

# Calculation of Tyre Pyrolytic Oil Combustion Products Using the Method of Gibbs Free Energy Minimization

A. R. Gamboa, J. A. de Carvalho Jr and A. M. A. Rocha

**Abstract**— This paper presents a practical and economical method of calculation based on thermodynamic equilibrium, which allows to evaluate quantitatively and qualitatively the emissions of combustion products of alternative fuels in search state, such as tyre pyrolytic oil which can be used in equipment such as compression ignition engine, boilers, furnaces and gas turbine combustion chambers.

**Keywords**— Gibbs free energy, tyres, combustion, chemical equilibrium.

## I. INTRODUÇÃO

MILHÕES de pneus são produzidos e dispostos como resíduo anualmente, sendo esta proporção praticamente invariável [1]. No Brasil em 2015, a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos-ANIP reportou a produção de 68,63 milhões de pneus [2]. A destinação e coleta de pneus inservíveis no Brasil são realizadas pela entidade chamada RECICLANIP, criada pela ANIP em 2007 [3], a qual esta sujeita à legislação imposta no país, pelo Conselho nacional do Meio Ambiente, que define a destinação e eliminação ambientalmente correta dos pneus inservíveis na resolução Nº 416/09 [4].

Existem diversas pesquisas sobre a obtenção de óleo combustível a partir da pirólise de pneus inservíveis [5-9]. Os resultados dessas pesquisas coincidem nas similaridades apresentadas pelo óleo pirolítico de pneus (OPP) e o óleo diesel, com a diferença do maior conteúdo de enxofre no OPP. No entanto, alguns trabalhos apresentam a remoção de 83.75% [8] e 87.8% [10] do enxofre do OPP.

O uso do OPP como combustível alternativo em equipamentos como fornos [11], caldeiras [12] e motores de ignição por compressão [1], [13-17] tem sido estudado, mas por possuir um baixo número de cetano, 20-30 [15], sua aplicação é efetivada como misturas de óleo diesel e óleo pirolítico.

O estudo da combustão do OPP conduz à dificuldade inicial de sua obtenção. No Brasil, a tecnologia de pirólise é uma novidade, em termos de implementação, sendo verificada a existência de apenas uma unidade piloto com uma capacidade de 100 kg/h, localizada na Universidade Estadual de Campinas [18].

A abordagem do estudo da combustão do OPP, a partir de um modelo de equilíbrio químico abrange um estudo preliminar, que permite a determinação dos valores limites máximos e mínimos da emissão de espécies poluentes dentro

dos produtos da combustão.

Existem duas técnicas para determinar a composição em equilíbrio de uma mistura reagindo, a constante de equilíbrio e a minimização da energia livre de Gibbs [19]. A constante de equilíbrio, antes de 1958, era a mais utilizada para abordar problemas de equilíbrio, esta técnica é conhecida como um modelo de equilíbrio estequiométrico, por utilizar reações estequiométricas chamadas de dissociação, as quais são reações independentes, que associam um subconjunto das espécies químicas do sistema, individualizando subsistemas. Por outro lado, o método de minimização de energia livre de Gibbs é chamado também de modelo de equilíbrio não estequiométrico, por prescindir de reações estequiométricas independentes do sistema. Este método foi descrito pela primeira vez por White, Johnson e Dantzig [20-21].

O método da minimização de energia livre de Gibbs baseia-se em um problema de otimização, sendo a função energia livre de Gibbs, a função objetivo que precisa ser minimizada e que está sujeita a restrições de igualdade, definidas pela conservação de massa das espécies elementares [22]. A técnica de otimização empregada em alguns trabalhos é o método de multiplicadores de Lagrange [19] e [22-26].

O conhecimento da composição em equilíbrio químico de um sistema formado pelos produtos da combustão é importante, porque permite calcular as propriedades termodinâmicas do sistema, as quais podem ser aplicadas para muitos problemas em engenharia, como no projeto e análise de equipamentos como turbinas, motores e trocadores de calor. Este trabalho apresenta a descrição e aplicação do método da minimização da energia livre de Gibbs aplicado a processos de combustão à pressão constante, típicos de fornos, motores de ignição por compressão e câmaras de combustão de turbinas a gás, utilizando como combustível OPP. O processo de combustão simulado é idealizado como um processo adiabático, pelo que são consideradas doze espécies químicas nos produtos da combustão, como resultado das altas temperaturas atingidas no interior da câmara de combustão, a qual faz com que espécies majoritárias dissociem-se em espécies minoritárias.

## II DESENVOLVIMENTO DO MODELO

O cálculo das emissões em um processo de combustão empregando modelos de equilíbrio pode ser bastante favorável em relação à sua praticidade e economia. A predição dos

A. R. Gamboa, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Brasil, alexander.r.gamboa@gmail.com  
J. A. de Carvalho Jr, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de

Engenharia de Guaratinguetá, Brasil, joao@feg.unesp.br

A. M. A. Rocha, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP), maurarocha@pq.cnpq.br

Corresponding author: A. R. Gamboa

produtos resultantes da queima de novos combustíveis, os quais podem ser custosos e difíceis de serem obtidos, pode ser estimada a partir do método de minimização de energia livre de Gibbs, fornecendo a tendência de formação e as quantidades máximas e mínimas das espécies químicas estáveis formadas, embora estas possam divergir das medidas reais, pelas condições idealizadas do processo.

Além do OPP, o óleo diesel (OD) é utilizado como combustível, em termos de comparação, com o objetivo de verificar as emissões de poluentes como o CO, CO<sub>2</sub>, NO e SO<sub>2</sub>.

#### A. Fórmula Química do Combustível

O modelo teve por base os dados da composição elementar dos combustíveis considerados, o OPP e o OD. O OPP foi obtido mediante doação da empresa POLIMIX. A composição elementar do OPP e seu poder calorífico (PCS) foram obtidos através de análises, provenientes de [27] de do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). A composição elementar do OD foi obtida da literatura, tendo sido adotados os dados de [11]. Os resultados das caracterizações do OPP e OD são apresentados na Tabela I.

TABELA I  
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR EM BASE MÁSSICA E PODER  
CALORÍFICO SUPERIOR DO OPP E OD

| Elemento    | OPP   | OD    |
|-------------|-------|-------|
| Carbono     | 87,10 | 87,10 |
| Hidrogênio  | 9,65  | 12,6  |
| Oxigênio    | 1,76  | 0,05  |
| Nitrogênio  | 0,60  | 0,05  |
| Enxofre     | 0,89  | 0,20  |
| PCS (MJ/kg) | 42,04 | 46,0  |

Da composição elementar é estimada uma fórmula empírica para a molécula do OPP e OD na forma  $C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}$ , similar à empregada por [21], sendo  $x_j$  o número de mols da espécie química elementar  $j$  (C, H, O, N e S), cujo valor, relativo a um mol de carbono ( $x_C = 1$ ) é calculada pela equação (1).

$$x_j = \frac{\%X_j \cdot PM_C}{\%X_C \cdot PM_j} \quad (1)$$

onde,  $PM$  representa a massa molecular da espécie elementar.

#### B. Equações Empíricas para o Ajuste de Funções Termodinâmicas

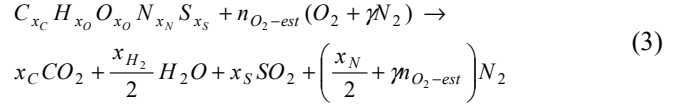
O cálculo das funções termodinâmicas das espécies químicas envolvidas no modelo utilizou os coeficientes ( $c_i$ ) Glenn NASA [28]. A partir destes, uma equação empírica de ajuste de sete termos é empregada para obter o valor do calor específico à pressão constante, no estado padrão ( $\bar{c}_p^o$ ) e na temperatura especificada (T), conforme equação (2), a qual é expressa em forma adimensional ao dividir pela constante universal dos gases (R).

$$\frac{\bar{c}_p^o}{R} = c_1 T^{-2} + c_2 T^{-1} + c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 + c_7 T^4 \quad (2)$$

Posteriormente, a entalpia ( $\bar{h}_T^o$ ), entropia ( $\bar{s}_T^o$ ) e energia livre de Gibbs ( $\bar{g}_T^o$ ) são calculadas da integração da equação (2) relativas à temperatura T.

#### C. Entalpia de Formação

A reação global estequiométrica da combustão completa de uma molécula de combustível com ar como oxidante é apresentada na equação (3).



A quantidade  $\gamma$  representa a relação entre o número de mols de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> presentes em um mol de ar.

Da reação global (3), a quantidade  $n_{O_2-est}$  é calculada pela equação (4).

$$n_{O_2-est} = x_C + \frac{x_H}{4} + x_S - x_{O_2} \quad (4)$$

Uma estimativa do valor da entalpia de formação para o OPP e OD é determinada a partir da definição do poder calorífico superior (PCS) para um combustível com presença de enxofre em sua composição, considerando que todo o enxofre presente é convertido para SO<sub>2</sub> [29]. A equação (5) apresenta a forma de cálculo.

$$(\bar{h}_f^o)_{comb} = x_C \bar{h}_{f,CO_2}^o + \frac{x_H}{2} H_2 \bar{h}_{f,H_2O(l)}^o + x_S \bar{h}_{f,SO_2}^o + PCS \quad (5)$$

As entalpias de formação ( $\bar{h}_f^o$ ) consideradas na equação (5) são calculadas aplicando a equação (2) para uma temperatura de 298,15 K.

#### D. Minimização da Energia Livre de Gibbs dos Produtos da Combustão

O método de minimização da energia livre de Gibbs considera o sistema todo, o qual ao sofrer uma transformação a pressão e temperatura constantes, alcança uma condição de equilíbrio, quando o valor da energia livre de Gibbs do sistema ( $G_{sistema}$ ) atinge até um mínimo. A  $G_{sistema}$  formado por diversas espécies químicas em estado gasoso (g), líquido (l) e sólido (s), é calculada a partir da energia livre de Gibbs molar de formação ( $\bar{g}_f^o$ ), número de mols ( $n_i$ ), atividade ( $a_i$ ) das espécies químicas e a temperatura do sistema (T), segundo a equação (6).

$$G_{sistema} = \sum_{i=1}^N n_i^g [\bar{g}_{f,i}^o + RT \ln(a_i)]_g + \sum_{i=N+1}^L n_i^{l,s} [\bar{g}_{f,i}^o + RT \ln(a_i)]_{l,s} \quad (6)$$

O valor  $\bar{g}_f^o$  para cada espécie química é calculada de (2) e de sua respectiva reação de formação. Para o caso do sistema apresentar componentes em fase condensada, a atividade destas espécies químicas em seu estado padrão é igual à unidade ( $a_{i(l,s)} = 1$ ), enquanto que as espécies químicas com

comportamento de gás ideal, a sua atividade é calculada baseada em sua fração molar ( $n_i/n_t$ ) e a pressão do sistema ( $p$ ), conforme [20] e [30-31]. A equação (6), na forma adimensional e simplificada para produtos da combustão em fase gasosa, é expressa na equação (7).

$$\frac{G_{sistema}}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left[ \frac{\bar{G}_{f,i}^o}{RT} + \ln \left( \frac{n_i p}{n_t p^o} \right) \right]_g \quad (7)$$

Sendo  $n_t$  o número total de mols do sistema.

A equação (7) esta sujeita a restrições de igualdade, definidas pela conservação da massa das espécies elementares que formam as espécies químicas do sistema. A massa das espécies elementares é constante antes e depois de sofrer alguma reação, independentemente de como os elementos químicos são redistribuídos nas espécies químicas [22].

A equação (8) é escrita para a espécie elementar  $j$  (1, 2, ..., K), sendo N o número de espécies químicas presentes nos produtos de combustão,  $b_{ji}$  o número de mols da espécie elementar  $j$  na espécie química  $i$  (1, 2, ..., N),  $b_j$  o número de mols totais do elemento  $j$ . Os subscritos P e R referem-se aos produtos e aos reagentes, respectivamente.

$$\sum_{i=1}^N n_i (b_{ji} n_i)_P - (b_j)_R = 0 \quad (8)$$

Assim, a equação (7) e equação (8) abordam um problema de otimização, sendo utilizado o método de multiplicadores de Lagrange para obter a solução, deste. O método define uma função chamada de Lagrange ( $L$ ), a qual é uma combinação linear das equações (7) e (8), que utiliza coeficientes chamados multiplicadores de Lagrange ( $\lambda_j$ ), os quais estão vinculados a cada espécie elementar. A função de Lagrange é expressa pela equação (9).

$$L(n_i, \lambda_j) = \frac{G_{sistema}}{RT} - \sum_{j=1}^K \lambda_j \left( \sum_{i=1}^N (b_{ji} n_i)_P - (b_j)_R \right) \quad (9)$$

Não obstante  $G_{sistema}$  depender da temperatura e pressão, a transformação experimentada pelos produtos de combustão é levada a pressão e temperatura constantes (temperatura de chama adiabática), pelo que, a função  $L$  depende apenas de  $n_i$  e  $\lambda_j$ , as quais estão mudando até atingir à condição de equilíbrio químico. As equações necessárias para determinar o valor das variáveis  $n_i$  e  $\lambda_j$  são fornecidas da equação. (9), a partir da condição necessária de  $L$  de possuir um extremo [32].

$$\frac{\partial L}{\partial z_i} = 0 \quad (10)$$

Sendo  $z_i$  ( $n_i$  e  $\lambda_j$ ) a variável independente da função  $L$ .

Para  $z_i = n_i$ , a equação (10) é expressa pela equação (10a).

$$\left[ \frac{\bar{G}_{f,i}^o}{RT} + \ln \left( \frac{n_i p}{n_t p^o} \right) \right]_g - \sum_{j=1}^K \lambda_j (b_{ji})_P = 0 \quad (10a)$$

Para o caso de  $z_i = \lambda_j$ , a equação (10a) resulta igual à equação (8). Em modelos de combustão, quando a temperatura dos produtos da combustão é uma incógnita, a primeira lei da termodinâmica é aplicada, e pode ser simplificada considerando

a variação da energia cinética e potencial desprezíveis, conforme equação (11).

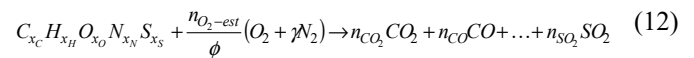
$$\sum_{i=1}^K (\dot{n}_i \bar{h}_T^o)_P - \sum_{i=1}^N (\dot{n}_i \bar{h}_T^o)_R = 0 \quad (11)$$

As equações (8), (10a) e (11) fornecem a quantidade de equações necessárias para determinar todas as incógnitas envolvidas no modelo de combustão adiabático.

### E. Produtos do Processo de Combustão

Segundo Carvalho e Lacava [33], pode-se considerar que todo o teor de enxofre de um combustível se oxida unicamente para  $SO_2$ . Desta forma, neste trabalho foi considerada a presença de apenas  $SO_2$  na combustão do OPP e OD, juntamente com 11 espécies químicas:  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2$  e  $N$ , como foi considerado por [34]. Outros trabalhos de modelos de equilíbrio químico consideraram 10 (sem presença do átomo de nitrogênio, N) [21] e 13 espécies químicas [19], respectivamente. As duas espécies adicionais consideradas por [19] foram o  $N_2O$  e  $NO_2$ , mas no presente modelo de equilíbrio químico essas espécies químicas foram desprezadas, devido às quantidades de  $NO$  serem muito maiores que as anteriores [29].

A reação global de combustão do OPP e OD com as doze espécies químicas presentes nos produtos é representada de forma geral como:



Sendo  $\phi$  a relação de equivalência.

### F. Combustão em Motores de Ignição por Compressão e Câmaras de Turbinas a Gás

Em um motor de ignição por compressão e uma câmara de combustão de uma turbina a gás, o estado termodinâmico do ar que oxida o combustível difere das condições ambientais. O ar ingressa à câmara de combustão após passar por um processo de compressão. A temperatura do ar ao final da compressão é calculada ao assumir um processo de compressão isentrópica, conforme equação (13).

$$\bar{s}_{T_f}^o - \bar{s}_{T_i}^o - R \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) = 0 \quad (13)$$

As relações de pressões e temperaturas da equação (13) para um motor são associadas pela relação de compressão ( $r_c$ ), conforme equação (14).

$$\frac{p_f}{p_i} = r_c \cdot \frac{T_f}{T_i} \quad (14)$$

A temperatura final do ar ( $T_f$ ) é calculada iterativamente, a partir da equação (13). Posteriormente, a temperatura final do é corrigida considerando uma eficiência isoentrópica ( $\eta_{isos}$ ) para o processo de compressão, equação (15).

$$\bar{h}_{T_{f,real}}^o = \frac{(\bar{h}_{T_f}^o - \bar{h}_{T_i}^o)}{\eta_{isos}} + \bar{h}_{T_i}^o \quad (15)$$

Os valores de entalpia ( $\bar{h}_T^o$ ) e entropia ( $\bar{s}_T^o$ ) são calculados da equação (2) para a temperatura especificada.

### III. RESULTADOS

Resultados da simulação do processo de combustão do OPP em um forno, sem ar e combustível pré-aquecido, são apresentados na Fig. 1 e Fig. 2, conjuntamente com os resultados obtidos com OD. Os cálculos foram feitos para uma faixa de razão de equivalência ( $\Phi$ ) entre 0,6 e 1,4, simulando condições de combustão pobre e rica, respectivamente, e assim, prever o comportamento da formação das espécies químicas.

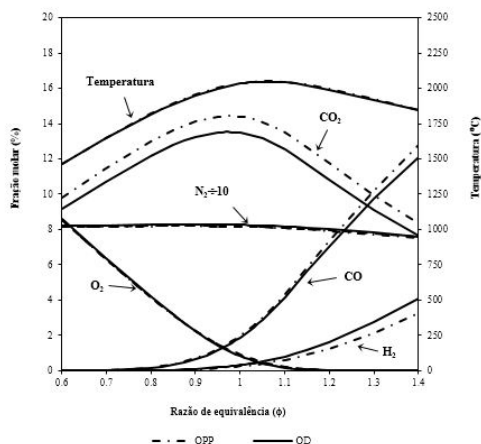


Figura 1. Frações molares em base seca dos produtos da combustão:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{N}_2$ .

Os resultados apresentados na Fig. 1 indicam que a combustão de OD produz uma menor quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  em comparação ao OPP, mas essa diferença é não significativa. A fração molar de  $\text{CO}_2$  calculada para o OPP é aproximadamente 1,2 vezes à calculada para o OD. A máxima concentração de  $\text{CO}_2$  na combustão do OPP e OD foi de 14,42 e 12,02%, respectivamente, para  $\phi=0,98$ .

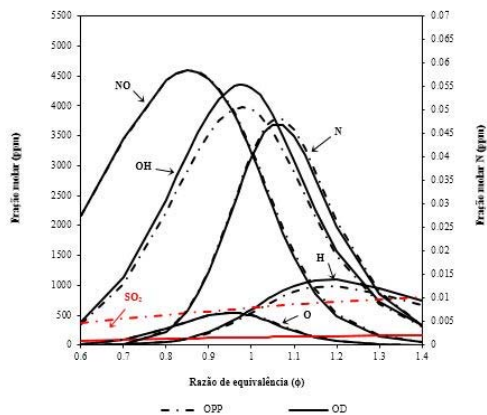


Figura 2. Frações molares em base seca dos produtos da combustão:  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ , e  $\text{N}_2$ .

As frações molares de  $\text{N}_2$  calculadas na combustão adiabática de ambos os combustíveis são apresentadas divididas por 10, pois seu valor é bastante elevado, se

comparado às frações molares das outras espécies químicas. A fração molar de  $\text{N}_2$  experimenta uma ligeira diminuição entre as razões de equivalência de 0,85 e 1,02. Entre estes valores são alcançados os máximos valores de temperatura de chama adiabática, promovendo a dissociação do  $\text{N}_2$  em  $\text{NO}$  e o aumento deste, conforme Fig. 2.

Os valores calculados das frações molares de  $\text{N}$  são pequenos, quando comparados com aqueles calculados para as outras espécies químicas dos produtos da combustão do OPP, e OD, sendo este maior na razão de equivalência igual à temperatura de chama adiabática máxima, ou seja, quando é disponibilizada maior energia. O valor máximo calculado da fração molar do átomo de  $\text{N}$  nos produtos da combustão do OPP e OD foi de 0,048 e 0,047 ppm, respectivamente, para uma razão de equivalência de 0,75. As baixas quantidades do átomo de  $\text{N}$  nos produtos é consequência da forte ligação covalente tripla que possui a molécula de  $\text{N}_2$  [35].

A fração molar de  $\text{SO}_2$ , avaliada na combustão do OPP, é maior que no caso do OD, aproximadamente em 5 (cinco) vezes, conforme Fig 2.

A despeito da maior formação de  $\text{SO}_2$  nos produtos da combustão do OPP, estes não excedem o valor permissível imposto pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), conforme Fig.3.

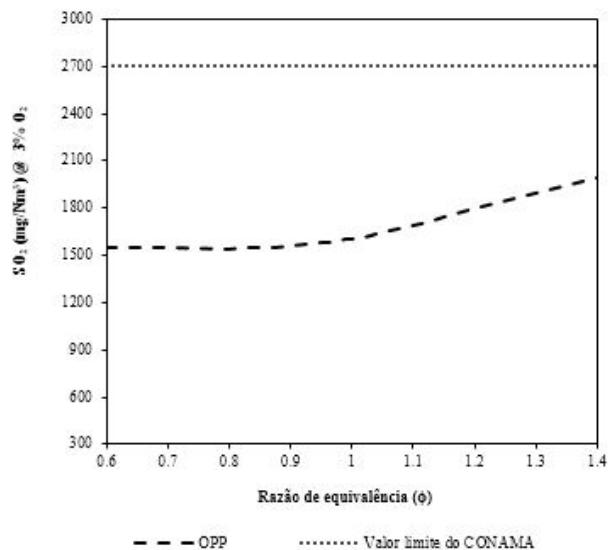


Figura 3. Limite máximo da concentração de  $\text{SO}_2$  nos produtos da combustão, em base seca, corrigido em 3 % de  $\text{O}_2$ , em conformidade com o CONAMA.

Além disso, as concentrações de  $\text{SO}_2$  nos produtos da combustão do OPP podem ser diminuídas ao considerar uma mistura com OD em diferentes proporções volumétricas. Na Fig. 4 são apresentadas as frações molares de  $\text{SO}_2$  nos produtos da combustão de tal mistura (OPP e OD) em função da porcentagem de OD.

Observa-se pela Fig. 4 que as emissões de  $\text{SO}_2$  em condições ricas de combustível,  $\phi=1,2$ , diminuem linearmente de 729 ppm até 153 ppm, correspondentes ao caso de 0% e 100% de OD na mistura. Além, para  $\phi=0,8$  (combustão pobre

em combustível), a tendência de redução da concentração de  $\text{SO}_2$  nos produtos da combustão é levemente menor, em comparação a  $\phi=1,2$ , o qual é manifestado pela pendente de suas curvas.

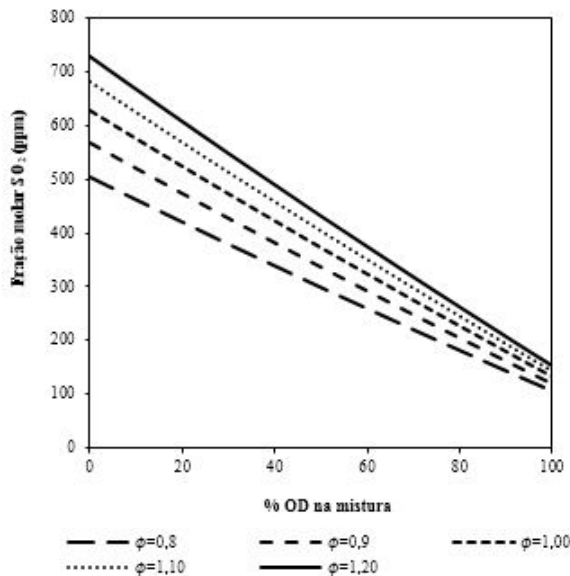


Figura 4. Frações molares em base seca de  $\text{SO}_2$  em função da fração volumétrica de OD na mistura OPP-OD em diferentes razões de equivalência.

Os cálculos das frações molares, em base seca, dos produtos da combustão do OPP, obtidas do modelo de equilíbrio químico utilizando o método da Minimização da Energia livre de Gibbs foram comparados com dados experimentais. Estes foram obtidos de [36], queimando o OPP descrito na Tabela I. O equipamento utilizado por [36] foi uma câmara de combustão vertical, de paredes não isoladas, com um *swirler* axial de pás móveis montado no queimador. Os resultados experimentais e os calculados neste trabalho são apresentados em termos de concentrações de  $\text{CO}_2$  corrigidas ( $\text{CO}_{2,\text{corr}}$ ), as quais representam a soma das frações molares de CO e  $\text{CO}_2$  nos produtos, em função do  $\text{O}_2$  corrigido ( $\text{O}_{2,\text{corr}}$ ), que equivale à fração molar inicial de  $\text{O}_2$  nos produtos da combustão, retirando-se a fração molar de  $\text{O}_2$  adicionada ao CO, para se converter em  $\text{CO}_2$ , conforme Fig. 5.

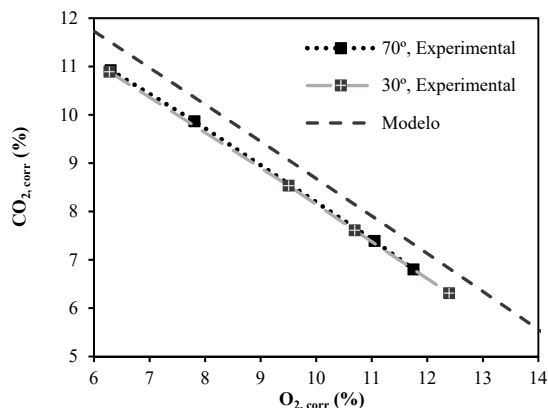


Figura 5. Comparação entre as frações molares de  $\text{CO}_2$  corrigidos, calculadas pelo modelo de equilíbrio químico e as medidas experimentalmente.

Da Fig. 5, é notado uma diferença pouco significativa entre os valores de  $\text{CO}_{2,\text{corr}}$  calculados e os valores medidos experimentalmente para dois ângulos de pá do *swirler*. Essa diferença pode estar associada à dificuldade apresentada na queima do OPP e às grandes perdas de calor nas paredes da câmara de combustão (não isolada) que interrompeu a oxidação completa do CO em  $\text{CO}_2$ , segundo foi reportado por [36]. A fração do carbono não convertida em CO e  $\text{CO}_2$  com ângulos de pá do *swirler* de 70° e 50° foram de 5,71% e 6,29% respectivamente, sendo obtida uma menor quantidade para um ângulo de pá de 70° mostrando uma maior qualidade da combustão para esse ângulo, o qual se aproxima ao processo de combustão idealizado neste trabalho.

Para a simulação do processo de combustão em uma turbina a gás foi selecionado a turbina Motor Sich, modelo TV137 de [37]. Os cálculos foram realizados para valores de relação de equivalência entre 0,2 e 0,32, pois as turbinas a gás usualmente operam com valores de frações molares de  $\text{O}_2$ , em base seca, próximos a 15% [38]. A Fig. 6 apresenta os resultados das frações molares, em base seca, dos produtos da combustão do OPP utilizando a turbina a gás descrita, a qual opera com uma taxa de compressão de 7,5.

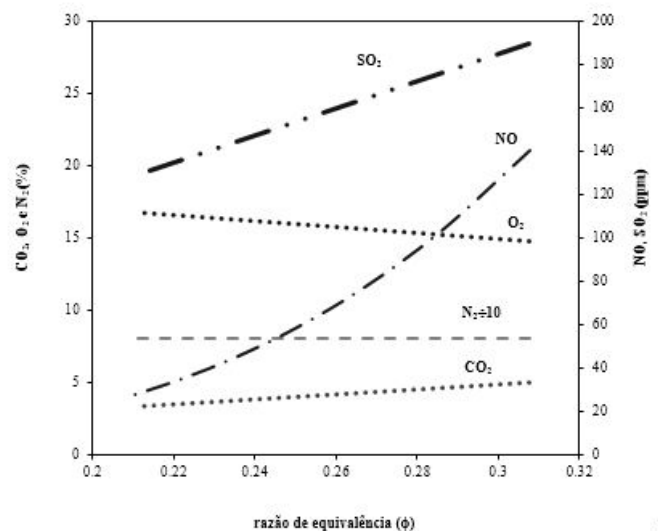


Figura 6. Frações molares em base seca de  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  para uma turbina a gás.

As frações molares de outras espécies químicas não foram apresentadas na Fig. 6, devido a suas quantidades insignificantes em comparação com as mostradas. As frações molares mostradas denotam as baixas emissões de poluentes obtidas em uma turbina a gás em comparação com as calculadas para um forno quando ambas queimam OPP.

Os dados experimentais fornecidos na literatura não foram suficientes para realizar o confronto com os resultados obtidos a partir do modelo de equilíbrio desenvolvido. Mas, estes resultados servem de estudo preliminar para determinar os limites das emissões de poluentes.

## V. CONCLUSÕES

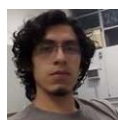
O modelo de equilíbrio químico desenvolvido neste trabalho a partir da composição elementar e poder calorífico do óleo pirolítico de pneus auxiliam para estimar os produtos da combustão e o comportamento das emissões de poluentes com a mudança da quantidade de oxidante no processo de combustão. Os resultados preditos mais próximos aos reais ocorrem quando o número de *swirl* é incrementado, o qual é um indicativo de condições de queima mais próximas às ideais, causada pelo aumento do grau de mistura entre o combustível e o oxidante, indicando uma queima mais completa.

O modelo de equilíbrio químico adiabático apresenta-se como uma ferramenta prática a ser empregada, se tornando bastante atrativa ainda, por poupar recursos e tempo para estimar as emissões de poluentes, a temperatura de chama adiabática e o calor liberado em um processo de combustão desenvolvido em certas condições termodinâmicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Frigo, M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, "Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilization in a Diesel engine", *Fuel*, Vol. 116, pp. 399–408, 2014.
- [2] ANIP. Associação Nacional de Indústria de Pneus, 2016. Disponível em: [www.anip.com.br](http://www.anip.com.br)
- [3] RECICLANIP, 2016. Disponível em: [www.reciclanip.org.br](http://www.reciclanip.org.br)
- [4] CONAMA. Resolução N° 416/09. Disponível em: [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)
- [5] B. Acevedo, C. Barriocanal, "Fuel-oils from co-pyrolysis of scrap tyres with coal and a bituminous waste. Influence of oven configuration". *Fuel*, Vol. 125, pp. 155–163, 2014.
- [6] C. Ilkiliç, H. Aydin, "Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine", *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, n. 5, pp. 1129–1135, 2011.
- [7] M. Banar, V. Akyildiz, A. Ozkan, Z. Çokaygil, O. Onay, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)", *Energy Conversion and Management*, Vol. 62, pp. 22–30, 2012.
- [8] H. Aydin, C. Ilkiliç, "Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods", *Fuel*, Vol. 102, pp. 605–612, 2012.
- [9] C. F. S. Rombaldo, "Síntese de Carvão Ativado e Óleo Combustível a Partir da Borracha de Pneu Usado", *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas*, 95f, 2008.
- [10] N. Jantaraksa, P. Prasassarakich, P. Reubroycharoen, N. Hinchiranan, "Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrosulfurization of waste tire pyrolysis oil", *Energy Conversion and Management*, Vol. 95, pp. 424–434, 2015.
- [11] P. T. Williams, R. P. Bottrill, A. M. Cunliffe, "Combustion of Tyre Pyrolysis Oil", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 76, v. 4, pp. 291–301, 1998.
- [12] R. Contreras, J. Martinez, O. Armas, R. Murillo, T. Garcia, "Study of a residential boiler under start-transient conditions using a tire pyrolysis liquid (TPL)/diesel fuel blend", *Fuel*, Vol. 158, pp. 744–752, 2015.
- [13] S. Murugan, C. Ramaswamy, G. Nagarajan, "The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines". *Waste Management*, Vol. 28, n. 12, pp. 2743–2749, 2008.
- [14] S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan, "Assesment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines", *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 67–74, 2009.
- [15] A. Sharma, S. Murugan, "Investigation on the behaviour of a DI diesel engine fueled with Jatrophia Methyl Ester (JME) and Tyre Pyrolysis Oil (TPO) blends", *Fuel*, Vol. 108, pp. 699–708, 2013.
- [16] J. Martinez, J. Fernandez, J. Valdepeñas, R. Murillo, T. Garcia, "Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend", *Fuel*, Vol. 115, pp. 490–499, 2014.
- [17] O. Dogan, Ç. Bahattin, B. Ozdalyan, "The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions", *Fuel*, Vol. 95, pp. 340–346, 2012.

- [18] AMBIENTE BRASIL. "A tecnologia de Pirólise no contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma visão perspectiva", *Artigos de energia*, Brasil, 2015.
- [19] M. Rashidi, "Calculation of equilibrium composition in combustion products", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, n. 3–4, pp. 103–109, 1998.
- [20] R. Balzhiser, M. Samuels, J. Eliassen, "Chemical Engineering Thermodynamics: the study of energy, entropy and equilibrium", Englewood Cliffs, New Jersey, *Prentice – Hall*, 696p, 1972.
- [21] H. Kayadelen, Y. Ust, "Prediction of equilibrium products and thermodynamic properties in H<sub>2</sub>O injected combustion for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub> type fuels", *Fuel*, Vol. 113, pp. 389–401, 2013.
- [22] F. Zelesnik, S. Gordon, "Calculation of complex chemical equilibria", *National Aeronautics and Space Administration*, 84 p., 1967.
- [23] S. Shabbar, I. Janajreh, "Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method". *Energy Conversion and Management*, Vol. 65, pp. 755–763, 2013.
- [24] A. Mendiburu, J. Carvalho, R. Zanzi, C. Coronado, J. Silveira, "Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models", *Energy*, Vol. 71, pp. 624–637, 2014.
- [25] S. Jarungthamachote, A. Dutta, "Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers", *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, n. 6, pp. 1345–1356, 2008.
- [26] S. Gordon, B. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications", *National Aeronautics and Space Administration*, 58p., 1994.
- [27] J. R. Coronado, Projeto CNPq proc. Número 442050/2014-3, "Estudo da Atomização e Caracterização de Injetores Utilizando Óleo Pirolítico de Pneus usados e em Misturas com Diesel Convencional e/ou Biodiesel de Óleo de Soja", Itajubá, MG, Brasil, 2015–2017.
- [28] B. McBride, M. Zehe, S. Gordon, "NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species". *National Aeronautics and Space Administration*, 2002.
- [29] J. Carvalho, M. MCQuay, "Princípios de Combustão Aplicada". Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 178p., 2004.
- [30] B. Ott, B. Goates, "Chemical thermodynamics: Principles and Applications". *Academic Press*, 664p., 2000.
- [31] A. Néron, G. Lantagne, B. Marcos, "Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy". *Chemical Engineering Science*, Vol. 82, pp. 260–271, 2012.
- [32] S. Rao, "Engineering Optimization: Theory and Practice", 3 ed. New York: John Wiley and Sons, 875p., 1996.
- [33] J. Carvalho, P. Lacava, "Emissões em processos de combustão". São Paulo: Editora UNESP, 135p., 2003.
- [34] C. Rakopoulos, D. Hountalas, E. Tzanos, G. Taklis, "A Fast Algorithm for Calculating the Composition of Diesel Combustion Products Using 11 Species Chemical Equilibrium Scheme". *Advances in Engineering Software*, Vol. 19, pp. 109–119, 1994.
- [35] S. Turns, "Introdução à Combustão: Conceitos e aplicações". 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 404p., 2013.
- [36] A. R. Gamboa, "Estudo da combustão do óleo pirolítico de pneus", *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista*, 166f, 2016.
- [37] Gas Turbine World-GTW Handbook, Vol. 29, 2012.
- [38] E. C. Baukal, R. E. Schwartz, "The John Zink Combustion Handbook", *CRC Press*, 689p., 2001.



**Alexander A. Rodriguez Gamboa** é formado na "Universidad Nacional de Trujillo", Perú. Possui Mestrado em Engenharia Mecânica (Área de Energia) na Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá. Esta cursando Doutorado em Engenharia Mecânica na Universidade Estadual Paulista. Tem experiência na área de Combustão de combustíveis líquidos não convencionais como o óleo pirolítico de pneus.



**João Andrade de Carvalho Jr** possui graduação Engenharia de Infra Estrutura Aeronáutica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), mestrado em Aerospace Engineering-Georgia Institute of Technology e doutorado em Aerospace Engineering-Georgia Institute of Technology. Atualmente é professor Titular da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Tem experiência na Área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Fenômenos de Transporte e Engenharia Térmica, atuando principalmente no tema de Combustão: Energia e Meio Ambiente.



**Ana Maura Araujo Rocha** possui graduação em Engenharia Industrial Química pela Escola de Engenharia de Lorena/USP, mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais pelo INPE, doutorado em Engenharia Mecânica/Transmissão e Conversão de Energia/Combustão pela UNESP, pós-doutorado em Engenharia Mecânica na área de tecnologias inovadoras para redução de emissões de poluentes, "flameless combustion", no IST/UTL/Lisboa, Portugal e pós-doutorado na área de valorização energética do glicerol, subproduto do biodiesel, no LACG/LCP/INPE. Tem se especializado nas tecnologias: combustão pulsante, combustão "oxy-fuel" e na utilização e valorização de combustíveis alternativos para geração de energia.