL DAS ENTRADAS		254,90
SAÍDAS	Cinzas (kg)	5,24
	Óleo Concentrado (kg)	1,90
	Óleo Diluído (kg)	0,56
	Gases+Perdas (kg)	247,20
SUBTOTAL DAS SAÍDAS		254,90

5.3.8 Análise dos Fragmentos de Pneu e dos Sub - Produtos do Processo

Conforme já mencionado os sub-produtos deste processo são as cinzas (coletadas no separador ciclone), o óleo (coletado nos recipientes de óleo e no alimentador), e os gases (amostrados antes da queima no flare).

A conversão de pneus em seus sub-produtos é apresentada no Gráfico 10. No caso do Ensaio 02, por exemplo, a interpretação deste gráfico é que, para cada 100 g de fragmentos de pneus processados, obtém-se 20 g de cinzas e 7 g de óleo.

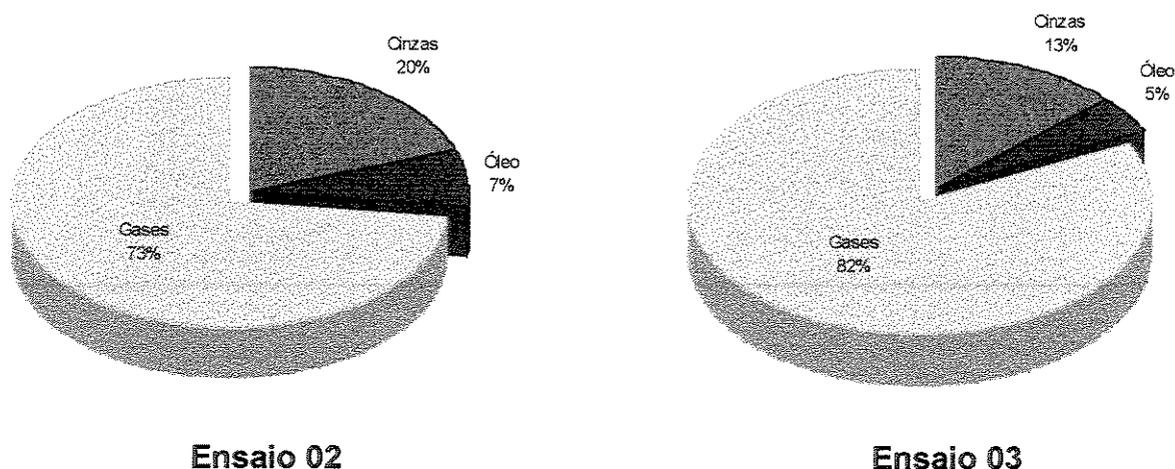


Gráfico 10 - Conversão da massa de borracha em seus sub-produtos

Após os ensaios foram analisados todos os sub-produtos e efluentes do processo. Os resultados serão apresentados a seguir.

5.3.8.1 Análises dos Fragmentos de Pneus Empregados

Os fragmentos de pneus empregados foram analisados, quanto ao seu teor de carbono fixo, segundo o método de Análise Imediata (normas ASTM D 3172, 3175, e 1102, ASTM E 870 e 872) e quanto à sua composição elementar (conforme já descrito anteriormente). A Análise Imediata é apresentada na Tabela 17, e a Análise Elementar na Tabela 18. Também são apresentados dados referentes à granulometria e à densidade aparente deste material (Tabela 19).

O Poder Calorífico dos fragmentos foi determinado por meio de uma bomba calorimétrica, segundo a norma ASTM D 2015-77, conforme mostra o Gráfico 11. Como resultado obteve-se o PCS (Poder Calorífico Superior) dos fragmentos de pneus de 39,49 MJ/kg e o PCI (Poder Calorífico Inferior) de 37,84 MJ/kg. Este resultado é apresentado no Gráfico 12, que compara o Poder Calorífico Inferior de diversos combustíveis, comparativamente ao do óleo derivado dos pneus.

Tabela 17 - Análise Imediata dos Fragmentos de Pneus

Ensaio n°	Umidade	Carbono	Voláteis	Cinzas
Amostra n°	Base Seca (%)	Base seca (%)	Base Seca (%)	Base Seca (%)
Amostra 01	0,15	35,45	65,34	2,11
Amostra 02	0,13	32,84	64,92	2,24
Amostra 03	0,51	32,14	65,90	1,95
Amostra 04	0,59	29,93	67,07	3,00
Médio		31,89	65,79	2,32

Tabela 18 - Análise Elementar dos Fragmentos de Pneus

Elemento	Percentual (%)
C (*)	84,41
H (*)	7,75
N (*)	0,24
O (**)	2,88
S (**)	1,30
Outros (**)	3,42
Total	100,00

(*) Análise CHN

(**) Estimativa

Tabela 19 - Granulometria dos Fragmentos Empregados

Faixas de Diâmetro	Porcentagem
9 mm <d	6.2%
6 mm <d< 9 mm	41.6%
3 mm <d< 6 mm	38.9%
1 mm <d< 3 mm	11.5%
d< 1 mm	1.8%
Total	100.0%
Densidade Aparente (kg/l)	0.465
Diâmetro médio (mm)	5.7 mm

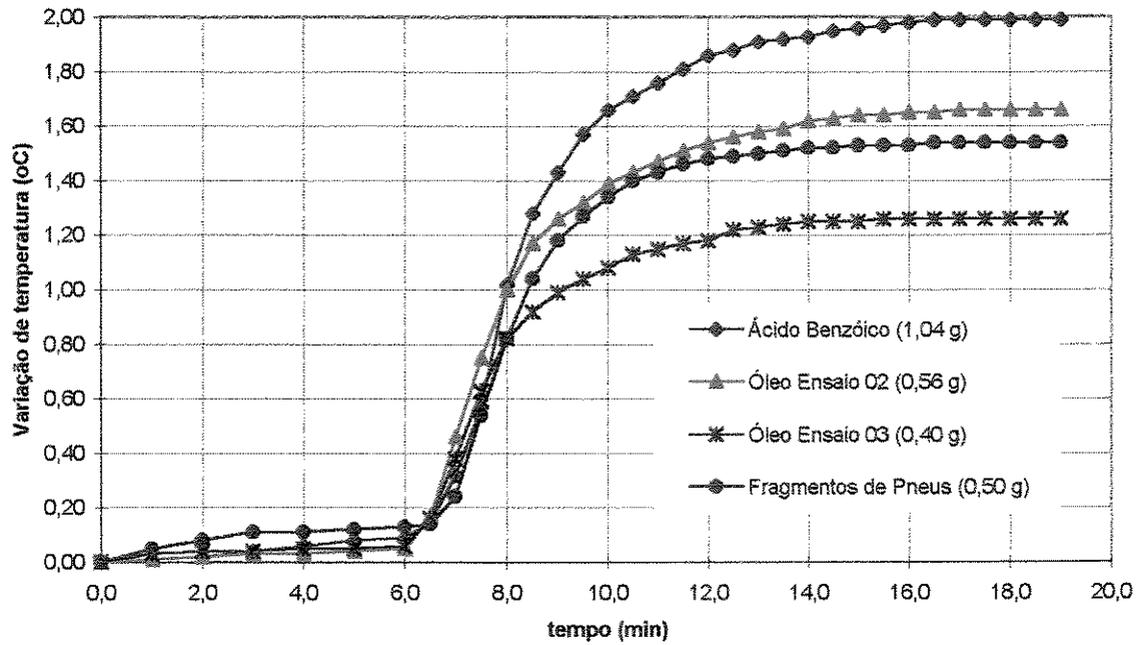


Gráfico 11 - Variações de Temperatura Durante a Análise Calorimétrica

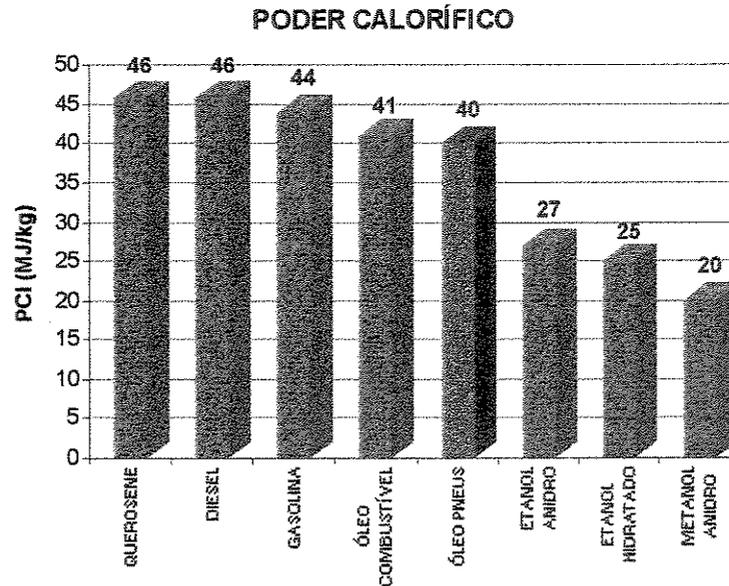


Gráfico 12 - Poder Calorífico do Óleo Obtido comparado a outros combustíveis

5.3.8.2 Composição dos Gases Liberados

As composições médias dos gases em cada um dos ensaios são apresentadas na Tabela 20. As variações podem ser explicadas pelas oscilações naturais do processo uma vez que ocorrem variações na vazão mássica de borracha e de conseqüentemente de temperatura ao longo do experimento. Cabe salientar que os percentuais apresentados, para cada um dos experimentos, nesta tabela tratam-se dos valores médios de todos os cromatogramas a ele referentes.

Percebe-se menores concentrações dos gases com elevado poder calorífico (CO, H₂ e CH₄) em relação ao segundo experimento, o que até certo ponto é esperado uma vez que foi empregado um fator de ar mais elevado nesta execução. No entanto este efeito pode ser resultado também de problemas do sistema de amostragem de gases adotado, uma vez que o processo apresenta oscilações constantes de composição dos gases, o que exige um elevado número de amostras para que se possa garantir a suficiente representatividade da amostra.

Tabela 20 - Composição Média do Gás Efluente nos Ensaios

Composição em Massa no Gás			
	ENSAIO 01	ENSAIO 02	ENSAIO 03
H2	1,78%	2,51%	1,07%
O2	6,66%	6,99%	9,43%
N2	74,95%	75,04%	78,05%
CH4	2,54%	3,37%	1,29%
CO	2,41%	3,00%	1,53%
CO2	11,65%	9,09%	8,63%
Amostras	3	2	5
	100,00%	100,00%	100,00%

Outro ponto observado após a sequência de ensaios, foi a formação de pequenas quantidades de óleo em dois outros pontos da linha da chaminé. Esta ocorrência acabou provocando um pequeno erro nos resultados finais, uma vez que este óleo formado não foi incluído, nem no volume de óleo produzido em cada experimento, e nem amostrado juntamente com os gases do sistema de amostragem, tendo sido, portanto incluído nas perdas de cada um dos experimentos.

5.3.8.3 Análise das Cinzas Coletadas

As cinzas referentes aos ensaios 02 e 03 foram analisadas e apresentaram os resultados da Tabela 21. O valor referente à umidade (percentual em base seca) não será levado em consideração uma vez que as cinzas foram coletadas após mais de 24 horas do término de cada ensaio.

Tabela 21 - Análise Imediata das Cinzas

Ensaio n°	Amostra n°	Umidade Base Seca (%)	Carbono Base seca (%)	Voláteis Base Seca (%)	Cinzas Base Seca (%)
Ensaio 02	01	1,73	73,1	17,0	9,9
Ensaio 02	02	2,18	73,4	17,2	9,4
Ensaio 02		---	73,3	17,1	9,6
Ensaio 03	01	1,73	72,7	15,6	11,7
Ensaio 03	02	1,57	72,5	17,8	9,7
Ensaio 03		---	72,6	16,7	10,7

Tabela 22 - Análise Elementar das Cinzas Coletadas

Elemento	Percentual (%)	
	Ensaio 02	Ensaio 03
C	75,36	81,02
H	0,87	0,83
N	0,36	0,38
Outros (*)	23,41	17,78
Total	100,00	100,00

(*) Obtidos por diferença

5.3.8.4 Análise do Óleo Coletado

O óleo coletado nos ensaios 02 e 03 foi analisado e os resultados são apresentados na Tabela 23 e no Gráfico 14. O Poder Calorífico do óleo coletado junto ao sistema alimentador foi determinado por meio de uma bomba calorimétrica conforme mostra o Gráfico 11. Como resultado obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 25, calculados conforme as normas brasileiras que definem esta metodologia. O óleo coletado nos recipientes se apresentou bastante diluído pela água condensada durante a gaseificação, sendo que esta diluição é apresentada no Gráfico 13. Este efeito prejudicou a sua avaliação uma vez que este produto é bastante solúvel em água. O resultado da análise elementar desta fração é apresentado na Tabela 24.

Tabela 23 - Análise Elementar do Óleo Coletado (Pirólise)

Elemento	Percentual em massa (%)	
	Ensaio 02	Ensaio 03
C	84,89	84,90
H	10,66	10,41
N	0,32	0,25
Outros (*)	4,14	4,44
Total	100,00	100,00

(*) Obtidos por diferença

Tabela 24 - Análise Elementar do Óleo Coletado (Gaseificação) (**)

Elemento	Percentual em massa (%)	
	Ensaio 02	Ensaio 03
C	2,72	1,18
H	11,10	11,10
N	0,01	0,00
Outros (*)	86,17	87,72
Total	100,00	100,00
Diluição em água (%)	96,79	98,61

(*) Obtidos por diferença

(**) Percentuais corrigidos

Tabela 25 - Poder Calorífico do Óleo Obtido (Pirólise)

	ENSAIO 02	ENSAIO 03
PCS (MJ/kg)	42,12	43,13
PCI (MJ/kg)	39,86	40,93

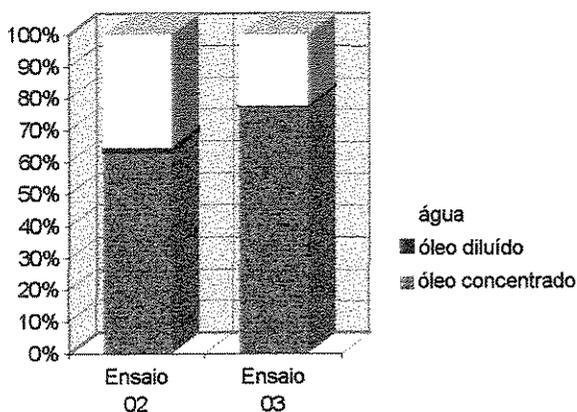


Gráfico 13 - Frações de Óleo Coletadas

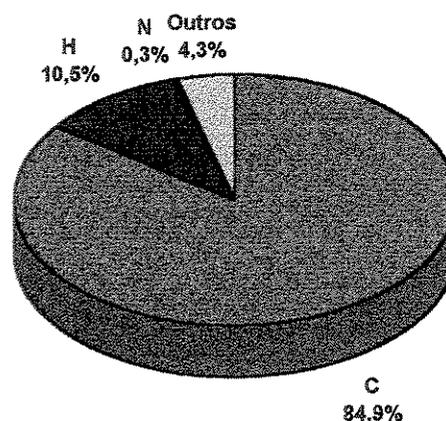


Gráfico 14 - Análise Elementar do Óleo

5.3.9 Balanço de Energia

O balanço energético dos experimentos é o processo que compara a energia fornecida ao sistema àquela produzida pelo mesmo. A energia inserida no processo (apenas durante o processo de gaseificação) é o calor contido na massa de ar de fluidização (Q_{ar}), acrescido do poder calorífico dos fragmentos de pneus (PCI_{pneu}).

Por outro lado a energia produzida e liberada pelo sistema pode se apresentar de diversas formas, entre as quais podemos enumerar: O calor sensível contido nos gases de exaustão (Q_{gases}), o calor decorrente do poder calorífico destes gases ($Q_{utilgas}$), o calor sensível das cinzas acrescido do poder calorífico do carbono nestas contido (Q_{cin}), o calor sensível do óleo e seu poder calorífico (Q_{oleo}), o calor necessário para a vaporização da água contida no óleo (Q_{evap}) para o calor retirado pelo condensador (Q_{cond}) e pelo sistema de resfriamento do alimentador (Q_{refr}). Além destas formas pode-se também incluir as perdas decorrentes do equipamento, da metodologia e das condições do ambiente (Q_{amb}). Este fator será determinado pela diferença entre a energia fornecida e a energia produzida pela operação do sistema.

As expressões que permitem o cálculo deste balanço são as seguintes:

$$Q_{ar} = \phi_{real} \cdot Vol_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (Tar_{saida} - Tar_{entrada})$$

$$Q_d = PCI_{pneu} + Q_{ar}$$

$$Q_{gases} = h_{gas} - \phi_{real} \cdot Vol_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot Tar_{saida}$$

onde,

$$h_{gas} = \frac{m_{gas}}{m_c} \sum_i f m_i \cdot h_i$$

$$Q_{utilgas} = \frac{Vol_{gas}}{m_c} \cdot PCI_{gas}$$

onde,

$$PCI_{gas} = \sum_i f v_i \cdot PCI_i$$

$$Q_{cin} = \frac{m_{cin}}{m_c} \cdot (cC \cdot PCI_{carb} + Cp_{cin} \cdot (T_{cin} - T_{Ref}))$$

onde,

$$PCI_{carb} = 32,8 \text{ MJ/kg} \quad e,$$

$$Cp_{cin} = 0,832 + 0,00167 \cdot T_{cin}$$

$$Q_{oleo} = \frac{m_{oleo}}{m_c} \cdot PCI_{oleo}$$

$$Q_{evap} = \frac{m_{agua}}{m_c} \cdot \Delta H_{evap}$$

$$Q_{cond} = \frac{m_{cond}}{m_c} \cdot Cp_{agua} \cdot (T_{cond_{saida}} - T_{cond_{entr}})$$

$$Q_{resfr} = \frac{m_{resfr}}{m_c} \cdot Cp_{agua} \cdot (T_{resfr_{saida}} - T_{resfr_{entr}})$$

$$\eta = \frac{Q_{utilgas} + Q_{oleo}}{Q_d}$$

Estas expressões tratam-se de variações dos conceitos básicos da termodinâmica, adaptadas ao tipo de aplicação e à forma dos dados disponibilizados pelos experimentos.

Um ponto a ser justificado é a não inclusão do potencial energético dos sólidos (cinzas) no cálculo da eficiência do processo. O potencial energético das cinzas é resultado da presença de carbono não queimado o que, antes de representar uma vantagem, representa sim uma baixa taxa de conversão deste elemento, que poderia ter um melhor aproveitamento se combinado na forma de

hidrocarbonetos nas frações líquidas e gasosas produzidas. Representa portanto a necessidade de um melhor ajuste nos parâmetros operacionais do equipamento.

É importante mencionar que o óleo formado no sistema de coleta teve sua massa corrigida descontando-se a água nele contida para o cálculo da energia por meio do poder calorífico deste sub-produto.

5.3.9.1 Balanço Energético do Ensaio 02

O emprego das expressões anteriormente citadas resulta nos valores mostrados na Figura 41 para o experimento 02.

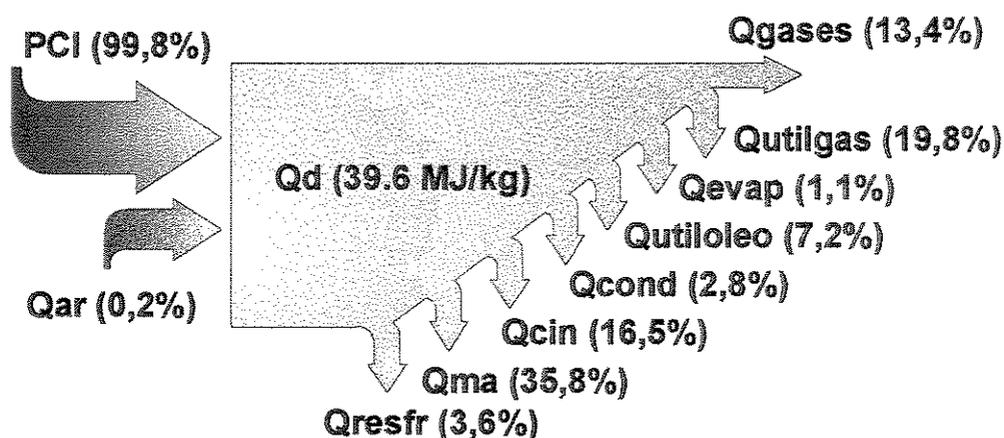


Figura 41 - Balanço Energético do Ensaio 02

Neste experimento obteve-se um rendimento de 19,8% na produção de energéticos (líquidos e gases).

5.3.9.2 Balanço Energético do Ensaio 03

Da mesma maneira, com a utilização das expressões anteriormente citadas obtém-se os valores mostrados na Figura 42 para o experimento 03.

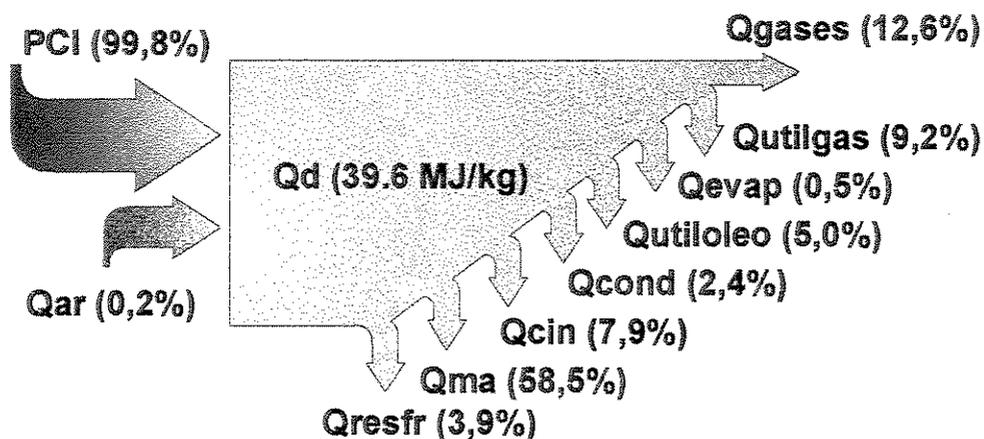


Figura 42 - Balanço Energético do Ensaio 03

O rendimento obtido pelo processo neste experimento foi de 14,1 % na geração de sub-produtos líquidos e gasosos. Este rendimento inferior ao obtido no experimento 02 pode ser creditado ao baixo conteúdo energético dos gases amostrados (alta concentração de CO_2 , O_2 e N_2 e baixa concentração de CH_4 , CO e H_2) e também a uma insuficiente formação de óleo durante este ensaio.

Os motivos deste comportamento podem ser aqueles mencionados anteriormente, entre os quais deve-se salientar o aumento do fator de ar empregado, o que provocou uma queima mais completa minimizando as frações de hidrocarbonetos formadas e aumentando os sub-produtos da queima completa.

5.4 Análise dos Resultados

A proposta deste trabalho é a avaliação do óleo derivado do processamento térmico de pneus obtido como combustível, além da verificação das condições necessárias para a sua obtenção. Neste sentido não foi considerada necessária para esta etapa uma análise mais detalhada da gaseificação com a otimização de seus parâmetros, mas sim a comprovação da possibilidade de obtenção deste sub-produto através deste processo.

O balanço energético dos experimentos levantou a necessidade da minimização das perdas de óleo e de cinzas. Percebeu-se a formação de uma camada de cinzas impregnadas do óleo (com cerca de 5 mm de espessura) envolvendo a superfície interna dos tubos situados entre o reator e o condensador. Esta formação pode reduzir a seção e aumentar a rugosidade das paredes dos tubos, aumentando a perda de carga, e influenciando os resultados de experimentos sucessivos. Recomenda-se portanto a minimização do percurso entre reator e recipiente, evitando-se tramos horizontais onde podem se depositar cinzas e óleo.

Deve-se salientar outros pontos como a necessidade de uma análise mais detalhada da composição dos gases, líquidos e sólidos de maneira a avaliar seu nível de periculosidade, seu potencial energético e de re-inserção em algum processo produtivo. No planejamento energético a avaliação da energia e da exergia envolvida neste tipo de solução. Na economia, pode-se avaliar a relação custo-benefício deste tipo de reciclagem em relação aos métodos tradicionais.

Os resultados de poder calorífico para o óleo obtido, confirmam os valores de literatura. Assim pode-se concluir que, de fato, este sub-produto possui grande potencial de aproveitamento como combustível.

6. CONCLUSÕES

- O poder calorífico inferior obtido no óleo (cerca de 40 MJ/kg) é bastante elevado, o que torna interessante sua utilização como combustível. Comparando-se com as principais biomassas empregadas para este fim, este poder calorífico é cerca de 2,9 vezes maior que o obtido pela casca de arroz e pela serragem, 2,5 vezes o obtido pelo bagaço de cana e 1,8 vezes maior que o poder calorífico da borra de café. Já entre os combustíveis derivados de petróleo tem-se mesma ordem de grandeza que o PCI do querosene (46 MJ/kg), diesel (46 MJ/kg) e gasolina (44 MJ/kg). Como desvantagens de seu uso como combustível temos a presença de compostos carcinogênicos e mutagênicos em sua composição.
- As cinzas obtidas atingiram uma produção de 20% da massa de pneu injetado no sistema, o que torna o processo interessante no aspecto de redução de volume do resíduo (pneu automotivo) e, analisada a composição dessas cinzas, sugere-se um estudo de viabilidade para a sua re-inserção na fabricação do próprio pneu bem como de outros produtos, como por exemplo o PVC.
- Considerando-se a produção de óleo e de gás do processo de gaseificação empregado, observou-se ainda uma baixa eficiência devido à uma conversão de carbono deficitária. Este efeito fica evidente pelo teor de carbono apresentado na análise elementar do fragmento de pneu (84,4%) e o remanescente nas cinzas produzidas (75,36%). A perda para o meio ambiente permaneceu elevada durante os experimentos realizados.
- No ensaio 03, a temperatura do leito foi de 736 °C e, no ensaio 02, foi de 719 °C. Estas temperaturas elevadas são os principais fatores do aumento das perdas para o meio ambiente, uma vez que favoreceram a queima

completa do material, reduzindo a formação das frações gasosas e líquidas de hidrocarbonetos.

- O fator de ar mais adequado para a gaseificação foi o de 0,4, empregado no ensaio 02, no entanto, para a produção exclusiva de gás, deve ser providenciada a re-injeção do óleo no leito de forma a reduzir a fração de líquidos e permitir sua conversão na fração gasosa.
- Para a otimização da produção de óleo recomenda-se empregar a pirólise dos fragmentos de pneus, limitando-se a disponibilidade de ar no sistema a valores próximos de zero, o que favorece o surgimento das reações de degradação e decomposição térmica do material. A gaseificação provocou uma perda da fração líquida na forma de hidrocarbonetos menores (gases) devido à presença de ar suficiente para essas reações químicas.
- Entre o ciclone e o condensador, onde a temperatura de operação esteve situada em torno de 290 °C, percebeu-se a formação de uma camada de óleo e cinzas, o que indica existir neste ponto temperatura suficientemente baixa para a ocorrência da condensação do óleo. Outro efeito observado foi a formação de óleo no tramo de chaminé situado após o último recipiente de coleta de óleo, o que representa maior perda na produção de líquidos.
- O processo mostrou grande dependência das oscilações de alimentação de borracha, uma vez que a vazão mássica requerida pelo sistema era baixa. Este comportamento pode ser percebido pelas oscilações freqüentes de temperatura do leito após a injeção da borracha.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se a substituição do condensador pelo borbulhamento dos gases efluentes em água, o que deve otimizar a coleta do óleo.
- Outra adaptação importante é a eliminação das incrustações de óleo e cinzas entre o sistema de coleta e a saída do reator e a total eliminação dos vazamentos no sistema alimentador, que representam perdas para o sistema.
- A oscilação da taxa de alimentação poderia ser minimizada pela otimização da rosca transportadora ou pela redução dos fragmentos de pneus dentro dos limites do cálculo de elutriação da partícula.
- O tempo de residência dos gases no reator durante os experimentos foi de cerca de 2,5 s. Este parâmetro pode ser otimizado de maneira a permitir maior ou menor tempo para a ocorrência das reações de degradação e decomposição térmica.
- Para a operação como gaseificador sugere-se a re-inserção do óleo no leite para que a fração líquida seja convertida em fração gasosa. Outro fator necessário é a otimização do fator de ar de gaseificação.
- É importante a realização de ensaios de pirólise para que se possa verificar a eficiência dos dois processos comparativamente.
- Um aspecto de grande importância é a análise do nível de periculosidade do emprego destes sub-produtos como combustível ou insumo para outros processos produtivos, bem como seu potencial e demanda energética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ ROY, C.; UNSWORTH, J. In: FERRERO, G.L., MANIATIS, K. et al. (Ed.) *Pyrolysis and Gasification*. London: Elsevier Applied Science, 1989.
- ² FARCASIU, M. Another Use for Old Tires. *Chemtech*, Vol. 23, nº 1, p. 22-24, 1993.
- ³ WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.T.; The Pyrolysis of Scrap Automotive Tires - The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition. *Fuel*, Vol. 69, nº. 12, p. 1474-1482, 1990.
- ⁴ KIM, J.R.; LEE, J.S.; KIM, S.D. Combustion Characteristics of Shredded Waste Tires in a Fluidized Bed. *Energy*. Vol. 19, nº 8, p. 845-854, 1993.
- ⁵ DEMARINI, D.M.; LEMIEUX, P.M.; RYAN, J.V.; BROOKS, L.R.; WILLIAMS, R.W. Mutagenicity and Chemical Analysis of Emissions from the Open Burning of Scrap Rubber Tires. *Environmental Science and Technology*, nº. 28, 1994, p.136-141.
- ⁶ GOODYEAR-AUSTRÁLIA. Tyre Disposal, Home Page: <http://www.goodyear.com.au/environ/disposal.html>.
- ⁷ PEARCE, F. Scrap Tires: a burning issue. *New Scientist*, November, p. 13-14., 1993.
- ⁸ MENDES, A . Entrevista com o Gerente de Atacado DPASCHOAL AUTOMOTIVA - CAMPINAS / SP, 1996.
- ⁹ BEST, G.A .; BROOKES, B.I. Water Pollution Resulting From a Fire at a Tyre Dump. *Environmental Pollution (Series B)*, no. 2, 59-67, 1981.
- ¹⁰ ELDIN, N.N.; PIEKARSKI, J.A . Scrap Tires: Management and Economics. *Journal of Environmental Engineering - ASCE*; 1993, Vol. 119, Iss 6, pp 1217-1232.

-
- ¹¹ DPASCHOAL - GOODYEAR. Informações ao Consumidor. 68 p.
- ¹² WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tires and tyre components. *Fuel*, Vol. 74, nº 9, p.1277-1283, 1995.
- ¹³ COPEBRÁS S. A. Informações Técnicas Sobre Negros de Fumo.
- ¹⁴ MORTON, M. *Rubber Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, EUA, p. 638, 1987.
- ¹⁵ AGNELLI, J. A . M.; WIEBECK, H.; GÜNTHER, W. R.; SCHWARS, L. Reciclagem de Polímeros: Situação Brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Out/Dez, p. 9-18, 1996.
- ¹⁶ MATTHEE, H. Experience in West Germany. In: ROBINSON, W.D. (Ed.). *The Solid Waste Handbook: A Practical Guide.*; John Wiley & Sons, p.743-748, 1986.
- ¹⁷ RIGGLE, D. New Uses for Old Tires. *Biocycle*, Vol. 33, nº 4, p. 40-42, 1992.
- ¹⁸ WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.T.; The Pyrolysis of Scrap Automotive Tires - The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition. *Fuel*, Vol. 69, nº. 12, p. 1474-1482, 1990.
- ¹⁹ DUFEU, J.B.; ROY, C.; AJJI, A .; CHOPLIN, L. PVC Filled with Vacuum Pyrolysis Scrap Tires-Derived Carbon Blacks: An Investigation on Rheological, Mechanical, and Electrical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 46, nº 12, p. 2159-2167, 1992.
- ²⁰ WILLIAMS, P.T.; TAYLOR, D.T. Aromatization of Tyre Pyrolysis Oil to Yield Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Fuel*, Vol. 72, nº 11, p. 1469-1474,1992.
- ²¹ MERCHANT, A .A .; PETRICH, M. A . Pyrolysis of Scrap Tires and Conversion of Chars to Activated Carbon. *AICHE JOURNAL*, Vol. 39, nº 8, p. 1370-1376, 1993.

-
- ²² DARMSTADT, H.; ROY, C.; KALIAGUINE, S. ESCA Characterization of Commercial Carbon-Blacks and of Carbon-Blacks from Vacuum Pyrolysis of Used Tires. *CARBON*. Vol. 32, n° 8, p. 1399-1406, 1995.
- ²³ WILLIAMS, P.T.; BOTTRIL, R.P. Sulfur-Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Tyre Pyrolysis Oil. *FUEL*. Vol. 74, n° 5, p. 736-742, 1995.
- ²⁴ HARRISON, G., ROSS, A .B. Use of Tyre Pyrolysis Oil for Solvent Augmentation in Two-Stage Coal Liquefaction. *Fuel*, Vol. 75, n° 8, pp. 1009-1013, 1996.
- ²⁵ LEE, J.M.; LEE, J.S.; KIM, J.R.; KIM, S.D. Pyrolysis of Waste Tires with Partial Oxidation in a Fluidized Bed Reactor. *ENERGY*. Vol. 20, n° 10, p. 969-976, 1995.
- ²⁶ YANG, J.; TANGUY, P.A .; ROY, C. Numerical-Model for the Vacuum Pyrolysis of Scrap Tires in Batch Reactors. *AICHE JOURNAL*. Vol. 41, n° 6, p.1500-1512, 1995.
- ²⁷ WEY, M.Y.; LIOU, B.H.; WU, S.Y; ZHANG, C.H. The Autothermal Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of Air & Waste Management Association*. Vol. 45, n° 11, p. 855-863, 1995.
- ²⁸ BENALLAL, B.; ROY, C.; PAKDEL, H.; CHABOT, S.; POIRIER M. A . Characterization of Pyrolytic Naphtha from Vacuum Pyrolysis of Used Tyres Comparison with Petroleum Naphtha. n° 11, Vol. 74, pp. 1589-1594, 1995.
- ²⁹ CONESA, J.A .; FONT, R.; MARCILLA, A . Gas from the Pyrolysis of Scrap Tires in a Fluidized Bed Reactor. *Energy and Fuels*. n° 10, pp. 134-140, 1996.
- ³⁰ ARENA, U.; CAMMAROTA, A . Circulating Fluidized Bed gasification of a Tire-Derived Fuel. *ASME*. Vol. 1, p. 433-438, 1997.

-
- ³¹ WU, S.Y.; SU, M.F.; BAEYENS, J. The Fluidized Bed Pyrolysis of Shredded Tyres: the Influence of Carbon Particles, Humidity, and Temperature on the Hydrodynamics. *Powder Technology*. N° 93, pp 283-290, 1997.
- ³² ARENA, U.; CAMMAROTA, A . Circulating Fluidized Bed Gasification of a Tire-Derived Fuel. *Fluidized Bed Combustion*, ASME, Vol. 1, pp. 433-437, 1997.
- ³³ MILLER, C.A .; LEMIEUX, P.M. Evaluation of Tire-Derived Fuel for Use in Nitrogen Oxide Reduction by Reburning. *Journal of the Air and Waste Management Association*. Vol. 48, pp. 729-735, 1998.
- ³⁴ LEVENDIS, Y.A .; ATAL, A . On the Correlation of CO and PAH Emissions from the Combustion of Pulverized Coal and Waste Tires. *Environmental Science and Technology*. Vol. 32, pp. 3767-3777, 1998.
- ³⁵ YATES, J.G. Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes. *Butterworths Monographs in Chemical Engineering*, 1983.
- ³⁶ HOWARD, J.R. Fluidized Bed Technology - Principles and Applications. Adam Hilger, Bristol and New York, 214 p., 1989.
- ³⁷ CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Gás. Ed. Edgard Blücher Ltda, 297 p., 1985.
- ³⁸ COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 3ª Ed., Editora da UNICAMP, 298 p., 1988.